

03,13

Исследование межслоевой поверхности пленок $p\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ топологических термоэлектриков методами сканирующей туннельной спектроскопии и микроскопии

© Л.Н. Лукьянова, И.В. Макаренко, О.А. Усов, В.А. Данилов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: lidia.lukyanova@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 11 апреля 2024 г.

В окончательной редакции 12 мая 2024 г.

Принята к публикации 17 июня 2024 г.

В слоистых пленках топологических изоляторов $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ и $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$, осажденных дискретным испарением, исследована морфология межслоевой поверхности Ван-дер-Ваальса (0001) методом сканирующей туннельной микроскопии. Проведена систематизация примесных и собственных дефектов, возникающих в процессе формирования пленок. Установлено, что в пленке твердого раствора $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ с низкой теплопроводностью возрастает плотность вакансий теллура V_{Te} и искажений по высоте в распределении атомов Te(1) на поверхности (0001) по сравнению с $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$. Методом сканирующей туннельной спектроскопии определены локальные параметры поверхностных электронных состояний фермионов Дирака. Показано, что в пленке $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ с высокой термоэлектрической эффективностью точка Дирака E_D смещается к потолку валентной зоны. Несмотря на то, что в объеме исследованные пленки имеют проводимость p -типа, на поверхности пленок находятся электроны, поскольку уровень Ферми E_F располагается выше точки Дирака E_D . Флуктуации энергии точки Дирака $\Delta E_D / \langle E_D \rangle$, края валентной зоны $\Delta E_V / \langle E_V \rangle$ и энергии уровней поверхностных дефектов E_P в пленках $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ ниже, чем в $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ вследствие изменения плотности состояний на поверхности (0001). Ширина запрещенной зоны E_g в исследованных пленках возрастает по сравнению с оптическими данными вследствие инверсии краев валентной зоны и зоны проводимости в топологических изоляторах.

Ключевые слова: халькогениды висмута и сурьмы, слоистые пленки, поверхностные дефекты, поверхностная концентрация фермионов, топологический изолятор.

DOI: 10.61011/FTT.2024.08.58595.86

1. Введение

Высокоэффективные термоэлектрические материалы на основе халькогенидов висмута и сурьмы [1], кроме того являются сильными трехмерными топологическими изоляторами (3D ТИ) с аномальными свойствами поверхностных состояний фермионов Дирака [2–5]. Появление топологических поверхностных состояний связано с инверсией электронных зон и определяется сильным спин-орбитальным взаимодействием [2,3]. Объемная часть термоэлектрика приобретает свойства изолятора, в то время как поверхностные электроны приобретают специфические металлические свойства, за счет жесткой связи между спином и импульсом [4,5].

Однако в топологических термоэлектриках существует остаточная объемная проводимость, связанная с объемными дефектами [6,7]. Варьирование состава термоэлектрика позволяет частично уменьшить объемную проводимость за счет компенсации вкладов акцепторных и донорных собственных дефектов [8,9].

Для исследования и систематизации примесных и собственных дефектов применяются методы сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) и сканирующей туннельной спектроскопии (СТС) [10–12]. Эти методы

дают возможность получить информацию о локальных параметрах поверхностных электронных состояний фермионов Дирака из анализа изображений морфологии и спектров дифференциальной туннельной проводимости dI_t/dU .

Спектры dI_t/dU , пропорциональные электронной плотности состояний [13], позволяют определить энергию точки Дирака E_D и ее флуктуации относительно среднего значения ΔE_D , положение краев валентной зоны E_V и зоны проводимости E_C , положение уровня Ферми E_F , ширину запрещенной зоны E_g , энергию уровней дефектов E_P и поверхностную концентрацию фермионов n_s . Настоящая работа посвящена исследованию морфологии и спектров dI_t/dU в слоистых пленках $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ и твердого раствора $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$, имеющего высокую термоэлектрическую эффективность [14].

2. Морфология

Исследуемые пленки $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ и $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ со структурой тетрадимита состоят из анизотропных квинтетов ($-\text{Te}(1)-\text{Bi}-\text{Te}(2)-\text{Bi}-\text{Te}(1)-$), в которых атомы Sb замещают атомы Bi. Различие между сильными

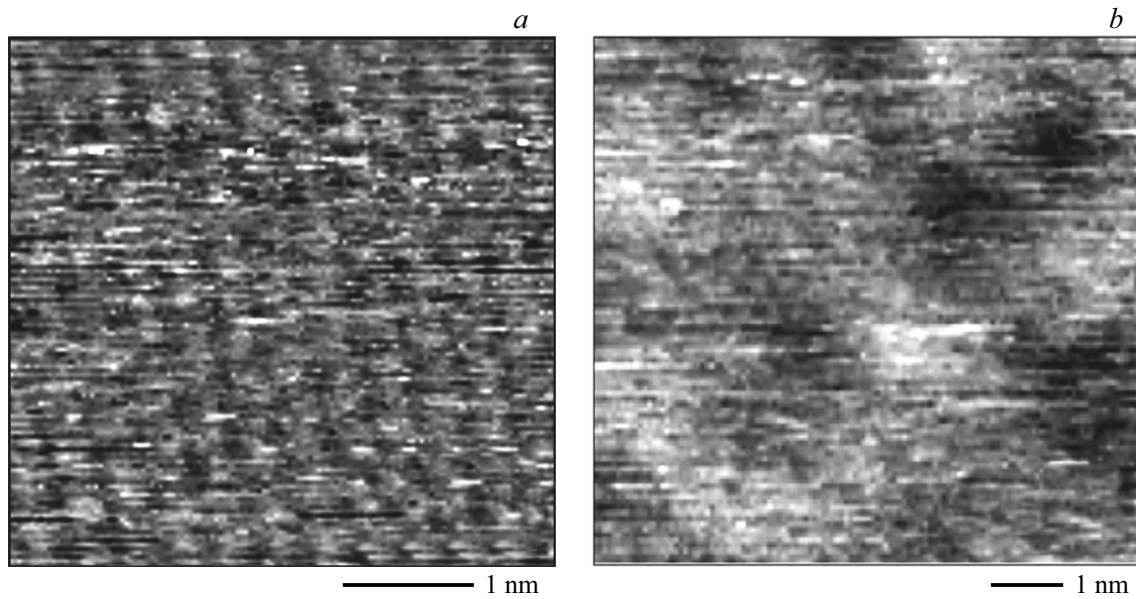


Рис. 1. Морфология поверхности (0001) в (а) $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ и (б) $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$. Измерения проводили (а) при туннельном токе $I_t = 0.2$ нА и напряжении $U = 800$ мВ, (б) $I_t = 0.3$ нА и $U = 250$ мВ.

ковалентными химическими связями с небольшим добавлением ионной связи между слоями в квинтетах и слабыми силами ван дер Ваальса, действующими между квинтетами, определяет легкое расслоение кристаллов по границам $\text{Te}(1)\text{--Te}(1)$ вдоль плоскостей спайности (0001). В рассматриваемых материалах минимальную величину свободной энергии имеет межслоевая поверхность (0001), перпендикулярная кристаллографической оси c . В этом случае зародыши халькогенидов висмута и сурьмы в основном располагаются вдоль оси c перпендикулярно плоскости подложки [15].

Пленки $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ и твердого раствора $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ для СТМ/СТС исследований были получены методом дискретного испарения в изотермической камере, которая обеспечивает вакуум $1 \cdot 10^{-6}$ Торр и однородное распределение температуры вдоль плоскости подложки, в качестве которой использовали полиимидные ленты толщиной до $20 \mu\text{m}$ [14]. Исходный термоэлектрический материал в виде порошка с размерами зерен около $10 \mu\text{m}$ подавался в нагретый до $800\text{--}850^\circ\text{C}$ кварцевый тигель, где он практически мгновенно испарялся и осаждался на подложку, нагретую до 250°C . При формировании пленок $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ и $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ использовался избыточный теллур для поддержания стехиометрического состава, так как Te является легко летучим компонентом. Толщины t полученных пленок варьировались в пределах от 0.5 до $3 \mu\text{m}$. Исследования в настоящей работе были выполнены на пленках при $t \approx 2 \mu\text{m}$.

Морфология поверхности (0001) пленок $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ и твердого раствора $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ была исследована методом СТМ при давлении $1.5 \cdot 10^{-7}$ Па с разрешением 0.05 \AA при комнатной температуре, постоянном токе и с включенной обратной связью (рис. 1). Исследуемые

пленки имели субмикронную толщину. Для очистки поверхности в высоковакуумной камере верхний слой пленки отслаивали липкой лентой с помощью двух взаимно-перпендикулярных направляющих.

Морфология поверхности (0001) в материалах на основе Bi_2Te_3 представляет собой гексагональную плотноупакованную кристаллическую структуру в последовательности слоев abc , которая определяет периодический сдвиг каждого слоя в квинтете ($-\text{Te}(1)\text{--Bi--Te}(2)\text{--Bi--Te}(1)\text{--}$) по отношению к последующему [3,16].

Примесные и собственные дефекты в пленках $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ приводят к искажениям электронных состояний при флуктуациях кулоновского потенциала [16] и влияют на интенсивность изображений морфологии поверхности на рис. 1. Искажения электронных состояний в [17,18] объясняются взаимодействием между слоями в квинтетах, в результате которого происходит смещение положений атомов в слоях и искривление межслоевой поверхности ван дер Ваальса.

Из анализа гистограмм рельефа поверхности (0001), построенным с помощью изображений морфологии для пленок $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ и $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ (рис. 1), были определены средние H_M и среднеквадратичные H_S отклонения искажений по высоте в распределении атомов $\text{Te}(1)$ на поверхности. В пленках $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ средние величины $\langle H_M \rangle = 0.068$ нм и $\langle H_S \rangle = 0.033$ нм были рассчитаны по изображениям морфологии поверхности (0001). В пленках $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ величины $\langle H_M \rangle$ и $\langle H_S \rangle$ возрастают до 0.077 нм и 0.060 нм, что соответствует росту $\langle H_M \rangle$ на 13%, а $\langle H_S \rangle$ на 84% по сравнению с пленками $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$. Увеличение $\langle H_M \rangle$ и $\langle H_S \rangle$ в пленках твердого раствора $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ определяется образованием структурных

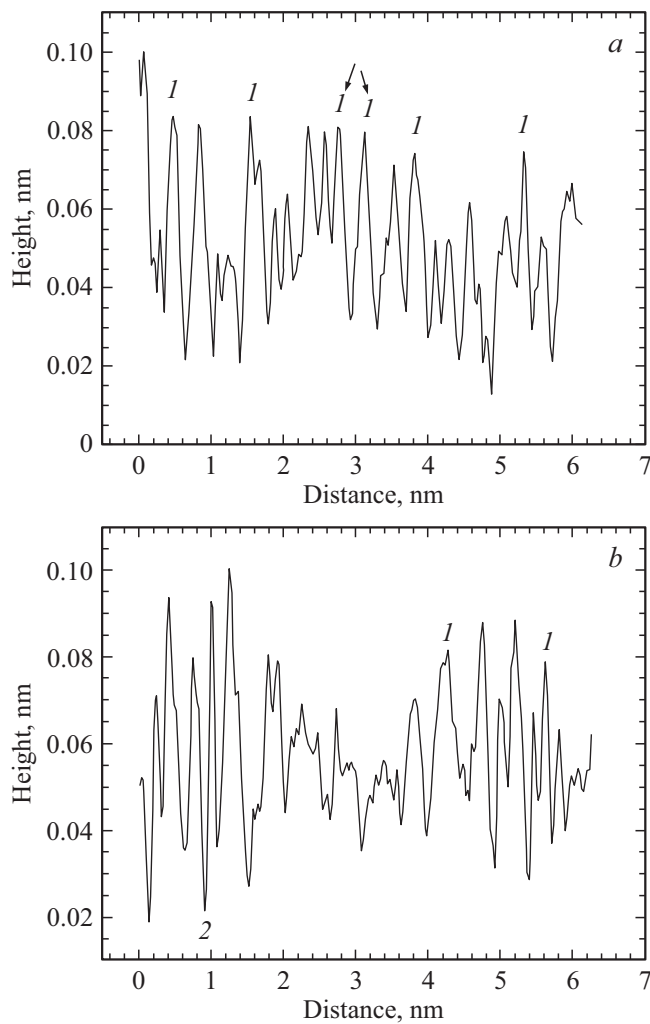


Рис. 2. Локальные профили поверхности (0001) в пленках ТИ $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ на различных участках изображений морфологии поверхности. 1 — антиструктурные дефекты Bi_{Te} , стрелками показаны близкорасположенные дефекты Bi_{Te} , 2 — вакансии Те (V_{Te}).

дефектов и искажениями поверхностных электронных состояний вследствие замещений атомов $\text{Sb} \rightarrow \text{Bi}$ [19,20].

На профилях (рис. 2, 3), полученных из морфологии поверхности (0001) (рис. 1), возникает длинноволновая модуляция, которая определяется локальными искажениями плотности поверхностных электронных состояний. Более четко выраженная длинноволновая модуляция наблюдается в пленках $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ с замещениями атомов $\text{Sb} \rightarrow \text{Bi}$. На морфологии поверхности в пленках твердого раствора $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ наблюдались флуктуации интенсивности в виде темных и светлых пятен (рис. 1), а величины H_M и H_S возросли по сравнению с пленками $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$.

Поверхностные дефекты в исследуемых пленках p -типа наблюдаются в виде изменений в распределении высот между соседними атомами на профилях поверхности (рис. 2, 3) и определяют рельеф поверхности

(0001). В пленках $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ и $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ наиболее вероятно образование акцепторных антиструктурных дефектов висмута Bi_{Te} , заряженных вакансий теллура V_{Te} и нейтральных примесных дефектов замещения $\text{Sb} \rightarrow \text{Bi}$ в пленках твердого раствора $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$.

В соответствии с разностью диаметров атомов Bi , Sb и Te антиструктурные дефекты Bi_{Te} наблюдаются на профилях в виде выступов ~ 0.04 nm, нейтральные примесные дефекты замещения в виде провалов $\sim 0.05\text{--}0.06$ nm, глубина провалов вакансий достигает $0.08\text{--}0.09$ nm [21,22]. Для идентификации дефектов были проанализированы по 8 профилей для каждой из пленок $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ и $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$. Данные о поверхностных точечных дефектах в исследованных пленках были близки к расчетным значениям, полученным в работе [21]. Кроме отмеченных на профилях поверхности дефектов провалы и выступы на рис. 2 и 3 могут относиться к

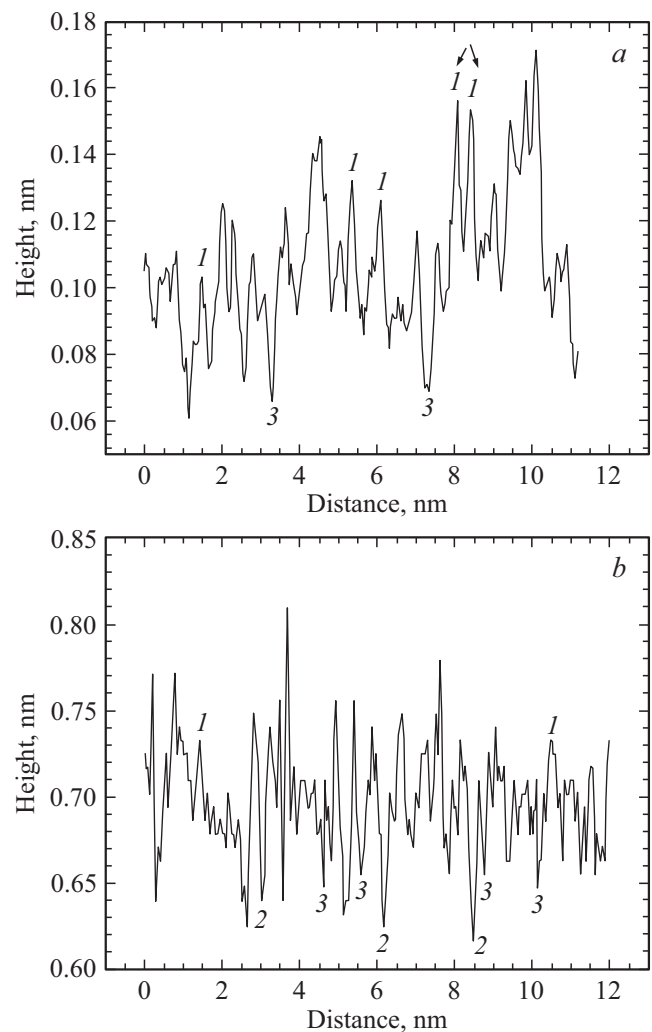


Рис. 3. Локальные профили поверхности (0001) в пленках ТИ $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ на различных участках изображений морфологии поверхности (a, b). 1 — антиструктурные дефекты Bi_{Te} , на рис. 1, a показаны близкорасположенные дефекты Bi_{Te} , 2 — вакансии Те (V_{Te}), 3 — примесные дефекты замещения $\text{Sb} \rightarrow \text{Bi}$.

дефектам, расположенным в глубоких слоях квинтета ($-\text{Te}(1)-\text{Bi}-\text{Te}(2)-\text{Bi}-\text{Te}(1)-$).

Акцепторные антиструктурные дефекты Bi_{Te} и вакансии теллура V_{Te} были обнаружены как в пленках $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$, так и в $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$. Однако в твердом растворе плотность вакансий V_{Te} была выше (рис. 2, 3), что является одной из причин увеличения H_M и H_S . Преимущественное влияние вакансий теллура V_{Te} на искажения поверхностных электронных состояний за счет наибольшей глубины провалов на профилях поверхности (0001) и большей энергии образования является наиболее вероятным по сравнению с нейтральными дефектами замещения $\text{Sb} \rightarrow \text{Bi}$. Антиструктурные дефекты Bi_{Te} с меньшей энергией образования, чем вакансии V_{Te} , слабее влияют на величины $\langle H_M \rangle$ и $\langle H_S \rangle$.

Кроме того, на некоторых из рассмотренных профилей были обнаружены близкорасположенные пары антиструктурных дефектов Bi_{Te} , которые сильнее влияют на термоэлектрические свойства, чем одиночные дефекты Bi_{Te} [23]. Большая плотность дефектов в пленках твердого раствора $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ приводит к значительному снижению теплопроводности для области температур ниже температуры Дебая ($T_D = 145 \text{ K}$), но при этом снижается электропроводность. Оптимизация технологии формирования пленок влияет на образование дефектов и позволяет компенсировать снижение электропроводности, что обеспечивает повышение термоэлектрической эффективности до $Z_{\text{max}} = 4.35 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ при $T = 240 \text{ K}$ в пленках $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ [14].

3. Спектры СТС

Исследования спектров СТС с помощью измерений дифференциальной туннельной проводимости dI_t/dU от напряжения U на произвольных участках поверхности (0001) пленок $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ и $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ проводились с отключенной обратной связью, с частотой 7 kHz и напряжением модуляции 5–10 mV при фиксированной высоте вольфрамового зонда над поверхностью и разрешением 1.5 mV [24].

Из анализа нормированных спектров dI_t/dU от U (рис. 4) были определены положение точки Дирака относительно уровня Ферми, флуктуации энергии точки Дирака, края валентной зоны E_V и зоны проводимости E_C , и ширина запрещенной зоны E_g .

Вид зависимостей dI_t/dU от U , особенно в пленках $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ (рис. 4, b), можно объяснить флуктуациями плотности состояний вследствие высокой плотности дефектов, особенно вакансий V_{Te} (рис. 1, b; 3, b). Как показано на рис. 4, в исследуемых пленках точка Дирака E_D находится в валентной зоне [11,25] и энергия E_D имеет флуктуации ΔE_D , которые определяют отношение среднего значения $\Delta E_D / \langle E_D \rangle$. В пленках $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ флуктуации $\Delta E_D / \langle E_D \rangle$ изменялись от 2 до 16% на различных фрагментах поверхности. В пленках $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ интервал флуктуаций E_D составлял 10–18%.

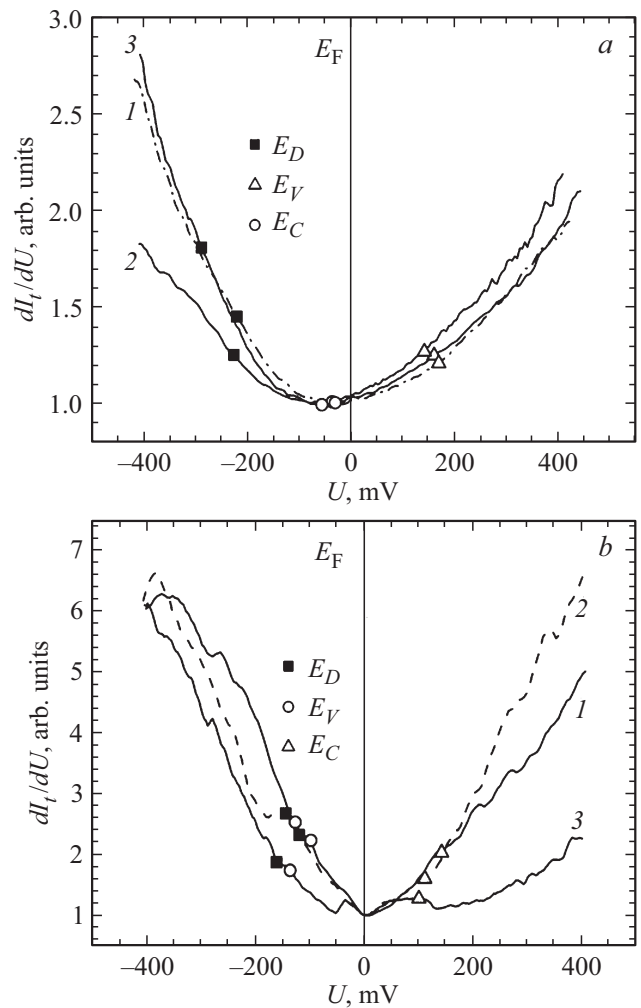


Рис. 4. Дифференциальная туннельная проводимость dI_t/dU в зависимости от напряжения U в пленках (a) $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ и (b) $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ на различных фрагментах поверхности пленок 1–3.

(a) $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$, энергия точки Дирака E_D , meV: 1 — (–220), 2 — (–226), 3 — (–288), энергия края валентной зоны E_V , meV: 1 — (–31), 2 — (–36), 3 — (–56), энергия края зоны проводимости E_C : 1 — 169, 2 — 161, 3 — 142.

(b) $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ E_D : 1 — (–118), 2 — (–143), 3 — (–160); энергия края валентной зоны E_V , meV: 1 — (–97), 2 — (–126), 3 — (–135), энергия края зоны проводимости E_C , meV: 1 — 143, 2 — 112, 3 — 101.

Положение краев валентной зоны E_V и зоны проводимости E_C в пленках определяли методом нормализованной дифференциальной проводимости из точек перегиба зависимости $(dI_t/dU)/(|I_t(U)|)$ [26]. При определении краев зон E_V и E_C точка $I = 0$, $U = 0$ была исключена. Для более точного определения положения E_V и E_C дополнительно рассчитывали d^2I_t/dU^2 [10]. Кроме флуктуаций ΔE_D для исследуемых пленок также характерны флуктуации энергии E_V и E_C . На различных фрагментах поверхности пленок $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ (рис. 4) средние значения $\Delta E_V / \langle E_V \rangle$ и $\Delta E_C / \langle E_C \rangle$ были близкими и из-

менялись от 5 до 20%. Ширина запрещенной зоны E_g с учетом флуктуаций величин E_V и E_C отличается не более, чем на 1% по сравнению со средним значением (рис. 4) как для пленок $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ ($\langle E_g \rangle = 238 \text{ meV}$), так и $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ ($\langle E_g \rangle = 198 \text{ meV}$). Величины E_g в пленках, полученные методом СТС, вследствие инверсии зон в ТИ [3–5] выше по сравнению с оптическими данными, согласно которым в $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ $E_g = 200 \text{ meV}$ [6,23], а в $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ $E_g = 150 \text{ meV}$ [24,27]. При исследовании спектров оптического поглощения в пленках измеряется эффективная ширина запрещенной зоны E_g , которой соответствует усредненное расстояние между краями зон E_V и E_C . Это расстояние меньше максимального между краями E_V и E_C в ТИ за счет инверсии зон.

Обнаруженные флуктуации энергий E_D , E_V и E_C в пленках $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ и $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ определяются флуктуациями плотности состояний на поверхности ТИ и согласуются с изменениями H_M и H_S , которые характеризуют искажения высот в распределении атомов $\text{Te}(1)$ на поверхности (0001).

В материалах p -типа энергию точки Дирака E_D определяли как точку пересечения линии, соответствующей экстраполяции участка линейной дисперсии фермионов (dI_t/dU) с координатой энергетической зависимости (U) [11,25]. Такой метод определения положения точки Дирака E_D обусловлен тем, что при инверсии краев зон край валентной зоны искажается существенно больше за счет заполнения электронами, чем край зоны проводимости.

Точка Дирака в пленках $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ находится в валентной зоне (рис. 4, *a*) по данным исследований спектров СТС [11,25] и ARPES [6,11]. Положение точки Дирака E_D (рис. 4, *a*) в пленках $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ толщиной около $2 \mu\text{m}$, сформированных дискретным испарением, согласуется с исследованиями спектров ARPES в тонких пленках $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ при $t = 6 \text{ nm}$, полученных методом МВЕ [6].

В пленках твердого раствора $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ (рис. 4, *b*) точка Дирака E_D (рис. 4, *b*) смещается к запрещенной зоне, оставаясь вблизи края валентной зоны, при этом среднее значение $\langle E_D \rangle = 21 \text{ meV}$ относительно E_V . По данным ARPES [6] точка E_D в пленках при $t = 6 \text{ nm}$ $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ находится в глубоком „седле“, образованном в запрещенной зоне, в результате искажения краев валентной зоны, связанного с инверсией зон в ТИ. В таком виде точка Дирака в пленке $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$, переходит в запрещенную зону и $E_D = 75 \text{ meV}$ относительно E_V .

Из анализа положения точки Дирака E_D относительно уровня Ферми E_F были получены достаточно близкие величины E_D как по данным СТС, так и ARPES для пленок $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ и $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ несмотря на значительное различие в толщине пленок. В пленках $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ с учетом флуктуаций точки Дирака средние значения $\langle E_D \rangle = 245 \text{ meV}$ из спектров СТС (рис. 4, *a*) и $E_D = 270 \text{ meV}$ из ARPES [6]. В пленках $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ (E_D) —

140 meV (рис. 4, *b*) и $E_D = 170 \text{ meV}$ [6] по данным СТС и ARPES, соответственно.

Уровень Ферми E_F в пленках $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ и $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ находится в запрещенной зоне и располагается выше точки Дирака (рис. 4). Несмотря на то, что объем пленок имеет проводимость p -типа, при таком расположении E_D относительно E_F на поверхности пленок находятся электроны, вследствие инверсии зон в ТИ, что подтверждается наличием вакансий теллура V_{Te} , которые обеспечивают появление поверхностных электронов. Аналогичный результат о наличии электронов на поверхности пленок такого же состава, когда уровень Ферми E_F выше точки Дирака E_D , был получен по данным ARPES [6], при этом холловское сопротивление пленок, измеренное в зависимости от магнитного поля, было отрицательным. Появление дырок на поверхности пленок твердых растворов $p\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ происходит в составах при $x \geq 1.76$, когда уровень Ферми E_F расположен ниже точки Дирака E_D [6].

Существование вакансий теллура V_{Te} в пленках $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ и $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ (рис. 2, 3), которые связаны с поверхностными электронами в пленках ТИ, позволяет считать, что вакансии V_{Te} играют определяющую роль в формировании рельефа поверхности (0001) и изменении средних $\langle H_M \rangle$ и среднеквадратичных $\langle H_S \rangle$ отклонений искажений по высоте в распределении атомов $\text{Te}(1)$ на поверхности.

4. Энергии уровней, образованных дефектами

В пленках $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ и $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ поверхностные уровни, образованные дефектами, наблюдаются в виде пиков p_i на нормированных зависимостях dI_t/dU от U после дополнительного дифференцирования (рис. 5).

В пленке $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ энергии уровней дефектов E_p , определенные по отношению к точке Дирака в виде $E_p(E_D) = E_p - E_D$, составляют $(7.5-305) \text{ meV}$, $(-40-235) \text{ meV}$ и $(-22-293) \text{ meV}$ для различных фрагментов поверхности. В пленке $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ величины $E_p(E_D)$ имеют значения $(32-414) \text{ meV}$, $(25-415) \text{ meV}$, $(130-460) \text{ meV}$ (рис. 5, *b*), т.е. более высокие энергии уровней дефектов были обнаружены в пленке $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ по сравнению с твердым раствором $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ с низкой теплопроводностью и высокой термоэлектрической эффективностью [14].

Влияние поверхностных состояний фермионов Дирака в слоистых пленках ТИ на основе Bi_2Te_3 на термоэлектрические свойства рассматривалось в [28]. В пленках микронной толщины вклад поверхностных состояний в электропроводность, проведенный по данным [28], составляет 10% при комнатной температуре и доходит до 80% при низких температурах. В пленках $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ толщиной $2-3 \mu\text{m}$ влияние фермионов Дирака на коэффициент Зеебека S , электропроводность σ и параметр мощности, измеренные на межслоевой поверхности

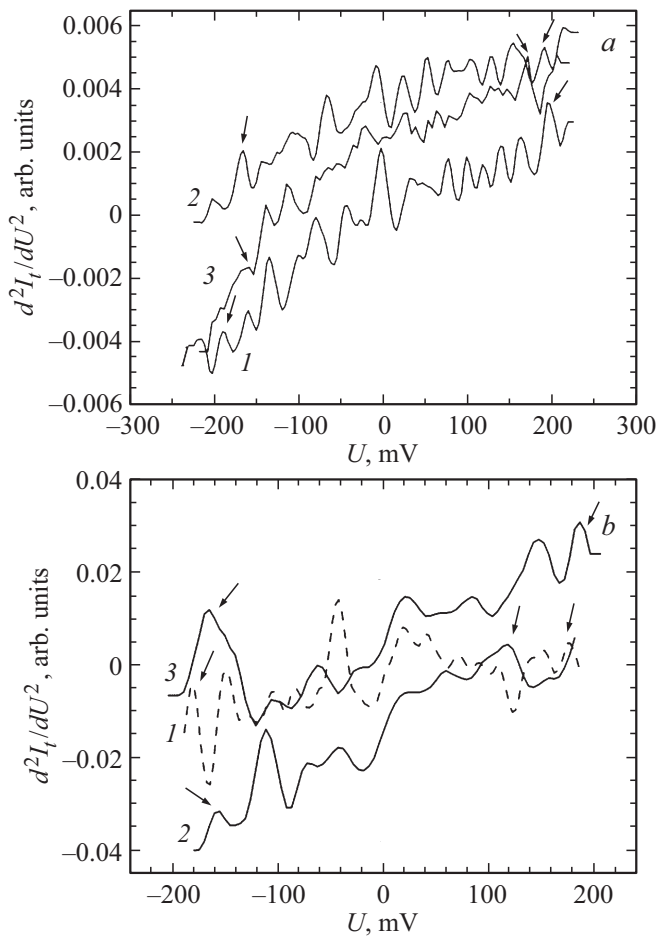


Рис. 5. Производные дифференциальной туннельной проводимости dI_t/dU в зависимости от напряжения U в пленках (а) $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ и (б) $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$. Интервалы изменений энергии уровней дефектов E_p , указаны стрелками.

(0001) в зависимости от давления P при комнатной температуре, рассматривались в [29]. На зависимостях $S(P)$ при давлениях, для которых параметр мощности был максимальным, наблюдались электронные изоструктурные топологические фазовые переходы, связанные с поверхностными состояниями фермионов Дирака [29].

Влияние поверхностных фермионов Дирака на термоэлектрические свойства в пленках $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ и $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ определяли по величине поверхностной концентрации n_s и скорости Ферми v_F в виде $n_s = k^2 F / 4\pi$, где волновой вектор $k_F = |E_D| / \hbar \cdot v_F$. Величины $v_F = 3.3 \cdot 10^5 \text{ ms}^{-1}$ для $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ и $v_F = 3.8 \cdot 10^5 \text{ ms}^{-1}$ для $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ [6]. В расчетах n_s были учтены флуктуации энергии точки Дирака E_D (рис. 4).

Оценки поверхностной концентрации фермионов n_s показали, что в пленках $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ величина $n_s = (8.15 - 13.8) \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, а в пленках $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ $n_s = (1.75 - 3.25) \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ с учетом флуктуаций E_D . Средние величины n_s равны $1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ и $2.5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ в пленках $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$

и $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$, соответственно. В $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ уменьшение n_s сопровождается снижением энергии точки Дирака $|E_D|$ и ее сдвигом к потолку валентной зоны, в то время как скорость Ферми v_F возрастает по сравнению с $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$. При этом плотность поверхностных дефектов в пленках $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ выше, чем в $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$. Более высокая поверхностная концентрация n_s в пленках $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ определяет вклад поверхностных фермионов Дирака в термоэлектрические свойства, в то время как повышение скорости фермионов в пленках $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ определяет повышение поверхностной проводимости за счет увеличения вклада поверхностной подвижности [28,30].

5. Заключение

Исследования морфологии межслоевой поверхности (0001) в слоистых пленках ТИ $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ и твердого раствора $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ методом СТМ показали, что флуктуации интенсивности на изображениях морфологии связаны с образованием собственных акцепторных антиструктурных дефектов Bi_{Te} и вакансий теллура V_{Te} , которые формируются в процессе роста пленок методом дискретного испарения. В пленках $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ при образовании твердого раствора возникают также примесные дефекты замещения $\text{Sb} \rightarrow \text{Bi}$. Плотность вакансий V_{Te} , средние $\langle H_M \rangle$ и среднеквадратичные $\langle H_S \rangle$ отклонения по высоте в распределении атомов $\text{Te}(1)$ на поверхности (0001) в твердом растворе в $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ были выше, чем в $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$.

Более высокая плотность дефектов в пленках $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ приводит к снижению теплопроводности, однако при этом снижается электропроводность. Оптимизация технологии формирования пленок влияет на образование дефектов и позволяет компенсировать снижение электропроводности, что обеспечивает повышение термоэлектрической эффективности в пленках $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$, полученных дискретным испарением.

Из анализа нормированных спектров туннельной проводимости dI_t/dU от напряжения U , измеренных методом сканирующей туннельной спектроскопии, было установлено, что в исследованных пленках точка Дирака E_D , определенная относительно энергии Ферми, находится в валентной зоне, и в пленках $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ энергия E_D значительно смещается к потолку валентной зоны по сравнению с $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$.

Установлено, что уровень Ферми E_F в пленках $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ и $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ располагается выше точки Дирака, поэтому вследствие инверсии зон в ТИ на поверхности пленок находятся электроны, что подтверждается наличием вакансий теллура V_{Te} , при этом объем пленок имеет проводимость p -типа.

Флуктуации энергии точки Дирака $\Delta E_D / \langle E_D \rangle$, края валентной зоны $\Delta E_V / \langle E_V \rangle$ и энергий уровней поверхностных дефектов E_p , связанные с изменениями плот-

ности состояний на поверхности (0001), в пленках $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ были меньше, чем $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$.

Из оценок поверхностной концентрации фермионов Дирака n_s следует, что вклад поверхностных фермионов в термоэлектрические свойства в пленках $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ определяется ростом n_s до $1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, а в пленках $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ — повышением скорости фермионов Дирака и, следовательно, поверхностной подвижности в ТИ.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Modules, Systems, and Applications in Thermoelectrics / Ed. D.M. Rowe. CRC Press, Boca Raton (2012).
- [2] M.J. Gilbert. *Commun. Phys.* **4**, *1*, 70 (2021).
- [3] J. Heremans, R. Cava, N. Samarth. *Nature Rev. Mater.* **2**, *10*, 17049 (2017).
- [4] M.Z. Hasan, C.L. Kane. *Rev. Mod. Phys.* **82**, *4*, 3045 (2010).
- [5] Y.L. Chen, J.G. Analytis, J.H. Chu, Z.K. Liu, S.K. Mo, X.L. Qi, H.J. Zhang, H. Lu, X. Dai, Z. Fang, S.C. Zhang, I.R. Fisher, Z. Hussain, Z.X. Shen. *Science*. **325**, 5937, 178 (2009).
- [6] J. Zhang, C.-Z. Chang, Z. Zhang, J. Wen, X. Feng, K. Li, M. Liu, K. He, L. Wang, X. Chen, Q.-K. Xue, X. Ma, Y. Wang. *Nature Commun.* **2**, *1*, 574 (2011).
- [7] T. Knispel, W. Jolic, N. Borgwardt, J. Lux, Z. Wang, Y. Ando, A. Rosch, T. Michely, M. Gruninger. *Phys. Rev. B* **96**, *19*, 195135 (2017).
- [8] A.A. Taskin, Z. Ren, S. Sasaki, K. Segawa, Y. Ando. *Phys. Rev. Lett.* **107**, *1*, 016801 (2011).
- [9] Y. Ando. *J. Phys. Soc. Jpn.* **82**, *10*, 102001 (2013).
- [10] H. Nam, Y. Xu, I. Miotkowski, J. Tian, Y.P. Chen, C. Liu, C.K. Shih. *J. Phys. Chem. Solids* **128**, 251 (2019).
- [11] Z. Alpichshev, J.G. Analytis, J.-H. Chu, I.R. Fisher, Y.L. Chen, Z.X. Shen, A. Fang, A. Kapitulnik. *Phys. Rev. Lett.* **104**, *1*, 016401 (2010).
- [12] X. He, H. Li, L. Chen, K. Wu. *Sci. Rep.* **5**, *1*, 8830 (2015).
- [13] R. Rejali, L. Farinacci, S. Otte. *Phys. Rev. B* **107**, *3*, 035406 (2023).
- [14] L.N. Lukyanova, Y.A. Boikov, O.A. Usov, V.A. Danilov, I.V. Makarenko, V.N. Petrov. *Magnetochemistry* **9**, *6*, 141 (2023).
- [15] D.L. Medlin, Q.M. Ramasse, C.D. Spataru, N.Y.C. Yang. *J. Appl. Phys.* **2010**, *108*, *4*, 043517.
- [16] H. Beidenkopf, P. Roushan, J. Seo, L. Gorman, I. Drozdov, Y.S. Hor, R.J. Cava, A. Yazdani. *Nature Phys.* **7**, *12*, 939 (2011).
- [17] X. Chen, H.D. Zhou, A. Kiswandhi, I. Miotkowski, Y.P. Chen, P.A. Sharma, A.L. Lima Sharma, M.A. Hekmaty, D. Smirnov, Z. Jiang. *Appl. Phys. Lett.* **99**, *26*, 261912 (2011).
- [18] P. Dutta, D. Bhoi, A. Midya, N. Khan, P. Mandal, S. Shanmukharao Samatham, V. Ganesan. *Appl. Phys. Lett.* **100**, *25*, 251912 (2012).
- [19] W. Ko, I. Jeon, H.W. Kim, H. Kwon, S.-J. Kahng, J. Park, J.S. Kim, S.W. Hwang, H. Suh. *Sci. Rep.* **3**, *1*, 2656 (2013).
- [20] S. Jia, H. Beidenkopf, I. Drozdov, M.K. Fuccillo, J. Seo, J. Xiong, N.P. Ong, A. Yazdani. *Phys. Rev. B* **86**, *16*, 165119 (2012).
- [21] T. Zhu, L. Hu, X. Zhao, J. He. *Adv. Sci.* **3**, *7*, 1600004 (2016).
- [22] J.C. Slater. *J. Chem. Phys.* **41**, *10*, 3199 (1964).
- [23] D. Bessas, I. Sergueev, H.-C. Wille, J. Person, D. Ebling, R.P. Hermann. *Phys. Rev. B* **86**, *22*, 224301 (2012).
- [24] L.N. Lukyanova, I.V. Makarenko, O.A. Usov, P.A. Dementev. *Semicond. Sci. Technol.*, **33**, *5*, 055001 (2018).
- [25] M. Chen, J. Peng, H. Zhang, L. Wang, K. He, X. Ma, Q. Xue. *Appl. Phys. Lett.* **101**, *8*, 081603 (2012).
- [26] C. Wagner, R. Franke, T. Fritz. *Phys. Rev. B* **75**, *23*, 235432 (2007).
- [27] J.G. Austin, A. Sheard. *J. Electron. Control* **3**, *2*, 236 (1957).
- [28] S.Y. Matsushita, K. Ichimura, K.K. Huynh, K. Tanigaki. *Phys. Rev. Mater.* **5**, *1*, 014205 (2021).
- [29] И.В. Коробейников, Н.В. Морозова, Л.Н. Лукьянова, О.А. Усов, С.В. Овсянников. *ФТП* **53**, *6*, 741 (2019). [I.V. Korobeinikov, N.V. Morozova, L.N. Lukyanova, O.A. Usov, S.V. Ovsyannikov. *Semiconductors* **53**, *6*, 732 (2019)].
- [30] Y. Xu, I. Miotkowski, C. Liu, J. Tian, H. Nam, N. Alidoust, J. Hu, C.-K. Shih, M.Z. Hasan, Y.P. Chen. *Nat. Phys.* **10**, *12*, 956 (2014).

Редактор Т.Н. Василевская