

03,13

Термоэлектрические свойства тонкопленочных композитов $Sb_{0.9}Bi_{1.1}Te_{2.9}Se_{0.1}-C$

© Ю.Е. Калинин, В.А. Макагонов, А.В. Ситников

Воронежский государственный технический университет,
Воронеж, Россия

E-mail: vlad_makagonov@mail.ru

(Поступила в Редакцию 14 апреля 2015 г.)

Синтезированы тонкопленочные нанокompозиты полупроводникового твердого раствора $Sb_{0.9}Bi_{1.1}Te_{2.9}Se_{0.1}$ в матрице углерода. Исследования низкотемпературных зависимостей удельного электрического сопротивления и термоэдс в области температур 77–300 К показали последовательную смену доминирующих механизмов проводимости: прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка по локализованным состояниям, лежащим в узкой полосе энергий вблизи уровня Ферми, прыжковая проводимость по ближайшим соседям и прыжковый электроперенос, связанный с носителями, возбужденными в локализованные состояния у краев зон.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 13-08-97533) и Минобрнауки РФ (соглашение № 14.574.21.0083).

1. Введение

Твердотельные термоэлектрические преобразователи энергии имеют ряд преимуществ перед традиционными электрическими генераторами и охладителями. К ним можно отнести простоту конструкции, отсутствие движущихся частей, бесшумность работы, высокая надежность, возможность миниатюризации без потери эффективности [1–3]. В последние годы наряду с традиционной технологией изготовления термоэлектрических модулей, по которой термоэлементы выполняются из объемного термоэлектрического материала, развивается так называемая тонкопленочная технология, когда элементы получают с помощью методов тонкопленочного нанесения различными способами. Данная технология имеет ряд преимуществ перед традиционной: совместимость с технологиями производства полупроводниковых приборов, возможность миниатюризации термоэлектрических устройств (актуально для нужд опто- и микроэлектроники, где необходимо термоэлектрическое охлаждение), улучшенные показатели холодильной или генераторной мощности по сравнению с традиционными термоэлектрическими модулями [4,5].

Основными факторами, сдерживающими широкое использование термоэлектрических устройств, базирующихся в основном на теллуридах висмута, сурьмы, свинца и селена, являются низкая термоэлектрическая добротность и высокая стоимость исходного сырья. Эффективность термоэлектрического преобразования $ZT = ((\sigma\alpha^2)/\chi)T$ определяется электропроводностью σ , термоэдс α , теплопроводностью χ материала термоэлемента и температурой T источника тепловой энергии [6].

Для получения материала с высокой термоэлектрической добротностью необходимо вещество, обладаю-

щее высокой проводимостью полупроводникового типа, высоким коэффициентом Зеебека и низкой (преимущественно решеточной) теплопроводностью. Следовательно, основная задача состоит в одновременной оптимизации трех указанных параметров, причем механизмы, определяющие понижение электрического сопротивления и повышение коэффициента термоэдс, не должны компенсировать друг друга.

Повысить добротность таких систем можно путем увеличения коэффициента Зеебека либо электрической проводимости или путем снижения решеточной теплопроводности. Для повышения ZT в халькогенидах была предпринята попытка создать твердый раствор в системе $SnTe-SnSe$ (20%), что позволило получить $ZT \sim 0.45$ при 700 К [7].

Известно достаточно много теоретических работ, например [8–10], в которых показано, что переход к наноструктурированному материалу должен увеличивать термоэлектрическую эффективность. В качестве механизмов такого увеличения рассматриваются рассеяние фононов на границах наночастиц [8], приводящее к снижению решеточной теплопроводности, и квантовое туннелирование носителей заряда через вакуумные либо диэлектрические зазоры между частицами, приводящее к росту электропроводности и термоэдс, а следовательно, и фактора мощности [9,10]. В этих работах показано, что наилучшие значения безразмерной термоэлектрической эффективности наноструктурированного материала на основе теллурида висмута должны достигать 3.5–3.6.

Целью настоящей работы являются синтез новых тонкопленочных композитов твердых растворов ($Sb_{0.9}Bi_{1.1}Te_{2.9}Se_{0.1}$) с углеродом и исследование их структуры, электрических и термоэлектрических свойств.

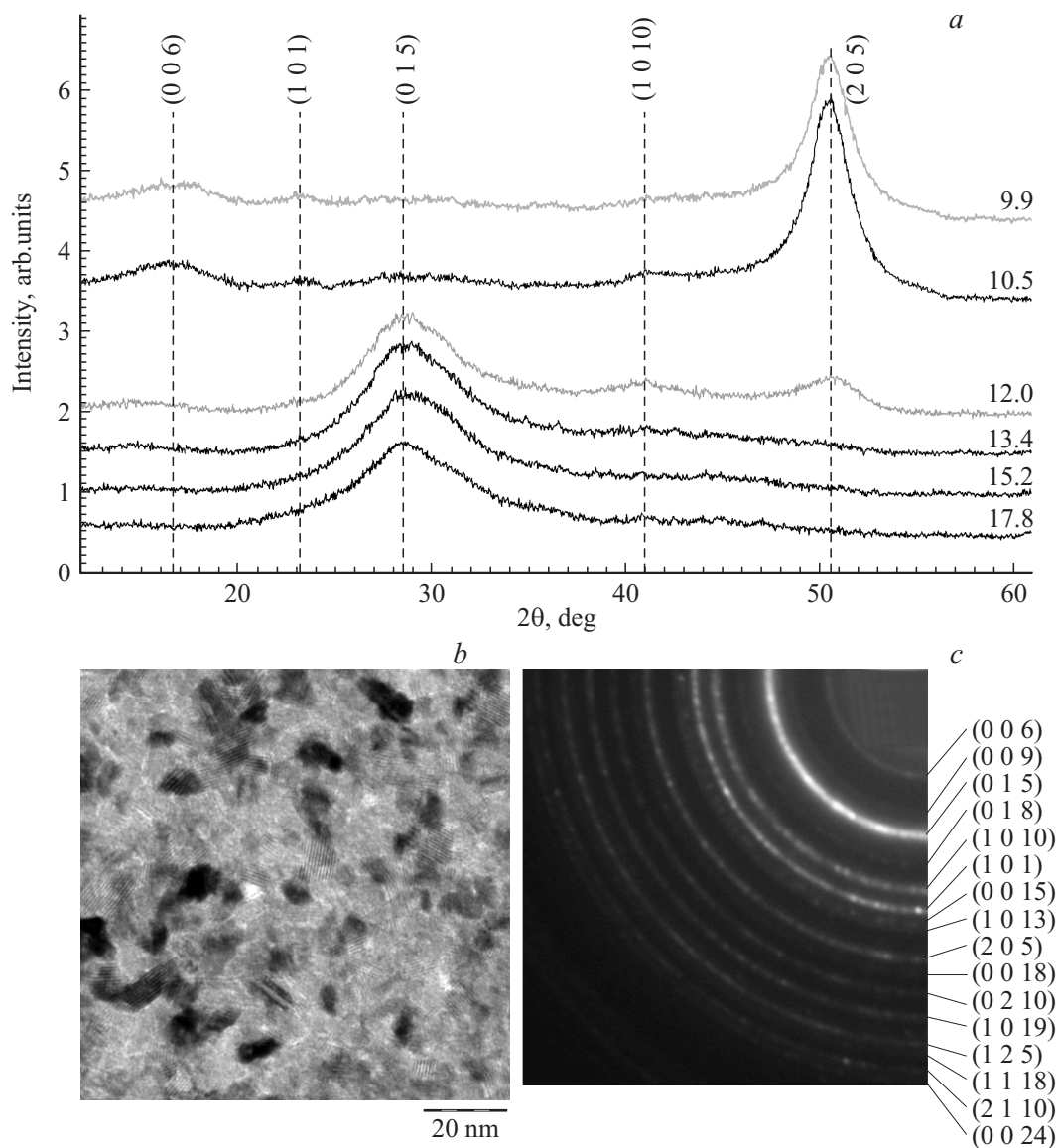


Рис. 1. Дифрактограммы тонких пленок образцов системы $Sb_{0.9}Bi_{1.1}Te_{2.9}Se_{0.1}-C$ (около кривых указано содержание углерода в at.%) (a), микрофотография (b) и электронная дифракция (c) образца с содержанием углерода 17 at.%.

2. Методика эксперимента

Для получения образцов применялся метод ионно-лучевого распыления, являющийся разновидностью метода ионно-плазменного распыления, при котором ионы инертного газа из независимого источника направлялись потоком высокой энергии на мишень. Поскольку данный источник ионов не связан с объектом распыления, он позволяет распылять металлы и сплавы, полупроводники и диэлектрики. При получении исследуемых композитов в качестве материала матрицы использован углерод. Компоненты твердого раствора $Sb_{0.9}Bi_{1.1}Te_{2.9}Se_{0.1}$ не образуют карбидов или твердых растворов с углеродом, поэтому при совместном осаждении полупроводника ($Sb_{0.9}Bi_{1.1}Te_{2.9}Se_{0.1}$) и углерода в условиях фазового расслоения наиболее

выгодно образование пленок с гранулированной структурой.

В качестве подложек были использованы ситалловые пластины СТ-50 размером 60×48 mm для электрических и рентгеновских исследований; монокристаллы поваренной соли для электронной просвечивающей микроскопии. Благодаря использованию оригинальной составной мишени, представляющей собой полупроводниковое основание размером 270×80 mm с закрепленными на нем навесками углерода, на подложке в одном технологическом цикле распыления можно получать образцы с широким диапазоном концентраций углерода. Объектами исследований были тонкопленочные образцы $Sb_{0.9}Bi_{1.1}Te_{2.9}Se_{0.1}-C$, полученные методом ионно-лучевого распыления составной мишени в атмосфере аргона ($P_{Ar} = 3.6 \cdot 10^{-4}$ Torr) с последующей конденса-

цией на подложки. Толщина полученных пленок измерялась на интерферометре МИИ-4 и менялась от 2.5 до 3 μm .

Зависимость термоэдс композитов от концентрации углерода получена посредством измерения каждого образца при комнатной температуре методом горячего зонда. Материалом холодного и горячего зондов служила серебряная проволока чистотой 99.999%. Температурные зависимости термоэдс измерены по дифференциальной методике в диапазоне температур 77–300 К. Для измерения использовались напыленные на ситалловую подложку образцы пленок композитов шириной 3 mm и длиной 40–60 mm, вдоль которых создавался температурный градиент. Относительная погрешность измерения значений термоэдс составила не более 3%.

Температурные и концентрационные зависимости удельного электрического сопротивления были измерены двухзондовым методом на постоянном токе при помощи универсального цифрового мультиметра В7-78/1. Относительная погрешность измерения электрического сопротивления исследуемых гранулированных композитов не превышала 2%.

Химический состав образцов определялся с помощью энергодисперсионной приставки INCA X-MAX (Oxford Instruments) к растровому электронному микроскопу CARL ZEISS EVO MA 10. Структура исследовалась методом рентгеновской дифрактометрии на приборе Bruker D2 Phaser, обработка результатов осуществлялась с помощью программных средств Bruker DIFFRAC EVA 3.0 и TOPAS 4.2. Фотографии морфологии образцов и картины электронной дифракции были получены на просвечивающем электронном микроскопе CARL ZEISS LIBRA 120.

Анализ структуры и морфологии образцов показал, что тонкие пленки $\text{Sb}_{0.9}\text{Bi}_{1.1}\text{Te}_{2.9}\text{Se}_{0.1}-\text{C}$ являются композитами, в которых кристаллики твердого раствора $\text{Sb}_{0.9}\text{Bi}_{1.1}\text{Te}_{2.9}\text{Se}_{0.1}$ с размером 1.9–3.8 nm хаотически расположены в матрице аморфного углерода, при этом с уменьшением доли углерода размеры включений увеличиваются (рис. 1).

Кристаллическая структура включений $\text{Sb}_{0.9}\text{Bi}_{1.1}\text{Te}_{2.9}\text{Se}_{0.1}$ ромбоэдрическая с пространственной группой $D_{3d}^5(R\bar{3}m)$ и параметрами решетки $a = 4.138 \text{ \AA}$, $c = 29.466 \text{ \AA}$. Из картин рентгеновской дифракции также следует, что в пленках с концентрацией углерода менее 12 at.% проявляется текстура (205).

Таким образом, добавление углерода в композиты $\text{Sb}_{0.9}\text{Bi}_{1.1}\text{Te}_{2.9}\text{Se}_{0.1}-\text{C}$ приводит, с одной стороны, к уменьшению размера кристаллитов, а с другой — к подавлению анизотропии роста кристаллитов в пленке.

3. Экспериментальные результаты

На рис. 2 приведены зависимости удельного электрического сопротивления и термоэдс полученной системы

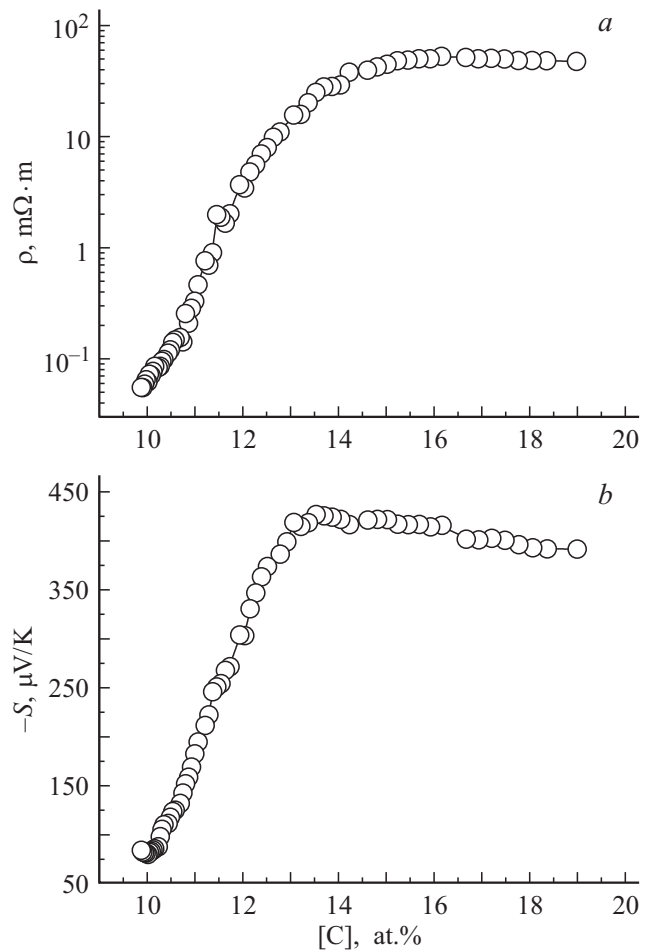


Рис. 2. Зависимости удельного электрического сопротивления (a) и термоэдс (b) тонких пленок $\text{Sb}_{0.9}\text{Bi}_{1.1}\text{Te}_{2.9}\text{Se}_{0.1}-\text{C}$ от концентрации углерода.

от концентрации углерода, характерные для перколяционной системы с порогом протекания $\sim 10.5 \text{ at.\% C}$, в которой аморфный углерод выступает в роли матрицы. Знак термоэдс во всем исследованном диапазоне отрицательный, что свидетельствует о доминирующем влиянии электронов в переносе заряда. Следует отметить, что абсолютные значения как термоэдс, так и удельного электросопротивления выше, чем полученные в [11] для тонких пленок чистого теллурида висмута. Установленная закономерность может быть объяснена особенностями электропереноса, реализуемыми в данной гетерогенной системе.

Для определения механизмов электрической проводимости в композитах $\text{Sb}_{0.9}\text{Bi}_{1.1}\text{Te}_{2.9}\text{Se}_{0.1}-\text{C}$ были исследованы температурные зависимости электрического сопротивления и термоэдс в интервале температур 77–300 К (рис. 3, a и b). С увеличением температуры наблюдается уменьшение электрического сопротивления всех полученных композитов в исследуемом диапазоне температур (рис. 3, a). При этом в композитах с высокой концентрацией углерода в области азотных температур

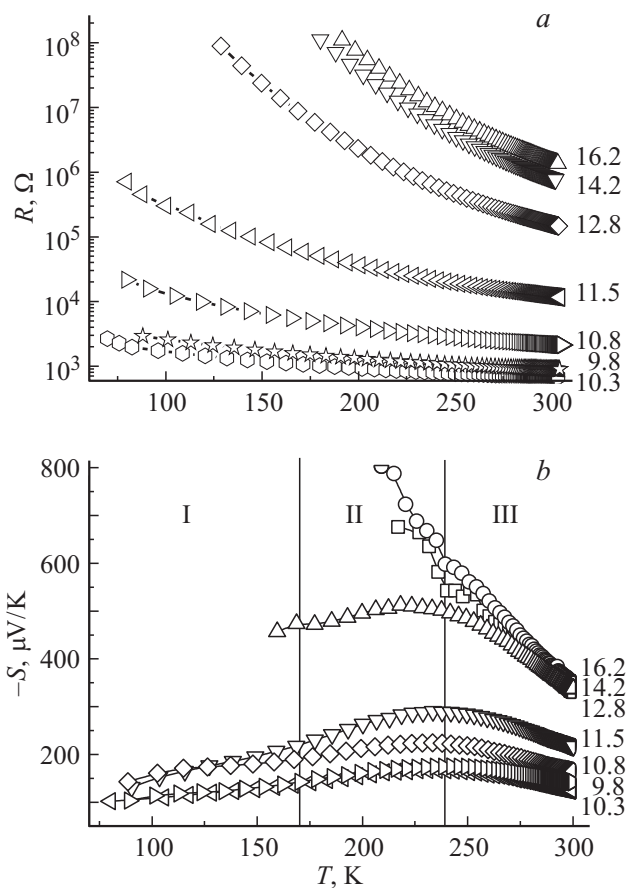


Рис. 3. Зависимости электрического сопротивления (а) и термоэдс (b) тонких пленок $Sb_{0.9}Bi_{1.1}Te_{2.9}Se_{0.1}-C$ от температуры в диапазоне 77–300 К. Около кривых указано содержание углерода в at.%.

электрическое сопротивление настолько высокое, что применяемыми приборами его измерить не удалось.

Температурные зависимости термоэдс имеют вид кривых с максимумом, высота которого растет с увеличением концентрации углерода (рис. 3, b).

4. Обсуждение результатов

Для установления механизмов электропереноса полученные зависимости электрического сопротивления от температуры были перестроены в координатах $\ln R \propto f(1/T^n)$ (где степень n принимала значения 1/4, 1/2, 1), $\ln R \propto f(\ln T)$ и $\ln R \propto f(\ln(1/T))$, а зависимости термоэдс — в координатах $S \propto f(\ln T)$, $S \propto f(1/T)$ и $S \propto f(T^{1/2})$.

Анализ полученных результатов удобно провести отдельно для образцов с концентрацией углерода больше 12 at.% и меньше 12 at.%.

Следуя описанной выше процедуре, удалось установить, что для образцов с концентрацией углерода выше 12 at.% температурные зависимости электропроводности и термоэдс имеют линейный участок в координатах

$\ln R \propto f(1/T)$ и $S \propto f(1/T)$ соответственно (рис. 4, а и b). Следовательно, температурную зависимость электрического сопротивления ρ исследованных нанокompозитов в диапазоне температур 250–300 К можно описать уравнением Аррениуса [12,13]

$$\rho = \rho_0 \exp\left(-\frac{E_a^R}{2kT}\right), \quad (1)$$

где E_a^R — энергия активации электрической проводимости, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура.

При этом для температурной зависимости термоэдс в этой области температур должна быть справедлива формула [12–14]

$$S = \pm \frac{k}{c} \left(\frac{E_a^S}{kT} + A \right), \quad (2)$$

где e — заряд электрона, A — постоянная, E_a^S — энергия активации термоэдс.

По экспериментальным зависимостям (рис. 4, а и b) были определены значения энергии активации проводимости E_a^R и термоэдс E_a^S , которые приведены в табл. 1.

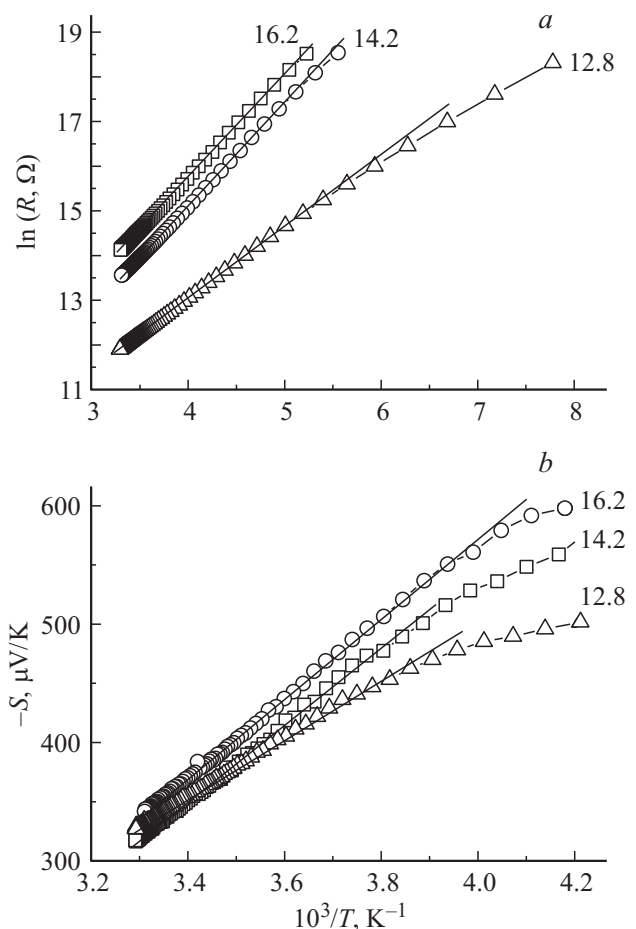


Рис. 4. Зависимости $\ln R \propto f(1/T)$ (а) и $S \propto f(1/T)$ (b) тонких пленок $Sb_{0.9}Bi_{1.1}Te_{2.9}Se_{0.1}-C$ с концентрацией углерода выше 12 at.%. Около кривых указано содержание углерода в at.%.

Таблица 1. Энергии активации проводимости и термоэдс, а также средняя энергия прыжка для тонких пленок $Sb_{0.9}Bi_{1.1}Te_{2.9}Se_{0.1}-C$ в интервале температур 250–300 К

Концентрация углерода, at.%	E_a^R , eV	E_a^S , eV	W_h , eV
16.2	0.399	0.320	0.079
14.2	0.392	0.331	0.061
12.8	0.278	0.252	0.026

Как видно из табл. 1, значения энергии активации электропроводности и термоэдс различаются на некоторую величину W_h , уменьшающуюся с уменьшением содержания углерода в образцах. Согласно [12], данный факт может выступать в роли критерия определения прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка по локализованным состояниям в хвосте локализованных состояний на краю зоны проводимости, тогда энергию W_h можно интерпретировать как энергию прыжка, а формулу (1) более корректно переписать в виде

$$\rho = \rho_0 \exp\left(-\frac{E_a^{R*} + W_h}{2kT}\right), \quad (3)$$

где $E_a^{R*} = E_a^S = E_A - E_F$, E_A — энергия на краю зоны проводимости, E_F — энергия Ферми.

Отметим, что значения E_a^{R*} и E_a^S совпадают с величинами энергии активации, рассчитанными для пленок чистого алмазоподобного аморфного углерода, полученного различными способами [15,16].

Согласно Мотту, энергия прыжка обратно пропорциональна плотности состояний на уровне Ферми. При уменьшении содержания углерода растет количество дефектов матрицы, что должно приводить к росту плотности локализованных состояний и, следовательно, к уменьшению W_h , что и происходит в данных композитах (табл. 1).

Для образцов с концентрацией углерода меньше 12 at.% на температурных зависимостях термоэдс можно выделить три участка, внутри каждого из которых S изменяется монотонно (рис. 3, *b* участки I, II и III).

Анализ полученных зависимостей показал, что в области 77–150 К температурная зависимость электрического сопротивления хорошо спрямляется в координатах $\ln R \propto f(1/T)^{1/4}$ (рис. 5, *a*), а нелинейный рост термоэдс с температурой подчиняется закону $T^{1/2}$ (рис. 5, *b*). Это свидетельствует о том, что неупорядоченная структура исследуемых композитов способствует проявлению прыжковой проводимости электронов с переменной длиной прыжка по локализованным состояниям, лежащим в узкой полосе энергий вблизи уровня Ферми.

Тогда, согласно [12], выражение для проводимости имеет следующий вид

$$\sigma = e^2 r^2 v_{ph} g \exp\left(-\frac{B}{T}\right), \quad (4)$$

где

$$B = \frac{16}{a^3 k g(E_F)}, \quad (5)$$

r — длина прыжка, v_{ph} — фактор спектра фононов взаимодействия, $g(E_F)$ — плотность состояний на уровне Ферми, a — радиус локализации волновой функции электрона.

Из данных рис. 5, *a* были получены значения величин B для исследованных составов композитов. Зная B и предполагая, что процесс переноса носителей заряда лимитируется прыжками между нанокристалликами $Sb_{0.9}Bi_{1.1}Te_{2.9}Se_{0.1}$, для оценки плотности локализованных состояний принимаем радиус локализации $a \approx 3.2$ nm (средний размер кристаллитов). Полученные значения плотности состояний на уровне Ферми для разных составов композитов представлены в табл. 2 и на рис. 6. При уменьшении концентрации углерода до значения порога протекания наблюдается увеличение плотности состояний на уровне Ферми (рис. 6). За порогом плотность состояний на уровне Ферми практически не зависит от концентрации C .

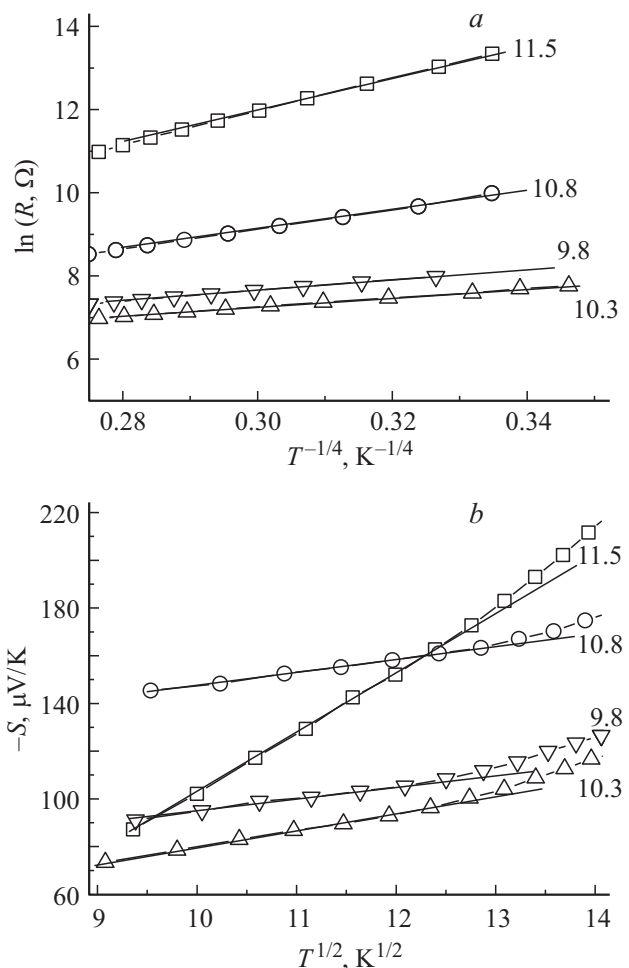


Рис. 5. Зависимость $\ln R \propto f(1/T)^{1/4}$ (*a*) и $S \propto f(T^{1/2})$ (*b*) тонких пленок $Sb_{0.9}Bi_{1.1}Te_{2.9}Se_{0.1}-C$. Около кривых указано содержание углерода в at.%.

Таблица 2. Параметры модели прыжковой проводимости электронов с переменной длиной прыжка по локализованным состояниям, лежащим в узкой полосе энергий вблизи уровня Ферми для пленок $Sb_{0.9}Bi_{1.1}Te_{2.9}Se_{0.1}-C$

Концентрация углерода, at.%	Тангенс угла наклона	$B^{1/4}$, $K^{1/4}$	B , K	Плотность локализованных состояний, $1/(eV \cdot cm^3)$	Средняя длина прыжка при 140 K, nm	$\left(\frac{\partial \ln g(E)}{\partial E}\right)_{E=E_F}$, eV^{-1} ($T = 140 K$)	W_{FRH} , eV ($T = 140 K$)
11.5	40.217	40.217	$2.616 \cdot 10^6$	$2.164 \cdot 10^{18}$	14.03	1.477	0.141
10.8	23.98	23.98	$3.307 \cdot 10^5$	$1.712 \cdot 10^{19}$	8.366	6.231	0.084
10.3	11.173	11.173	$1.558 \cdot 10^4$	$3.633 \cdot 10^{20}$	3.898	16.779	0.039
9.8	12.847	12.847	$2.724 \cdot 10^4$	$2.078 \cdot 10^{20}$	4.482	20.496	0.045

Проведем также оценку средней энергии прыжка, которая в случае прыжков с переменной длиной должна быть равна

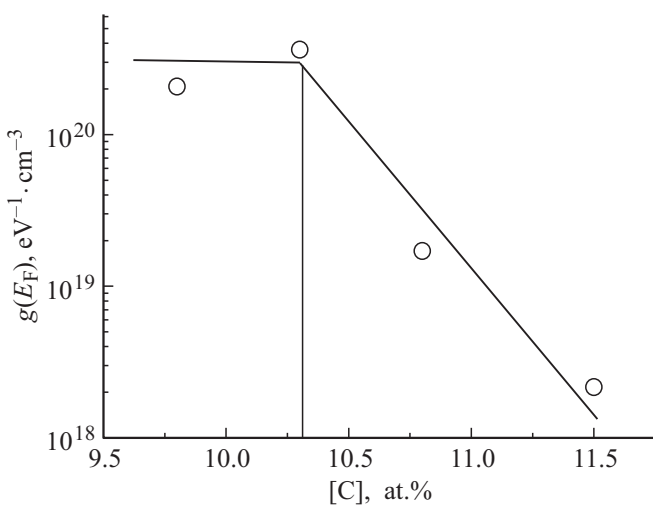
$$W_{VRH} = k(BT^3)^{1/4}. \quad (6)$$

Если в интервале 77–150 K имеет место прыжковый механизм проводимости с переменной длиной прыжка по локализованным состояниям, лежащим в узкой полосе энергий вблизи уровня Ферми, то для термоэдс должно быть справедливо выражение [12]

$$S = \frac{k^2}{2e} \sqrt{TB} \left(\frac{\partial \ln g(E)}{\partial E} \right)_{E=E_F}. \quad (7)$$

Учитывая полученные ранее значения B и S (табл. 2), можно оценить производные логарифма плотности локализованных состояний по энергии для различных температур. Результаты таких оценок для исследованных композитов при $T = 140 K$ представлены в табл. 2.

Интересно, что асимптотика температурных зависимостей термоэдс для композитов, находящихся за порогом протекания, к $T \rightarrow 0$ не дает значения $S(T \rightarrow 0) = 0$. Данное обстоятельство указывает на то, что в области низких температур $T < 80 K$ наблюдается проявление

**Рис. 6.** Зависимость плотности электронных состояний на уровне Ферми тонких пленок $Sb_{0.9}Bi_{1.1}Te_{2.9}Se_{0.1}-C$ от концентрации углерода.**Таблица 3.** Параметры модели прыжковой проводимости электронов по ближайшим соседям для пленок $Sb_{0.9}Bi_{1.1}Te_{2.9}Se_{0.1}-C$

Концентрация углерода, at.%	$\left(\frac{\partial \ln g(E)}{\partial E}\right)_{E=E_F}$, eV^{-1} ($T = 180 K$)	W_{NNH} , eV	r_0 , nm ($T = 180 K$)
11.5	83.8	0.044	13.6
10.8	70.4	0.024	8.3
10.3	53.5	0.012	3.8
9.8	51.5	0.014	4.3

дополнительного механизма электропроводности и термоэдс.

Таким образом, учитывая приведенные выше аргументы, а также реалистичность и согласованность проведенных оценок модельных параметров, для исследованных композитов можно с достаточной степенью уверенности утверждать, что прыжковый механизм электропереноса с переменной длиной прыжка по локализованным состояниям в узкой полосе энергий на уровне Ферми является доминирующим в области температур 77–150 K.

Дальнейшее увеличение температуры приводит к отклонению зависимостей электросопротивления и термоэдс от выраженных формулами (4) и (7) соответственно. Тщательный анализ показал, что в области температур 150–210 K рост термоэдс с температурой происходит по линейному закону (рис. 7, b), а зависимость электросопротивления в данном интервале температур может быть описана прямой линией в координатах $\ln R \propto f(1/T)$ (рис. 7, a).

Если рассматривать обозначенный температурный интервал как область реализации прыжковой проводимости по ближайшим соседям, то, согласно [12], для электросопротивления и термоэдс должны выполняться равенства

$$\rho = \rho_1 \exp\left(-\frac{W_{NNH}}{kT}\right), \quad (8)$$

$$S = \frac{2\pi}{3} \frac{k^2 T}{e} \left(\frac{\partial}{\partial E} \ln g(E) \right)_{E=E_F}, \quad (9)$$

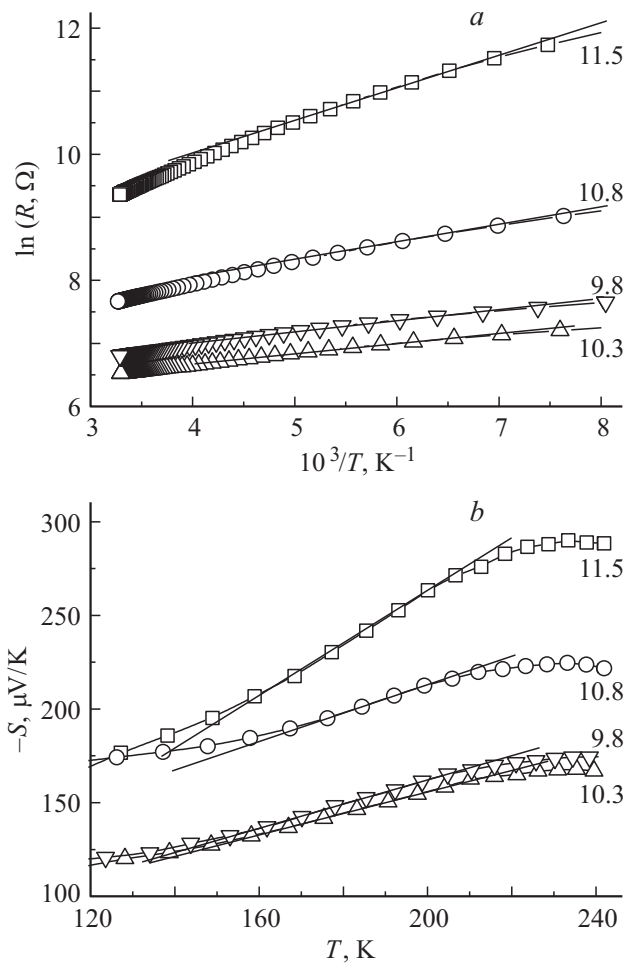


Рис. 7. Зависимости $\ln R \propto f(1/T)$ (a) и $S \propto f(T)$ (b) тонких пленок $\text{Sb}_{0.9}\text{Bi}_{1.1}\text{Te}_{2.9}\text{Se}_{0.1}-\text{C}$ с концентрацией углерода менее 12 at.% в области температур 120–240 К. Около кривых указано содержание углерода в at.%.

где W_{NNH} — энергия активации прыжка, задаваемая для прыжков по ближайшим соседям выражением

$$W_{\text{NNH}} = \frac{3}{4\pi r_0^3 N(E_F)}, \quad (10)$$

где r_0 — среднее расстояние между ближайшими соседями, $N(E_F)$ — плотность состояний на уровне Ферми.

Используя формулы (8) и (9), по данным рис. 7, a и b оценим значения энергии активации прыжка и производные логарифма плотности локализованных состояний. Результаты приведены в табл. 3.

Из табл. 2 и 3 видно, что при переходе от прыжкового механизма проводимости с переменной длиной прыжка к прыжковому по ближайшим соседям энергия активации прыжка уменьшается.

Поскольку проводимость с переменной длиной прыжка по локализованным состояниям на уровне Ферми, установленная ранее, и проводимость по ближайшим соседям должны проходить внутри одной и той же узкой полосы энергий, считая, что плотность локализованных

состояний не сильно зависит от температуры, на основе данных табл. 2 и формулы (10) можно оценить среднее расстояние между ближайшими соседями.

Сравнение данных табл. 2 и 3 приводит к следующим выводам.

1. Средняя длина прыжка при прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка согласуется с расстояниями между ближайшими соседями, рассчитанными для прыжковой проводимости по ближайшим соседям.

2. Значения энергий активации прыжка уменьшаются при переходе от прыжкового механизма проводимости с переменной длиной прыжка к прыжковому по ближайшим соседям.

3. Значения производных логарифма плотности локализованных состояний по энергии на уровне Ферми увеличиваются с повышением температуры, что может свидетельствовать либо об изменении распределения плотности состояний по энергиям с температурой, либо о смещении уровня Ферми в области локализованных состояний.

Кроме того, если считать, что при прыжках по ближайшим соседям ширина зоны локализованных состояний, лежащих около уровня Ферми, приблизительно равна удвоенной энергии активации прыжка, из табл. 3

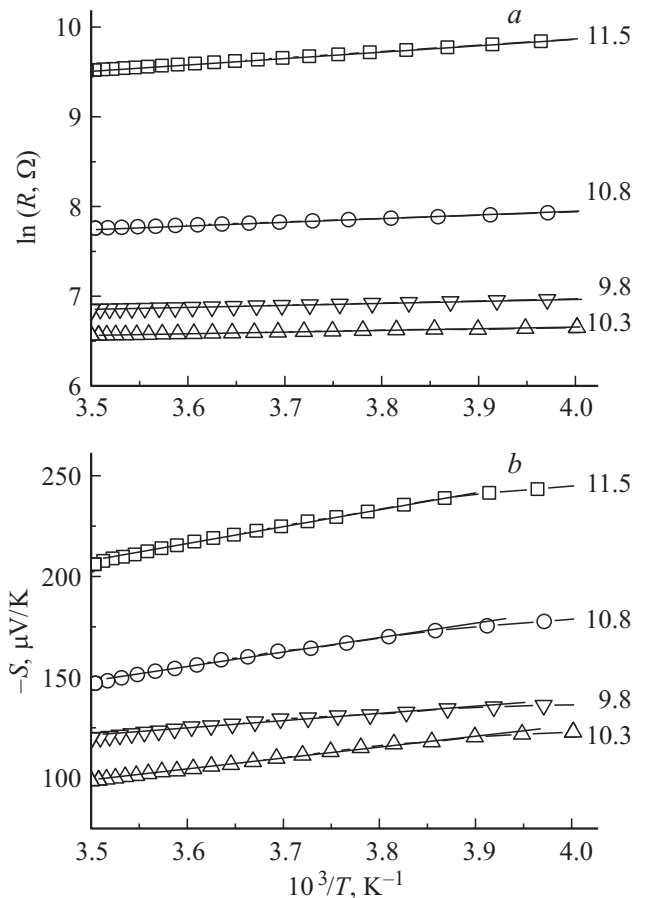


Рис. 8. Зависимость $\ln R \propto f(1/T)$ (a) и $S \propto f(1/T)$ (b) тонких пленок $\text{Sb}_{0.9}\text{Bi}_{1.1}\text{Te}_{2.9}\text{Se}_{0.1}-\text{C}$ в области температур 250–286 К. Около кривых указано содержание углерода в at.%.

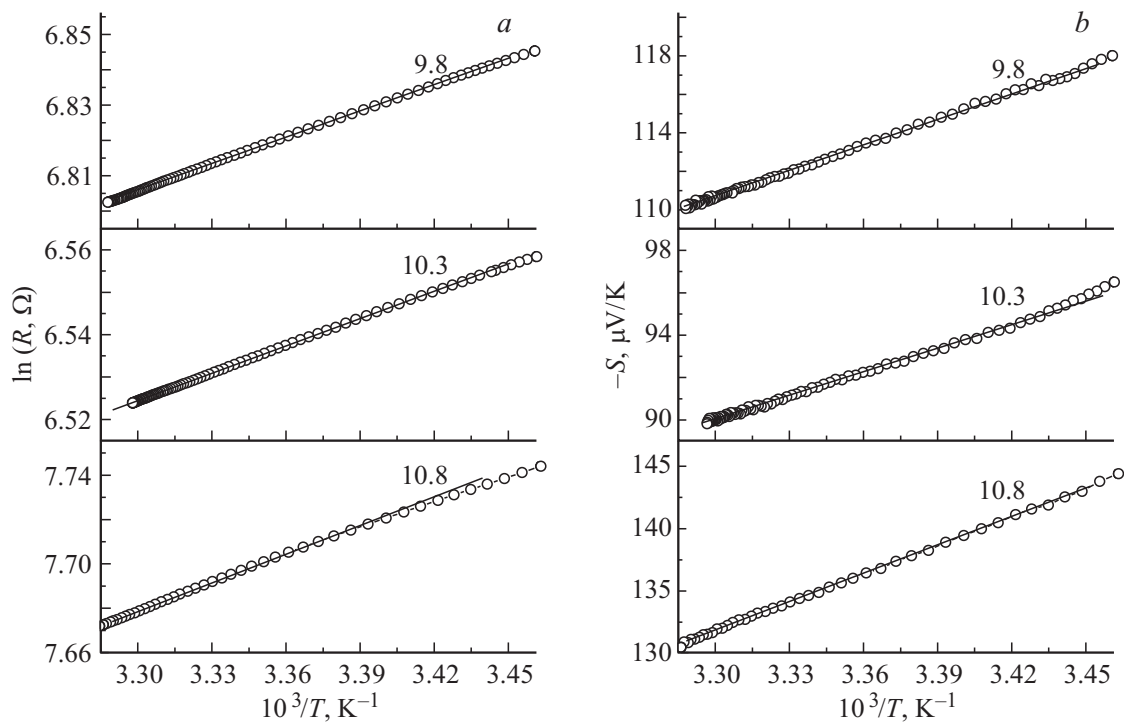


Рис. 9. Зависимость $\ln R \propto f(1/T)$ (a) и $S \propto f(1/T)$ (b) тонких пленок $Sb_{0.9}Bi_{1.1}Te_{2.9}Se_{0.1}-C$ в области температуры 290–305 К. Около кривых указано содержание углерода в at.%.

следует, что с добавлением углерода ширина этой зоны увеличивается.

Наличие линейного характера зависимости $\ln R \propto f(1/T)$ в диапазоне температур 240–286 К свидетельствует о термоактивируемом механизме переноса (рис. 8, a). Кроме того, при температурах выше 240 К зависимость для термоэдс имеет вид прямой линии в координатах $S \propto f(1/T)$ (рис. 8, b), что подтверждает термоактивируемый механизм электропереноса.

Следовательно, температурные зависимости электрического сопротивления и термоэдс также должны описываться уравнениями (1), (2).

По экспериментальным зависимостям $\ln R \propto f(1/T)$ и $S \propto f(1/T)$ (рис. 8, a и b) были определены значения энергии активации проводимости E_a^R и термоэдс E_a^S , которые приведены в табл. 4.

Энергии активации проводимости E_a^R и термоэдс E_a^S не совпадают, при этом $E_a^R > E_a^S$, как и в случае образцов с концентрацией углерода более 12 at.%. Таким образом, прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка по локализованным состояниям в хвосте локализованных состояний на краю зоны проводимости также является доминирующим механизмом электропереноса в образцах с концентрацией углерода менее 12 at.% при температурах 240–286 К. Так же как и ранее, произведем оценку энергии прыжка. Из табл. 4 видно, что для образцов за порогом протекания (< 10.5 at.%. C) энергия прыжка на порядок меньше, чем для образцов до порога протекания.

При дальнейшем увеличении температуры на экспериментальных зависимостях $\ln R \propto f(1/T)$ и $S \propto f(1/T)$ (рис. 9, a и b) был обнаружен излом, свидетельствующий о смене доминирующего механизма электропереноса. Анализ показал, что в области температур 290–300 К

Таблица 4. Энергии активации проводимости и термоэдс, а также средняя энергия прыжка для тонких пленок $Sb_{0.9}Bi_{1.1}Te_{2.9}Se_{0.1}-C$ в области температур 240–286 К

Концентрация углерода, at.%	E_a^R , eV	E_a^S , eV	W_h , eV
11.5	0.134	0.119	0.015
10.8	0.0622	0.0434	0.0188
10.3	0.0346	0.0331	0.0015
9.8	0.03996	0.0386	0.00136

Таблица 5. Энергии активации проводимости и термоэдс тонких пленок $Sb_{0.9}Bi_{1.1}Te_{2.9}Se_{0.1}-C$ в области температур 290–300 К

Концентрация углерода, at.%	E_a^R , eV	E_a^S , eV
10.8	0.0760 ± 0.005	0.0762 ± 0.005
10.3	0.0368 ± 0.005	0.0366 ± 0.005
9.8	0.0456 ± 0.005	0.0452 ± 0.005

полученные зависимости являются активационными и могут описываться уравнениями (1) и (2). Значения энергии активации проводимости E_a^R и термоэдс E_a^S , рассчитанные по данным рис. 9, a и b , приведены в табл. 5.

Из табл. 5 видно, что энергии активации проводимости E_a^R и термоэдс E_a^S совпадают с точностью до погрешности измерения. Следовательно, в диапазоне температур 290–300 К реализуется перенос носителей заряда, возбужденных за край подвижности в нелокализованные состояния, а выражения для электропроводности и термоэдс могут быть заданы в виде

$$\rho = \rho_2 \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{kT}\right), \quad (11)$$

$$S = -\frac{k}{e} \left(\frac{E_C - E_F}{kT} + A \right), \quad (12)$$

где E_C — энергия на краю подвижности.

Таким образом, в исследованных композитах в различных температурных интервалах реализуются разные механизмы проводимости, что сопровождается изменением температурных зависимостей электрического сопротивления и термоэдс.

5. Выводы

1. Методом ионно-лучевого распыления составной мишени в атмосфере аргона синтезированы тонкопленочные образцы полупроводникового твердого раствора $\text{Sb}_{0.9}\text{Bi}_{1.1}\text{Te}_{2.9}\text{Se}_{0.1}$ с углеродом. Методами рентгеновской и электронной дифракции, а также просвечивающей электронной микроскопии установлено, что синтезированные пленки $\text{Sb}_{0.9}\text{Bi}_{1.1}\text{Te}_{2.9}\text{Se}_{0.1}$ –C являются наноструктурированными. Показано, что добавление углерода в твердый раствор $\text{Sb}_{0.9}\text{Bi}_{1.1}\text{Te}_{2.9}\text{Se}_{0.1}$ приводит к подавлению роста кристаллитов и снижению анизотропии тонких пленок $\text{Sb}_{0.9}\text{Bi}_{1.1}\text{Te}_{2.9}\text{Se}_{0.1}$ –C.

2. Исследования концентрационных зависимостей удельного электрического сопротивления тонких пленок $\text{Sb}_{0.9}\text{Bi}_{1.1}\text{Te}_{2.9}\text{Se}_{0.1}$ –C показали, что они имеют вид S-образных кривых, типичный для перколяционных систем (рис. 2, a).

3. Исследования низкотемпературных зависимостей электрического сопротивления и термоэдс в области температур 77–300 К показали последовательную смену доминирующих механизмов проводимости: прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка по локализованным состояниям, лежащим в узкой полосе энергий вблизи уровня Ферми, при температурах 77–150 К, прыжковая проводимость по ближайшим соседям при температурах 150–210 К, прыжковый механизм электропереноса с переменной длиной прыжка в хвосте локализованных состояний на краю зоны проводимости при температурах, близких к комнатным, сменяющийся

для образцов за порогом протекания переносом носителей заряда, возбужденных за край подвижности в нелокализованные состояния.

Список литературы

- [1] Г. Голдсмид. Применение термоэлектричества. Физматлит, М. (1963). 320 с.
- [2] D.M. Rowe. CRC handbook of thermoelectrics. CRC Press, Boca Raton, London–N.Y.–Washington (1995). 701 p.
- [3] Б.С. Поздняков, Е.А. Коптелов. Термоэлектрическая энергетика. Атомиздат, М. (1974). 264 с.
- [4] Г.А. Громов. Компоненты и технологии **158**, 87 (2014).
- [5] Б.М. Гольцман, З.М. Дашевский, В.И. Кайданов, Н.В. Коломоец. Пленочные термоэлементы: физика и применение. Наука, М. (1985). 119 с.
- [6] А.Ф. Иоффе. Полупроводниковые термоэлементы. Изд-во АН СССР, М. (1960). 188 с.
- [7] K.R. Stevens, M.G. Kanatzidis, S. Johnsen, S.N. Girard. *Nanoscape* **7**, 52 (2010).
- [8] Л.П. Булат, И.А. Дрabbкин, В.В. Каратаев. ФТТ **52**, 1712 (2010).
- [9] Л.П. Булат, В.В. Освенский, Ю.Н. Пархоменко, Д.А. Пшенин-Северин. ФТТ **54**, 20 (2012).
- [10] А.А. Снарский, А.К. Сарычев, И.В. Безсуднов, А.Н. Лагарьков. ФТП **46**, 677 (2012).
- [11] L.M. Goncalves, P. Alpuimb, G. Minc, D.M. Rowes, C. Couto, J.H. Correia. *Vacuum* **82**, 1499 (2008).
- [12] Н. Мотт, Э. Дэвис. Электронные процессы в некристаллических веществах. Мир, М. (1982). 658 с.
- [13] О.Е. Парфенов, Ф.А. Шклярук. ФТП **41**, 9, 1041 (2007).
- [14] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. Электронные свойства легированных полупроводников. Наука, М. (1979). 416 с.
- [15] J. Robertson. *Mater. Sci. Eng. R* **37**, 129 (2002).
- [16] J. Robertson. *Mater. Sci. Forum* **52**, 125 (1989).