

# Влияние резонансных состояний Sn на электрическую однородность монокристаллов $\text{Bi}_2\text{Te}_3$

© М.К. Житинская, С.А. Немов, Т.Е. Свечникова\*, П. Рейнсхаус<sup>+</sup>, Э. Мюллер<sup>-</sup>

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

\* Институт металлургии им. А.А. Байкова Российской академии наук,  
117911 Москва, Россия

<sup>+</sup> Мартин-Лютер-Университет, Халле-Вюттенберг,  
Халле, ФРГ

<sup>-</sup> Аэрокосмический центр, Институт исследования материалов,  
Кельн, ФРГ

(Получена 25 мая 2000 г. Принята к печати 1 июня 2000 г.)

В монокристаллах  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  с примесью Sn обнаружена необычно высокая однородность электрических свойств. Коэффициент термоэдс, чувствительный к флуктуациям концентрации носителей заряда, стабилен даже при увеличении количества введенной примеси Sn. Этот факт находит объяснение в рамках модели примесных резонансных состояний.

## Введение

Теллурид висмута известен как эффективный материал для термоэлектрических преобразователей энергии [1]. В работах [2–4] обнаружен ряд аномалий в поведении кинетических коэффициентов монокристаллов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , легированных Sn, которые находят объяснение в модели, предполагающей существование резонансных состояний олова на фоне разрешенного спектра валентной зоны. Наличие подобных состояний может оказывать положительное влияние на электрическую однородность кристаллов. Это особенно актуально для кристаллов тригональной сингонии, обладающих сильной анизотропией физических свойств. В реальных условиях выращивания даже лучшие монокристаллы этого соединения имеют значительное количество неоднородностей.

Известно, что коэффициент термоэдс является чувствительным к флуктуациям концентрации носителей тока. Поэтому по величине микротермоэдс, снятой во многих точках поверхности кристаллов, можно судить о характере пространственного распределения носителей тока. В связи с этим в настоящей работе представлены результаты исследования распределения коэффициента термоэдс, измеренного с помощью микротермозонда по поверхности нелегированных и легированных оловом монокристаллов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

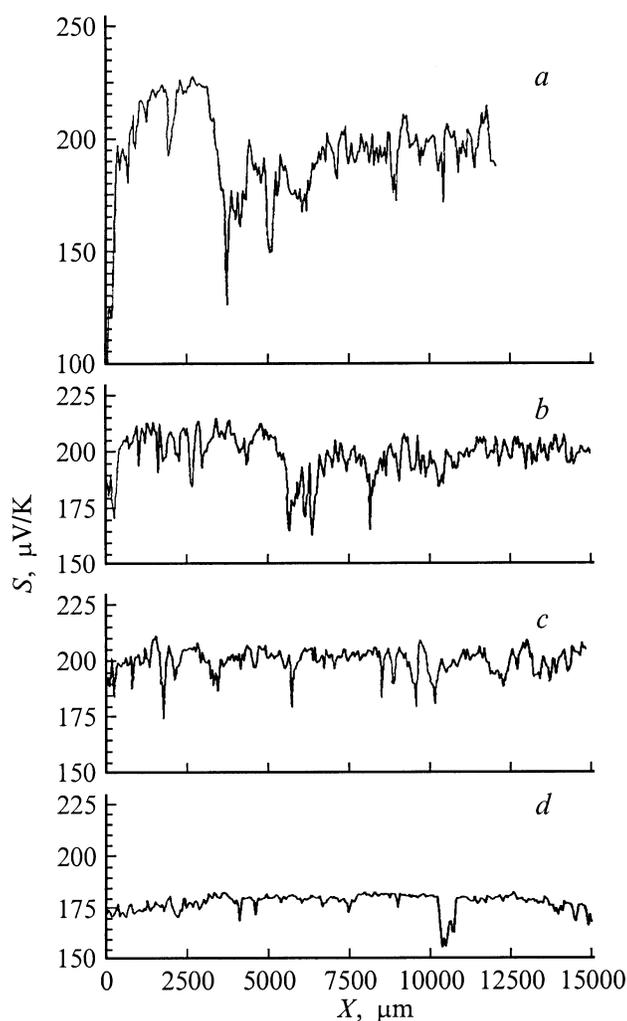
## Методика эксперимента и изготовления образцов

Монокристаллы были выращены методом Чохральского с подпиткой жидкой фазой из плавающего тигля [5]. Поскольку  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  — соединение со сложной кристаллической структурой, были разработаны специ-

альные приемы, касающиеся выбора параметров выращивания (скорость вытягивания, затравка и плавильный тигель, скорость вращения, температурный градиент у фронта кристаллизации), для того чтобы обеспечить получение совершенных кристаллов. Монокристаллы были выращены в направлении [1010], перпендикулярном главной кристаллографической оси  $c$ , в атмосфере He при давлении  $0.5 \cdot 10^5$  Па. Для синтеза использовались Bi, Te и Sn с чистотой 99.9999%. Шихта для выращивания кристаллов была приготовлена из предварительно синтезированного соединения  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и Sn путем их сплавления в соответствующей пропорции. Кристаллы имели форму пластин длиной  $\sim 90$  мм, шириной  $\sim 25$  мм и толщиной 14–16 мм. Состав образцов описывался химической формулой  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Te}_3$ , где  $x = 0, 0.002, 0.005, 0.007, 0.01$  (значение  $x = 0.01$  в  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  соответствует концентрации атомов  $6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ). Содержание олова определялось методом плазменной атомно-адсорбционной спектроскопии [5]. Из этих данных был получен эффективный коэффициент сегрегации  $K_{\text{eff}} = 0.6$ . Для измерений электрофизических свойств образцы были вырезаны на расстоянии 70–90 мм от конца слитка. Совершенство монокристаллов контролировалось методом рентгеновской дифракционной топографии [6]. Распределение термоэдс по поверхности монокристаллов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3(\text{Sn})$  было исследовано микрозондовым методом, описанным в работе [7]. В этом методе используется разность температур 3–5 К. Точность измерений термоэдс  $\Delta S/S < 1\%$ . Метод измерений локального коэффициента Зеебека с помощью сканирующего термозонда был развит как метод для регистрации и характеристики распределения электрически активных компонент в полупроводниковых соединениях  $\text{A}_2^{\text{V}}\text{B}_3^{\text{VI}}$ . Основными преимуществами этой техники являются простота условий измерения и высокое разрешение.

## Результаты исследований и их обсуждение

Результаты исследований термоэдс на монокристаллах  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  приведены на рисунке *a*, где представлены результаты для нелегированного монокристалла  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Из рисунка видно, что выращенные нами кристаллы отличаются хорошим качеством и характеризуются небольшими для теллурида висмута флуктуациями концентрации носителей тока.



Изменение коэффициента Зеебека, измеренного на поверхности (0001) вдоль длинных сторон монокристаллических образцов  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Te}_3$ ; содержание олова  $x$ : *a* — 0, *b* — 0.002, *c* — 0.005, *d* — 0.01.

Обычно введение легирующих примесей заметно увеличивает флуктуации термоэдс, что связано со статистическим характером распределения примеси по объему кристалла. Однако в случае легирования  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  оловом наблюдается обратное. По мере роста количества введенной примеси олова флуктуации термоэдс, а следовательно, и концентрации дырок заметно уменьшаются (см.

рисунок, *b-d*). Это свидетельствует о заметном улучшении пространственной электрической однородности кристаллов.

Необычный для примесей характер поведения олова в  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  находит естественное объяснение в модели примесных резонансных состояний. В самом деле, согласно [4], легирование оловом кристаллов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  сопровождается образованием пика плотности состояний вблизи вершины дополнительного экстремума валентной зоны, пропорционального количеству введенной примеси. Резонансные состояния, как можно предположить на основе данных [3,4] по дополнительному легированию  $\text{Bi}_2\text{Te}_3(\text{Sn})$  электроактивной примесью, частично заполнены электронами. Кроме того, не обнаружено заметной зависимости положения пика резонансных состояний от концентрации примеси олова. Наличие подобного, частично заполненного электронами, пика плотности состояний приводит к пиннингу уровня ферми-дырок.

Введение дополнительных примесей или образование электрически активных собственных дефектов кристаллической решетки, проявляющих донорное или акцепторное действие, в количестве меньшем, чем количество введенного олова, не вызывает заметного смещения уровня Ферми. Он смещается лишь в пределах пика плотности состояний шириной порядка нескольких сотых долей электронвольт ( $\sim 0.02-0.03$  эВ) [4].

При дальнейшем увеличении содержания Sn (когда примеси достаточно много:  $N_{\text{Sn}} > 0.5$  ат.%) увеличивается лишь величина пика плотности состояний, а уровень Ферми остается стабилизированным в пределах этого пика. Флуктуации состава  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и вариации концентрации дефектов различного типа, присущих этому соединению, незначительно смещают уровень Ферми, поскольку концентрация дефектов относительно мала по сравнению с количеством введенных атомов олова. Это и обуславливает высокую пространственную электрическую однородность свойств исследованных кристаллов.

## Заключение

Таким образом, обнаружена примесь, введение которой в теллурид висмута заметно улучшает пространственную однородность электрических свойств этих кристаллов.

## Список литературы

- [1] V.A. Semenyuk, T.E. Svechnikova, L.D. Ivanova. Adv. Mater., **5**, 428 (1994).
- [2] V.A. Kulbachinskii, N.B. Brandt, P.A. Cheremnykh, S.A. Azou, J. Horak, P. Lostak. Phys. St. Sol. (b), **150**, 237 (1988).
- [3] Г.Т. Алексеева, П.П. Константинов, В.А. Кутасов, Л.Н. Лукьянова, Ю.И. Равич. ФТТ, **38**, 2998 (1996).
- [4] М.К. Житинская, С.А. Немов, Т.Е. Свечникова. ФТТ, **40**, 1428 (1998).
- [5] Т.Е. Свечникова, С.Н. Чижевская, Н.М. Максимова. Неорг. матер., **30**, 161 (1994).

- [6] T.E. Svechnikova, I.D. Ivanova, S.N. Chizhevskaya. *Doped Semiconducting Materials*, ed. by V.S. Zemsow (N.Y., Nova Science Publishers Inc., 1993) p. 247.
- [7] P. Reinhaus, H. Sussmann, M. Bohm, A. Schuck, T. Dietrich. *Proc. 2nd Symp. Thermoelectrics Materials, Proc. Techniques and Applications* (Dresden, Germany, 1994) p. 90.

Редактор Т.А. Полянская

### **The effect of Sn resonance states on electrical homogeneity of $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ single crystals**

M.K. Zhitinskaya, S.A. Nemov, T.E. Svechnikova\*,  
P. Reinhaus<sup>+</sup>, E. Muller<sup>-</sup>

St. Petersburg State Technical University,  
195251 St. Petersburg, Russia

\* A.A. Baikov Institute of Metallurgy,  
Russian Academy of Sciences,  
117911 Moscow, Russia

<sup>+</sup> Martin Luter University, Halle-Vuttenberg,  
Halle, FRG

<sup>-</sup> Aerocosmic Centre,  
Institute of Material Researches,  
Keln, FRG