

## Влияние неоднородностей кристаллов $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ на поперечный эффект Нернста–Эттингсгаузена

© М.К. Житинская, С.А. Немов, Т.Е. Свечникова\*

Санкт-Петербургский государственный технический университет,  
195251 Санкт-Петербург, Россия

\*Институт металлургии им. А.А. Бойкова Российской академии наук,  
119877 Москва, Россия

(Получена 4 июля 1996 г. Принята к печати 8 июля 1996 г.)

Изучено влияние неоднородностей кристаллов  $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ , выращенных различными методами, на коэффициенты поперечного эффекта Нернста–Эттингсгаузена и Холла. Степень однородности кристаллов оценивалась на основе данных по термоэдс. Установлено, что однородные и неоднородные образцы имеют разные концентрационные зависимости коэффициента Нернста–Эттингсгаузена при  $T = 300\text{ K}$ , что позволяет использовать данные по эффекту Нернста–Эттингсгаузена для оценки качества кристаллов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Показано, что аномальное падение коэффициента Холла при увеличении температуры в ряде образцов связано с неоднородностями, а в кристаллах  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  легированных Sn, — существованием примесного уровня на фоне состояний валентной зоны.

Теллурид висмута  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  принадлежит к классу слоистых кристаллов со структурой ( $R\bar{3}m$ ). Анизотропия физических свойств и особенности его фазовой диаграммы являются причиной того, что в этих кристаллах имеется, по крайней мере два вида неоднородностей. Один из них связан с неравномерным распределением атомов в слоях, что приводит к появлению разнообразных точечных дефектов. Другой вид возможных неоднородностей — слоистые неоднородности. Очевидно, что наличие дефектов, неоднородностей, несовершенств в кристаллах может повлиять на их электрофизические свойства. Параметры энергетического спектра, определенные из результатов измерений этих свойств, естественно, могут отличаться для образцов, изготовленных различными способами, поскольку количество дефектов и соотношение между ними при этом меняется. В связи с этим в литературе неоднократно обсуждалось влияние степени совершенства кристаллов на электрофизические свойства и полученные из них параметры энергетического спектра [1–4]. Естественно, что наиболее достоверную информацию об энергетическом спектре носителей тока можно получить при исследовании совершенных монокристаллов.

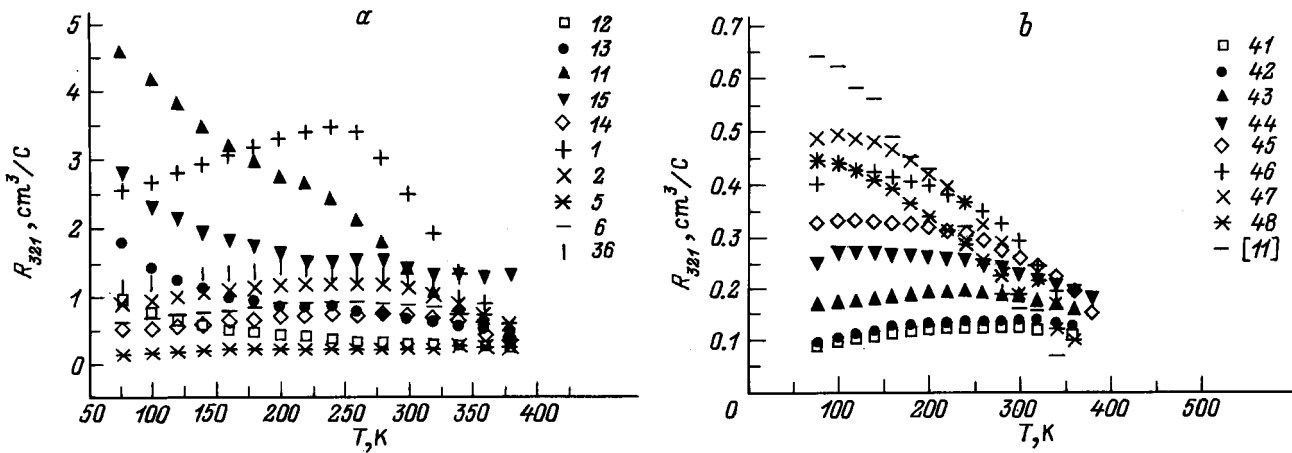
Дополнительный интерес к этой проблеме в настоящее время возник в связи с активными исследованиями влияния различных примесей на электрофизические и термоэлектрические свойства материалов на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [5–9]. При легировании этого соединения, в особенности металлами (например, Pb, Sn, In, Tl), увеличивается количество дефектов и степень его неоднородности. В неоднородных полупроводниках возможна ситуация, когда температурные зависимости кинетических коэффициентов (в частности, коэффициента Холла) могут имитировать поведение однородного полупроводника с примесными уровнями. При анализе и интерпретации экспериментальных результатов эту опасность необходимо иметь в виду. Поэтому важно дать оценку влияния неоднородностей на электрофизические свойства.

В настоящей работе исследовано влияние различной степени неоднородности (качества кристаллов) на поперечный эффект Нернста–Эттингсгаузена (ПЭНЭ) и эффект Холла.

Для этого были изготовлены образцы с помощью методов, традиционно используемых для изготовления кристаллов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ : методом Чохральского были выращены совершенные монокристаллы [4], методом направленной кристаллизации были получены моно- и блочные кристаллы, металлокерамическим способом были получены поликристаллы с размером зерна  $d = 100\text{--}200\text{ мкм}$ . Керамические образцы отжигались при  $T = 350\text{ K}$  в течение 120 ч.

Для получения набора концентраций дырок образцы были дополнительно легированы различными примесями. Состав образцов соответствовал формуле  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Me}_x)_2$  ( $\text{Me} = \text{Sn, In, Tl, Pb}$ ), а  $x = 0.01\text{--}6 \cdot 10^{19}\text{ см}^{-3}$ . Монокристаллы, легированные примесью олова, были специально выращены для данного исследования, поскольку в литературе сообщалось о возможном существовании примесных состояний Sn в  $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$  на фоне валентной зоны. Однородность образцов оценивалась путем измерения коэффициента термоэдс с помощью термозонда при комнатной температуре.

На монокристаллических образцах измерялись следующие независимые компоненты тензоров: коэффициента Холла  $R_{321}$ , термоэдс  $S_{11}$  и  $S_{33}$  и коэффициента Нернста–Эттингсгаузена  $Q_{123}$ . (Ось 3 соответствует направлению тригональной оси кристалла  $C_3$ ). Индексы при коэффициентах соответствуют в порядке их расположения: 1-й — направлению измеряемого электрического поля, 2-й — направлению электрического тока или градиента температуры, 3-й — направлению магнитного поля. Для блочных кристаллов, состоящих из нескольких монокристаллов, слегка разориентированных друг относительно друга, а также для керамических образцов, являющихся поликристаллами, полученные результаты корректировались по методу, изложенному в [10]. Измерения в основном проводились в интервале температур 77–420 K.



**Рис. 1.** *a-b* — температурные зависимости коэффициента Холла ( $R_{321}$ ) в образцах  $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$  с различной степенью неоднородности. Способы изготовления образцов: 1–6, 21–26, 31–36, — метод Чохральского, монокристаллы. Легирование: 1–4.6 — отклонение от стехиометрического состава: 11–15 — Sn, 7 — Tl, 21–26 Pb, 31–36 — In, 41–48 — In, Pb и отклонение от квазистехиометрии.

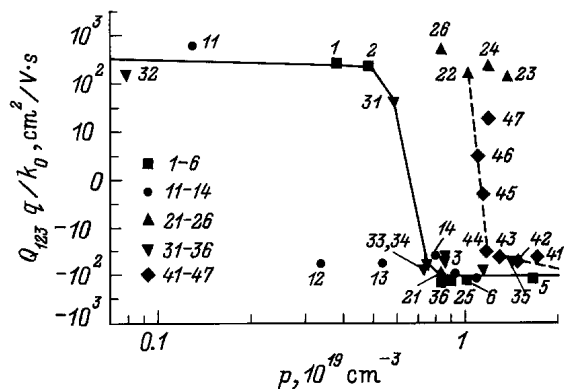
Коэффициент  $Q$  измерялся в изотермических условиях в классически слабом магнитном поле. Концентрация дырок  $p$  определялась из данных по эффекту Холла по большей компоненте  $R_{321}$  при температуре жидкого азота. В образцах, легированных оловом, согласно литературным и нашим данным [5,6,8] возможно существование примесного резонансного уровня на фоне валентной зоны. В этом случае изменение коэффициента Холла с температурой отражает изменение концентрации носителей тока. Поэтому для образцов с примесью Sn концентрация дырок при температуре  $T = 300$  К определялась из соответствующего коэффициента Холла  $R(T)$ .

Основные экспериментальные данные приведены на рис. 1 и 2. Рассмотрим полученные результаты. Как видно из рис. 1, по характеру температурных зависимостей коэффициентов Холла образцы можно разделить на две группы: 1) образцы с нормальной (обычной) зависимостью  $R(T)$  для  $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ , характеризующейся наличием максимума  $R$  в области температур 250–400 К и монотонно уменьшающейся величиной  $R$  при дальнейшем росте температуры (образцы 1, 2, 5, 6, 14, 36, 41–43), и 2) образцы, в которых  $R$  уменьшается, начиная с 77 К (образцы 11–13, 15, 44–48). Отметим, что подобный необычный для  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  характер  $R(T)$  наблюдался также в работах [6,8,11]. Уменьшение коэффициента Холла при возрастании температуры может быть связано с началом собственной проводимости, наличием примесных уровней, а также присутствием неоднородностей [12].

О начале собственной проводимости можно судить по данным для ПЭНЭ. Дело в том, что коэффициент ПЭНЭ является чрезвычайно чувствительным к появлению неосновных носителей. Начало смешанной электронно-дырочной проводимости в  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  приводит к смене знака  $Q$  (с отрицательного на положительный) [13] и характеризуется быстрым экспоненциальным ростом величины коэффициента  $Q$ . Из данных по ПЭНЭ следует, что наблюдаемое уменьшение коэффициента Холла

при  $T > 300$  К обусловлено началом собственной проводимости, причем в наиболее неоднородных образцах собственная проводимость начинается при более низких температурах.

Как видно из рис. 1, для ряда образцов с достаточно высокими концентрациями дырок ( $R < 0.5$ ) наблюдается уменьшение коэффициента Холла при увеличении температуры от температуры вблизи 77 К, т. е. при температурах значительно более низких по сравнению с началом собственной проводимости. Подобное поведение коэффициента Холла с температурой может быть связано с существованием примесных уровней [6] либо с проявлением неоднородностей [12]. В нашем случае падающие с температурой зависимости коэффициента Холла наблюдаются на неоднородных образцах (образцы 44–48, рис. 1, *b*). Исключение составляют высококачественные монокристаллы  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , легированные



**Рис. 2.** Концентрационная зависимость коэффициента поперечного ЭНЭ —  $Q_{123}q/k_0$  в образцах  $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$  при  $T = 300$  К ( $k_0$  — постоянная Больцмана,  $q$  — заряд электрона). Точки — эксперимент: номера образцов те же, что на рис. 1; сплошная линия — однородные образцы; пунктирная — неоднородные образцы.

Sn, выращенные методом Чохральского (образцы 11–15, рис. 1, а). Сильная зависимость  $R$  от  $T$  характерна для узкощелевых полупроводников  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$  с примесными резонансными состояниями [14]. Поэтому естественно связать наблюдаемую зависимость  $R(T)$  в  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{Sn}$  с существованием резонансного уровня олова. Оценки, сделанные аналогично [14], показывают, что уровень Sn расположен между подзонами валентной зоны, экстраполяция температурной зависимости химического потенциала к нулевой температуре дает энергию примесных состояний  $\varepsilon = 0.02\text{--}0.03$  эВ.

Обсудим данные по ПЭНЭ. Как известно, коэффициент ПЭНЭ в  $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$  при  $77 < T < 300$  К характеризуется отрицательными значениями, которые уменьшаются по абсолютной величине по закону изменения холловской подвижности с температурой. Вблизи комнатной температуры в образцах с типичными концентрациями носителей тока ( $p, n \sim 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ) происходит смена знака коэффициента и изменение характера температурной зависимости со степенного на экспоненциальный. Это связано с началом собственной проводимости. Малость коэффициента  $Q$  при  $T \sim 300$  К делает эффект Нернста–Эттингсгаузена весьма чувствительным к различного рода неоднородностям. Поэтому представляет интерес изотерма концентрационной зависимости коэффициента ПЭНЭ при  $T = 300$  К. Она приведена на рис. 2, из которого видно, что наблюдается качественное различие в свойствах однородных и неоднородных образцов. Они имеют различные концентрационные зависимости  $Q(p)$ , причем для неоднородных образцов характерна более ранняя (т. е. при  $T < 300$  К) смена знака ПЭНЭ и большие положительные значения  $Q$ . Следует отметить, что данные по ПЭНЭ, как это видно из рис. 2, подтверждают высокое качество кристаллов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , легированных Sn. Поэтому наблюдаемые в эксперименте особенности кинетических коэффициентов этих кристаллов свидетельствуют о различиях в энергетическом спектре образцов с оловом и без него.

Таким образом, данные по поперечному эффекту Нернста–Эттингсгаузена вблизи комнатных температур наряду с данными по эффектам Холла и Зеебека могут быть использованы для оценки степени совершенства кристаллов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

## Список литературы

- [1] L.P. Caywood, G.R. Miller. Phys. Rev. B, **2**, 3209 (1970).
- [2] В.А. Кудинов. ФТП, **8**, 2057 (1974).
- [3] J.-P. Fleurial, L. Gailliar, R. Triboulet, H. Scherrer, S. Scherer. J. Phys. Chem. Sol., **49**, 1237 (1988).
- [4] Т.Е. Свечникова, М.А. Коржув, Н.Л. Кореновский, Н.М. Максимова, Н.В. Поликарпова, С.Н. Чижевская, П.П. Константинов, Г.Т. Алексеева. Неорг. матер., **30**, 1123 (1994).
- [5] М.К. Житинская, С.А. Немов, Т.Г. Абайдулина, Т.Е. Свечникова. Proc. XIV Int. Conf. on Thermoelectrics (St. Petersburg, Russia, 1995) p. 56.
- [6] V.A. Kulbachinskii, M. Inoue, M. Sasaki, H. Negishi, W.X. Gao, K. Takase, Y. Giman, J. Horak, P. Lostak. Phys. Rev. B, **50**, 16 921 (1994).
- [7] J. Pancir, J. Horak, Z. Sary. Phys. St. Sol. (a), **103**, 517 (1987).
- [8] Г.Т. Алексеева, П.П. Константинов, В.А. Кутасов, Л.Н. Лукьянова, Т.Е. Свечникова, С.Н. Чижевская. ФТП, **33**, 3539 (1991).
- [9] М.К. Житинская, С.А. Немов, Ю.И. Равич, Т.Г. Абайдулина, В.В. Компанец, Г.С. Бушмарина, И.А. Дрabbкин. ФТП, **27**, 1724 (1993).
- [10] D.J. Ryden. J.Phys. C, **4**, 1193 (1971).
- [11] G. Bergmann. Z. Naturforsch., **19a**, 800 (1964).
- [12] В.Г. Карпов, А.Я. Шик, Б.И. Шкловский. ФТП, **16**, 1406 (1982).
- [13] М.К. Житинская, В.И. Кайданов, С.А. Немов. Деп. № 3628-76.
- [14] В.И.Кайданов, Ю.И.Равич. УФН, **145**, 51 (1985).

Редактор В.В. Чалдышев

## The influence of inhomogeneities in $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ crystals on transverse Nernst–Ettingshausen effect

M.K. Zhitinskaya, S.A. Nemov, T.E. Svechnikova\*

State Technical University,  
195251 St. Petersburg, Russia  
\*A.A. Baikov Institute of Metallurgy,  
Russian Academy of Sciences,  
119877 Moscow

**Abstract** The influence of inhomogeneities in  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  crystals, prepared by different methods, on coefficients of transverse Nernst–Ettingshausen effect and Hall effect have been studied. Degree of crystal inhomogeneities is estimated by thermopower measurements at room temperature. It is found that Nernst–Ettingshausen coefficient concentration dependencies at 300 K for homogeneous and inhomogeneous samples are different. This fact makes it possible to use the data on Nernst–Ettingshausen effect as figure of merit of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  crystals. It is shown that anomalous decrease of Hall coefficient with temperature increase as a rule occurs due to inhomogeneities, but in  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  crystals doped by Sn it is connected with the existence of an impurity level located against the valence band states.