

НЕИЗОВАЛЕНТНЫЕ ЗАМЕЩЕНИЯ АТОМОВ В КАТИОННОЙ ПОДРЕШЕТКЕ ТЕЛЛУРИДА ВИСМУТА

© Г.Т.Алексеева, П.П.Константинов, В.А.Кутасов,
Л.Н.Лукьянова, Ю.И.Равич

Физико-технический институт им.А.Ф.Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия
(Поступила в Редакцию 13 мая 1996 г.)

Измерены электропроводность, коэффициенты Холла и термоэдс твердых растворов, образованных неизовалентными замещениями атомов (In, Sn, Pb) в катионной подрешетке теллурида висмута. Обсуждаются особенности поведения указанных кинетических свойств в интервале температур 80–300 К. Аномальные изменения в температурных зависимостях электропроводности и коэффициента Холла нелегированных образцов с оловом без дополнительного легирования могут быть связаны с возникновением примесных уровней.

Исследованию влияния изовалентного замещения атомов в катионной и анионной подрешетках теллурида висмута на кинетические свойства посвящено много работ, в результате которых были предложены материалы как *p*-, так и *n*-типов проводимости, широко применяющиеся в термоэлектрических преобразователях различного назначения.

Поведение неизовалентных замещений атомов в анионной подрешетке теллурида висмута изучено достаточно подробно; на основе таких исследований установлены особенности легирования различными галогенами, которые были использованы в целях получения оптимальных для различных температур концентраций носителей заряда.

Интерес к неизовалентным замещениям в катионной подрешетке Bi_2Te_3 в последнее время возник в связи с целой серией работ, посвященных таким замещениям в материалах $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$. Обнаружение примесных уровней, стабилизации уровня Ферми, изучение роли резонансного рассеяния при различных уровнях легирования существенно расширили представления исследователей об энергетическом спектре и механизмах рассеяния носителей заряда в $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ [1]. Влияние неизовалентных замещений в катионной подрешетке теллурида висмута изучалось на примесях In, Pb, Sn, Ge [2–5].

Детальные исследования особенностей легирования свинцом теллурида висмута выполнены авторами [6], установившими в разных областях концентрации Pb различные значения его электрической активности. Влияние In и сложного легирования In + Cl на кинетические свойства Bi_2Te_3 исследовалось в работе [3], в которой обнаруженные особенности в зависимости коэффициента термоэдс от концентрации

носителей авторы связывают с участием в явлениях переноса тяжелых дырок (с межзонным рассеянием). В работе [5] авторы, легируя теллурид висмута оловом, обнаружили, что в $\text{Bi}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Te}_3$ с ростом x энергия Ферми дырок в верхней валентной зоне возрастает, при этом образуется примесная зона, расположенная вблизи вершины нижней валентной зоны.

Целью данной работы было исследование влияния замещения $\text{Sn} \rightarrow \text{Bi}$ в образцах $\text{Bi}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Te}_3$ как стехиометрического состава, так и дополнительно легированных донорными (Cl) и акцепторными (Pb) примесями. Если такая примесь, как олово, создает достаточно узкую примесную полосу, то дополнительное легирование донорами или акцепторами, не создающими примесных состояний, изменяет степень заполнения этой полосы, но слабо меняет химический потенциал. Таким образом, в данном случае наблюдается стабилизация концентрации носителей в разрешенной зоне как функции содержания дополнительной примеси.

Образцы были приготовлены методом направленной кристаллизации, измерения проводились на монокристаллах, вырезанных из полученных образцов. Тепловой поток и электрический ток направлялись вдоль плоскостей спайности. Электропроводность и термоэдс измерялись стационарным методом, коэффициент Холла — в переменных магнитном и электрическом полях [7].

Температурные зависимости в интервале температур 77–350 К электропроводности σ , коэффициента термоэдс α , коэффициентов Холла ρ_{123} и ρ_{312} измерялись в системе твердых растворов $\text{Bi}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Te}_3$ ($x = 0.005, 0.01, 0.02$) на образцах стехиометрического состава и образцах легированных донорной примесью (CdCl_2), а также в системе $\text{Bi}_{2-x-y}\text{Sn}_x\text{Pb}_y\text{Te}_3$ (при тех же значениях x и значениях $y = 0.005, 0.01, 0.02, 0.03$). Кроме того, в системе $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_3$ ($x = 0.005, 0.01, 0.02$) были измерены зависимости $\sigma(T)$ и $\alpha(T)$ для образцов стехиометрического состава и образцов, легированных CdCl_2 .

На рис. 1–4 приведены температурные зависимости σ и α на образцах $\text{Bi}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Te}_3$ стехиометрического состава и легированных CdCl_2 , а также на образцах $\text{Bi}_{2-x-y}\text{Sn}_x\text{Pb}_y\text{Te}_3$. Как видно из рис. 1 (кривая 1) и рис. 2 (кривые 1, 6), в стехиометрических образцах с ростом концентрации Sn при относительно низких температурах металлический характер проводимости сменяется полупроводниковым. При увеличении концентрации донорной примеси N_D в образцах с $x = 0.005, 0.01, 0.02$ сначала сохраняется проводимость p -типа, но при этом с понижением температуры электропроводность незначительно возрастает (кривая 2 на рис. 1, кривые 3, 7 на рис. 2). При дальнейшем росте N_D наблюдается проводимость n -типа (кривые 3, 4 на рис. 1, кривые 4, 5, 8, 9 на рис. 2), величина $d \ln \sigma / d \ln T$ при этом резко возрастает по сравнению с аналогичными значениями для образцов p -типа.

Температурная зависимость коэффициента термоэдс при рассматриваемых изменениях $\sigma(T)$ также сначала ослабляется по сравнению с теллуридом висмута (кривые 1, 6 на рис. 4), затем при увеличении концентрации CdCl_2 в образцах p -типа наблюдается более резкое увеличение α с ростом температуры (кривые 2, 4). В сильнолегированных образцах n -типа изменения $\alpha(T)$ по сравнению с Bi_2Te_3 становятся незначительными (кривые 3, 5, 7).

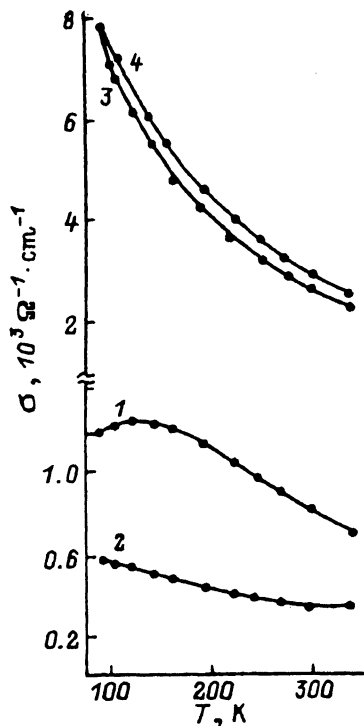


Рис. 1. Температурные зависимости электропроводности σ в твердом растворе $\text{Bi}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Te}_3$ ($x = 0.005$). CdCl_2 (wt.%): 1 — 0, 2 — 0.3, 3 — 0.6, 4 — 1.

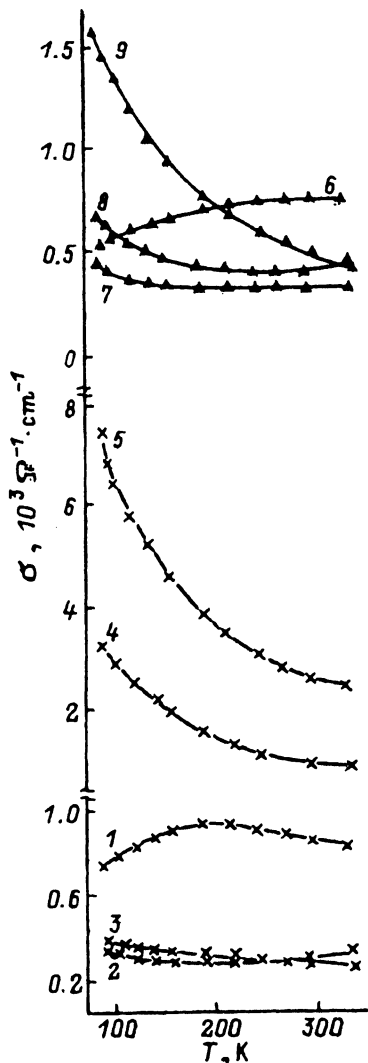


Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности σ в твердом растворе $\text{Bi}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Te}_3$. x и CdCl_2 (wt.%): 1 — 0.01 и 0, 2 — 0.01 и 0.15, 3 — 0.01 и 0.3, 4 — 0.01 и 0.6, 5 — 0.01 и 1, 6 — 0.02 и 0, 7 — 0.02 и 0.3, 8 — 0.02 и 0.6, 9 — 0.02 и 1.

В системе $\text{Bi}_{2-x-y}\text{Sn}_x\text{Pb}_y\text{Te}_3$ при постоянной концентрации Sn увеличение концентрации Pb также приводит к смене полупроводникового хода электропроводности на металлический: при $x = 0.01$ и $y = 0.03$ температурный ход σ имеет лишь меньший наклон по сравнению с Bi_2Te_3 : Pb (кривые 1-3 на рис. 3).

Для того чтобы сопоставить температурные зависимости электропроводности в $\text{Bi}_{2-x-y}\text{Sn}_x\text{Pb}_y\text{Te}_3$ с известными из литературы для Bi_2Te_3 , были рассчитаны значения σ_0 с учетом вырождения носителей заряда. При этом оказалось, что в твердых растворах, содержащих

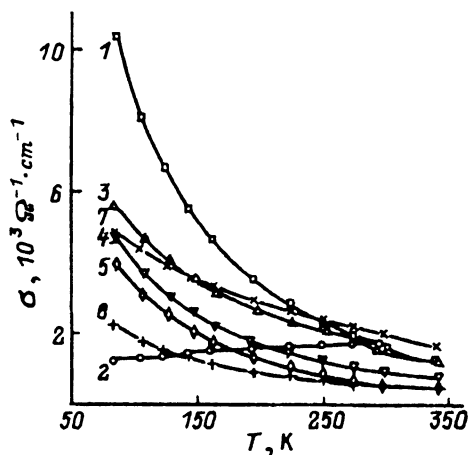


Рис. 3. Температурные зависимости электропроводности σ в твердых растворах $\text{Bi}_{2-x-y}\text{Sn}_x\text{Pb}_y\text{Te}_3$ и $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_3$.

$\text{Bi}_{2-x-y}\text{Sn}_x\text{Pb}_y\text{Te}_3$: x и y : 1 — 0 и 0.01, 2 — 0.01 и 0.01, 3 — 0.01 и 0.03; $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_3$: x и CdCl_2 (wt.%): 4 — 0.005 и 0.15, 5 — 0.02 и 0, 6 — 0.01 и 0.15, 7 — 0.02 и 0.6.

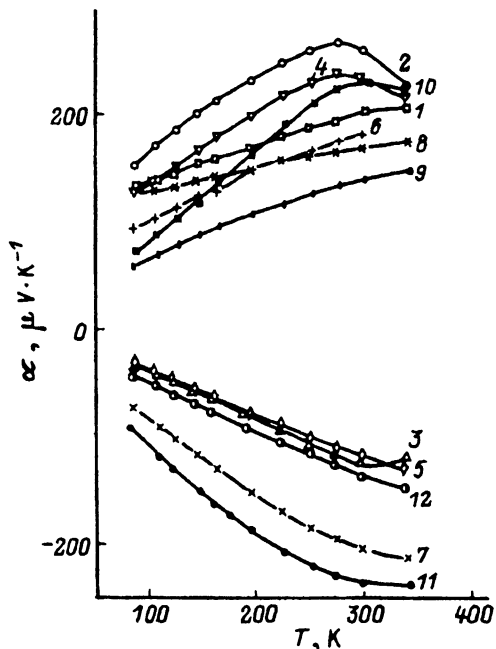


Рис. 4. Температурные зависимости коэффициента термоэдс α в твердых растворах $\text{Bi}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Te}_3$, $\text{Bi}_{2-x-y}\text{Sn}_x\text{Pb}_y\text{Te}_3$ и $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_3$.

$\text{Bi}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Te}_3$: x и CdCl_2 (wt.%): 1 — 0.005 и 0, 2 — 0.005 и 0.3, 3 — 0.005 и 1, 4 — 0.01 и 0.3, 5 — 0.01 и 1, 6 — 0.02 и 0, 7 — 0.02 и 1; $\text{Bi}_{2-x-y}\text{Sn}_x\text{Pb}_y\text{Te}_3$: x и y : 8 — 0.01 и 0.01, 9 — 0.01 и 0.03; $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_3$: x и CdCl_2 (wt.%): 10 — 0.02 и 0, 11 — 0.01 и 0.15, 12 — 0.02 и 0.6.

Sn , величина $|s|$ ($\sigma_0 \sim T^{-s}$) в температурной области 180–300 К близка к нулю, с увеличением концентрации CdCl_2 она изменяется от 0.5 до 1.4, близкие значения $|s|$ получены и для случая легирования свинцом. Для «чистых» ($\sim 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) p - и n - Bi_2Te_3 значения $|s|$ равны 2 и 1.7 соответственно, поэтому полученные значения $|s|$ для $\text{Bi}_{2-x-y}\text{Sn}_x\text{Pb}_y\text{Te}_3$ могут отличаться и за счет различных концентраций носителей. Аналогичным образом ослабляется температурная зависимость коэффициента термоэдс (рис. 4), для которой в случае классической статистики реализуется известное соотношение $\alpha \sim \frac{3}{2} \left(\frac{k}{e}\right) (1+t) \ln T$, где t — показатель степени в температурной зависимости эффективной массы ($m^* \sim T^t$). В случае произвольного вырождения величина t рассчитывалась с помощью зависимости $\ln F_{1/2}(\eta) = f(\ln T)$, которая следует из формулы для концентрации носителей заряда [8].

Таким образом, легирование примесями Cl и Pb ослабляет температурные зависимости электропроводности и термоэдс.

Интересно отметить, что поведение In в теллуриде висмута существенно отличается от поведения олова: несмотря на то что In , как и Sn , является электрически малоактивным в Bi_2Te_3 , температурные зависимости ($\sigma_0 \sim T^{-s}$) нелегированных образцов с In имеют обычный

«металлический» вид (кривые 4-7 на рис. 3) и отличаются от кривых $\sigma_0(T)$ для Bi_2Te_3 с близкой концентрацией носителей заряда лишь несколько меньшими значениями $|s|$ (~ 1.5).

Как видно из рис. 4, температурные зависимости коэффициента термоэдс для образцов $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_3$ с низкими концентрациями как электронов (кривая 11), так и дырок (кривая 10) мало отличаются друг от друга: угловые коэффициенты зависимостей $\alpha \sim c \ln T$ практически равны. Для сильнолегированного образца n -типа зависимость $\alpha(T)$ существенно ослабляется (кривая 12). Особенности концентрационных зависимостей холловской подвижности и коэффициента термоэдс, установленные в $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_3$ [3], авторы связывают с существованием резонансного уровня, расположенного вблизи вершины дополнительного экстремума валентной зоны. Влияние In в более сложной системе твердых растворов n - $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ уже при малых концентрациях In [9] проявилось в значительном снижении подвижности носителей заряда, что также может служить подтверждением дополнительного рассеяния, возникающего при замещении In \rightarrow Bi. Полоса примесных уровней, возникающая при введении Sn в теллурид висмута, может быть причиной как аномальной зависимости электропроводности в нелегированных образцах, так и более слабого (по сравнению с Bi_2Te_3) изменения электропроводности и коэффициента термоэдс при легировании хлористым кадмием.

Измерения эффекта Холла в настоящей работе использовались как для оценок концентрации носителей заряда, так и для получения информации относительно возможного изменения структуры валентной зоны (наличия примесных уровней) при неизовалентном замещении Sn \rightarrow Bi. На эффект Холла в слабом магнитном поле оказывают влияние механизмы рассеяния и степень вырождения электронного газа, поэтому соотношение между концентрацией и двумя независимыми компонентами тензор эффекта Холла ρ_{ijk} (ρ_{123} и ρ_{312}) в области примесной проводимости имеет вид

$$n = \frac{A(r_{\text{эфф}}, \eta) B_{\perp}}{e \rho_{123}} = \frac{A(r_{\text{эфф}}, \eta) B_{\parallel}}{e \rho_{312}}, \quad (1)$$

где $A(r_{\text{эфф}}, \eta)$ — Холл-фактор, $r_{\text{эфф}}$ — эффективный параметр рассеяния [10], η — приведенный уровень Ферми, B_{\perp}, B_{\parallel} — параметры анизотропии,

$$B_{\perp} = \left[\left(\frac{\rho_{11}\rho_{1133}}{\rho_{123}^2} + 1 \right) \beta(r_{\text{эфф}}, \eta) \right]^{-1}. \quad (2)$$

Здесь ρ_{11}, ρ_{1133} — компоненты тензоров удельного сопротивления и магнетосопротивления, $\beta(r_{\text{эфф}}, \eta)$ — параметр вырождения.

Из (1) и (2) следует, что для определения концентрации носителей в твердых растворах недостаточно иметь только экспериментальные данные по эффекту Холла, измеренному в слабом магнитном поле. Поэтому для оценок величины концентрации носителей мы использовали значения $A(r_{\text{эфф}}, \eta)$ и B_{\perp} , полученные нами ранее [10] для Bi_2Te_3 . На рис. 5 представлены зависимости величин ρ_{ijk} от температуры для

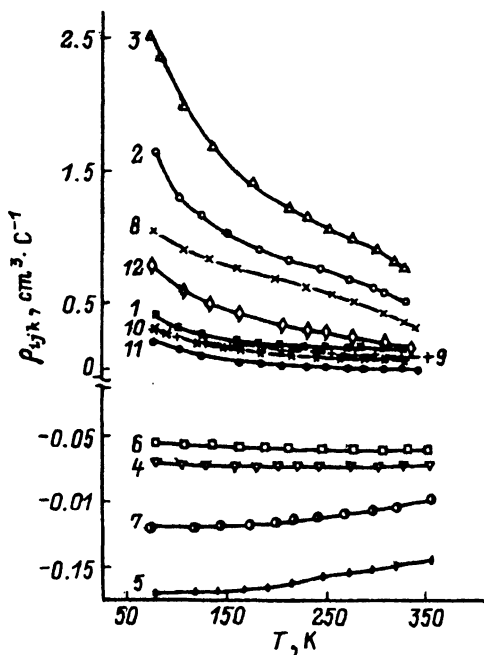


Рис. 5. Температурные зависимости коэффициентов Холла ρ_{123} (1, 2, 4, 6, 8-11) и ρ_{312} (3, 5, 7, 12) в твердых растворах $\text{Bi}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Te}_3$ и $\text{Bi}_{2-x-y}\text{Sn}_x\text{Pb}_y\text{Te}_3$.

$\text{Bi}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Te}_3$: x и CdCl_2 (wt.%): 1 — 0.005 и 0, 2, 3 — 0.005 и 0.3, 4, 5 — 0.005 и 0.6, 6, 7 — 0.005 и 1, 8 — 0.01 и 0.15, 9 — 0.02 и 0; $\text{Bi}_{2-x-y}\text{Sn}_x\text{Pb}_y\text{Te}_3$: x и y : 10 — 0.02 и 0.01, 11, 12 — 0.02 и 0.02.

твердых растворов $\text{Bi}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Te}_3$ и $\text{Bi}_{2-x-y}\text{Sn}_x\text{Pb}_y\text{Te}_3$. Для нелегированных образцов твердых растворов p -типа (кривые 1, 9-11 на рис. 5) значения ρ_{123} слабо уменьшаются с ростом температуры. При добавлении CdCl_2 в твердый раствор $\text{Bi}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Te}_3$ в количестве 0.15 и 0.3 wt.% (кривые 2, 8) наблюдается более сильное уменьшение холловских коэффициентов в ростом температуры; при дальнейшем увеличении количества легирующей примеси (0.6 и 1 wt.% CdCl_2) происходит изменение типа проводимости образцов твердого раствора $\text{Bi}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Te}_3$ с p - на n -тип с ослаблением зависимостей $\rho_{123}(T)$ (кривые 4, 6). Коэффициент Холла ρ_{312} в p - $\text{Bi}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Te}_3$ сильнее уменьшается с температурой, чем ρ_{123} (кривые 3, 12), а в твердом растворе n -типа $\text{Bi}_{2-x-y}\text{Sn}_x\text{Pb}_y\text{Te}_3$ (кривые 5, 7) величина ρ_{312} возрастает с температурой. Изменение вида зависимостей ρ_{123} и ρ_{312} от T можно объяснить анизотропией рассеяния носителей заряда, так как анизотропия рассеяния в плоскости спайности (0001) меньше, чем в перпендикулярном направлении (111) [8,11].

Полученные в данной работе зависимости $\rho_{ijk}(T)$ являются аномальными по сравнению с n - и p - Bi_2Te_3 , что указывает на увеличение примесного рассеяния в твердых растворах, содержащих олово.

В заключение приведем выполненные с учетом (1), (2) оценки концентрации носителей заряда n и n - $\text{Bi}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Te}_3$. В образцах с $x = 0.005$ при введении 0.6 и 1 wt.% CdCl_2 значения n были равны $1.3 \cdot 10^{19}$ и $1.6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ соответственно, однако при таком же уровне легирования n - Bi_2Te_3 (1 wt.% CdCl_2) концентрация носителей была значительно

выше и составляла $9.2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Таким образом, в твердом растворе $\text{Bi}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Te}_3$ происходит стабилизация уровня Ферми и слабое по сравнению с Bi_2Te_3 изменение концентрации носителей, что также свидетельствует в пользу существования примесных уровней олова.

Список литературы

- [1] В.И. Кайданов, Ю.И. Равич, С.А. Немов. ФТП **26**, 2, 201 (1992).
- [2] H. Tamura. Jap. J. Appl. Phys. **5**, 7, 593 (1966).
- [3] С.А. Азоу, В.А. Кульбачинский, Г.А. Миронова, С.Я. Скипидаров. ФТТ **33**, 2, 283 (1990).
- [4] В.А. Кульбачинский, Н.Е. Клокова, Д. Хорак, П. Лустак, С.А. Азоу, Г.А. Миронова. ФТТ **31**, 1, 205 (1989).
- [5] V.A. Kulbachinskii, M. Inoe, M. Sasaki, H. Negisi, W.X. Gao, K. Takase, Y. Giman, P. Lostak, J. Horak. Phys. Rev. **B50**, 23, 16921 (1994).
- [6] H. Süßmann, A. Priemuth, U. Pröhl. Phys. Stat. Sol. (a) **82**, 2, 561 (1984).
- [7] M.V. Vedernikov, P.P. Konstantinov, A.T. Burkov. Proc. VIII Int. Conf. of Thermoelectric Energy Conversion. Nancy. France (1989). P. 45.
- [8] Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 . Наука. М. (1972). 320 с.
- [9] Г.Т. Алексеева, П.П. Константинов, В.А. Кутасов, Л.Н. Лукьянова, Т.Е. Свечникова, С.Н. Чижевская. ФТТ **33**, 12, 3539 (1991).
- [10] В.А. Кутасов, Л.Н. Лукьянова. ФТТ **28**, 3, 899 (1986).
- [11] В.А. Кутасов, Л.Н. Лукьянова. ФТТ **32**, 11, 488 (1990).