

## Теплопроводность $\text{Bi}_2\text{Te}_3 : \text{Sn}$ и влияние на нее дополнительного легирования атомами $\text{Pb}$ и $\text{I}$

© М.К. Житинская, С.А. Немов, Т.Е. Свечникова\*, Л.Н. Лукьянова\*\*, П.П. Константинов\*\*, В.А. Кутасов\*\*

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

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

\*\* Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 12 ноября 2002 г.)

Изучено изменение теплопроводности решетки  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  как под влиянием введения только атомов олова, так и при одновременном легировании атомами олова и акцепторной или донорной примесью. Экспериментальные данные, полученные при комнатной температуре и температуре жидкого азота, свидетельствуют в пользу справедливости модели квазилокальных примесных состояний, связанных с атомами олова.

Теллурид висмута, так же как и теллурид свинца, обладает высокой поляризуемостью кристаллической решетки. Поэтому нейтральные и заряженные примеси в этих материалах оказывают различное влияние на рассеяние фононов [1,2]. В этих соединениях эффективное сечение рассеяния фононов  $\Phi$  на заряженных примесях в несколько раз превышает сечение рассеяния на нейтральных примесях. Данный экспериментальный факт мы используем в настоящей работе для изучения зарядового состояния примесных атомов олова в  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

О необычном влиянии атомов олова на электрофизические свойства теллурида висмута сообщалось в работах [3–5]. Наблюдаемые особенности были объяснены присутствием резонансных состояний на фоне разрешенного зонного спектра валентной зоны. Кроме того, теллурид висмута — соединение с большим количеством антиструктурных дефектов, часть атомов висмута (около 1 at.%) располагается в двух возможных позициях теллура  $\text{Bi}_{\text{Te}(1)}$  и  $\text{Bi}_{\text{Te}(2)}$ . Расположение атомов в слое записывается следующим образом:  $\text{Te}^{(1)}\text{—Bi—Te}^{(2)}\text{—Bi—Te}^{(1)}$ . Поэтому при легировании атомами металла путем замещения  $\text{Bi} \rightarrow \text{Sn}$  атомы олова могут размещаться в трех различных позициях: на местах  $\text{Te}^{(1)}$ ,  $\text{Te}^{(2)}$  и  $\text{Bi}$ . Естественно, что зарядовое состояние  $\text{Sn}$  в этих положениях будет различным.

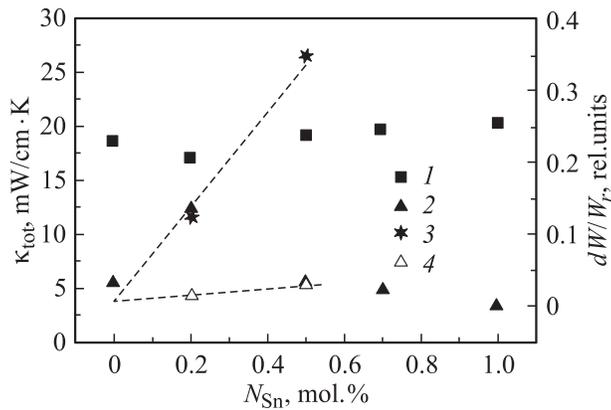
Эксперимент проводился в два этапа. Сначала изучалось влияние различного количества введенных атомов олова на теплопроводность решетки  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Затем были проведены опыты по дополнительному легированию: исследовалось изменение теплопроводности решетки  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , легированного атомами олова и одновременно либо донорной (атомами галогенов), либо акцепторной (атомами свинца) примесью.

Монокристаллические образцы  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  были выращены и методом Чохральского, и методом направленной кристаллизации. Состав образцов, легированных только оловом, описывался химической формулой  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Te}_3$ , где  $x = 0, 0.002, 0.005, 0.007, 0.01, 0.02$  ( $x = 0.01$  соответствует  $6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ). Образцы, легированные одновременно оловом и иодом (хлором), описывались

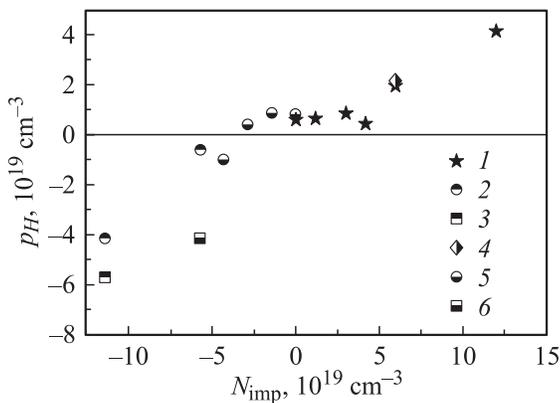
формулой  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Te}_3 + y\text{SbI}_3(\text{CdCl}_2)$ , где  $x = 0.005, 0.01, 0.02$  и  $y = 0.05, 0.1, 0.15 \text{ wt.}\%$ . Образцы, легированные одновременно оловом и свинцом, имели состав  $\text{Bi}_{2-x-z}\text{Sn}_x\text{Pb}_z\text{Te}_3$  (значения  $x$  те же,  $z = 0.005, 0.01, 0.02, 0.03$ ). Содержание примесей контролировалось химическим и рентгеновским анализом. Однородность распределения примесей в образцах оценивалась с помощью термозонда при комнатной температуре. Наряду с измерениями теплопроводности  $\kappa_{\text{tot}}$  мы измеряли следующие независимые компоненты кинетических тензоров: Холла  $R_{123}$  и  $R_{321}$ , термоэдс  $S_{11}$  и  $S_{33}$  и электропроводности  $\sigma_{11}$ . Теплопроводность измерялась стационарным методом. Тепловой поток и электрический ток направлялись вдоль плоскостей спайности (индексы 1,2). Коэффициент Холла измерялся двумя способами: в переменных и постоянных электрическом и магнитном полях.

В сильно легированных полупроводниках в области примесной проводимости общая теплопроводность записывается в виде  $\kappa_{\text{tot}} = \kappa_L + \kappa_e$ , где  $\kappa_L$  — теплопроводность кристаллической решетки,  $\kappa_e$  — электронная теплопроводность, которая определялась по закону Видемана–Франца  $\kappa_e = L\sigma T$ ,  $L$  — число Лоренца. Число Лоренца  $L$  рассчитывалось с учетом степени вырождения электронного газа [2].

Рассмотрим полученные результаты. Из рис. 1 видно, что введение только атомов олова почти не изменяет величину общей теплопроводности  $\kappa_{\text{tot}}$ , которая остается практически постоянной, за исключением начального участка. Тепловое сопротивление решетки  $W_r$  при введении примеси олова в количестве до  $N_{\text{imp}} = 0.2 \text{ at.}\%$  растет. По-видимому, атомы олова в малом количестве (до 0.2 at.%) преимущественно размещаются в узлах теллура  $\text{Te}^{(2)}$ , в этих позициях они электрически активны и отдают свои электроны в валентную зону. Данное предположение подтверждается уменьшением концентрации дырок (точки 1 на рис. 2). Атомы  $\text{Sn}$  заряжены, и тепловое сопротивление решетки возрастает из-за дополнительного рассеяния фононов на заряженной примеси.



**Рис. 1.** Зависимости теплопроводности  $\kappa_{\text{tot}}$  (1) и относительной величины теплового сопротивления решетки  $dW/W_r$  (2–4)  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  от концентрации введенной примеси. 1, 2 — примесь олова, 3 — заряженная примесь, 4 — нейтральная примесь (3, 4 — данные работы [6]).



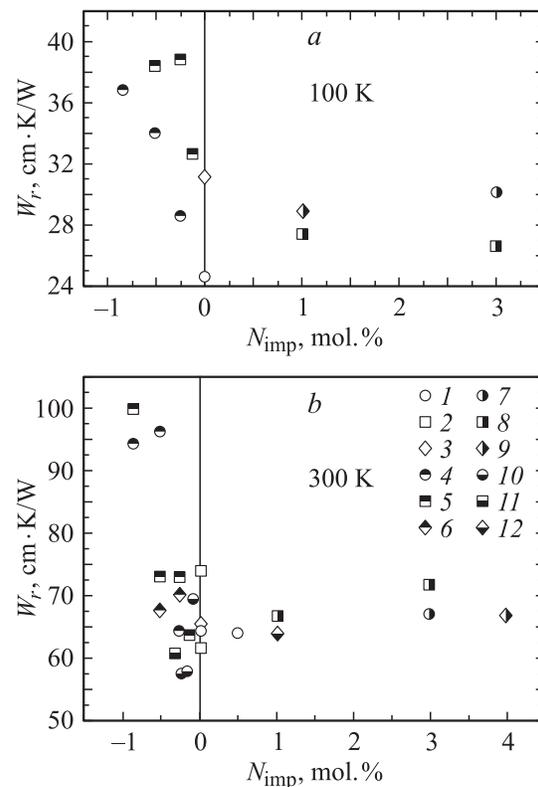
**Рис. 2.** Изменение холловской концентрации дырок в  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  при легировании атомами олова (1) и при дополнительном легировании атомами Cl (2, 3), Pb (4) и I (5, 6).

При дальнейшем повышении концентрации введенного олова (до 1 at. %) наблюдалось уменьшение теплового сопротивления решетки до значения, присущего нелегированному  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , которое оставалось неизменным при дальнейшем увеличении введенного олова. Вероятно, после заполнения мест  $\text{Bi}_{\text{Te}(2)}$  атомы Sn преимущественно занимают места  $\text{Bi}_{\text{Te}(1)}$ . Согласно выводам работы [7], атомы Sn в позициях  $\text{Te}^{(1)}$  создают резонансные уровни. В этих позициях атомы Sn оказываются нейтральными по отношению к решетке. Поскольку резонансный уровень расположен неглубоко в валентной зоне, на него переходит незначительное количество электронов из вышележащих состояний валентной зоны (полная концентрация дырок в валентной зоне  $p \sim 1 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3} \ll N_{\text{Sn}}$ ). Результаты измерений теплопроводности подтверждают это предположение. Тепловое сопротивление решетки в этой области концентраций примеси олова Sn хорошо описывается законом рассеяния фононов на нейтральных примесях (рис. 1).

Рассмотрим, как изменяется тепловое сопротивление решетки при одновременном легировании атомами Sn и акцептором (Pb) либо донорами (I, Cl). При дополнительном легировании  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Te}_3$  акцепторами (атомами Pb) тепловое сопротивление решетки также остается практически постоянным (точки 7–9 на рис. 3, a, b). В противоположность этому дополнительное легирование  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Te}_3$  донорами — атомами Cl (точки 4–6) или атомами I (точки 10–12) — приводит к увеличению теплового сопротивления решетки. Подобное поведение  $W_r$  ( $N_{\text{imp}}$ ) наблюдалось как при комнатной температуре, так и при температуре жидкого азота, что связано с доминирующим характером рассеяния фононов на примесях. Если считать, что различный характер изменения  $W_r$  при легировании донорами и акцепторами связан с особенностями рассеяния фононов в  $\text{Bi}_2\text{Te}_3:\text{Sn}$  при дополнительном легировании, из данных по теплопроводности с помощью формулы Иоффе можно оценить величину сечения рассеяния фотонов  $\Phi$

$$k_0/k = W_r/W_0 = 1 + (N/N_0)\Phi(l_0/a),$$

где  $N$  — концентрация примесей;  $N_0$  — число атомов вещества в  $1 \text{cm}^3$ ;  $a$  — расстояние между соседними атомами;  $l_0$  — средняя длина свободного пробега фонона в кристалле без примесей;  $\Phi$  — коэффициент в формуле  $S = Aa^2$  (сечение рассеяния фонона на примеси);  $k$  и  $k_0$ ,



**Рис. 3.** Тепловое сопротивление решетки  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , легированного только атомами Sn (1–3) и дополнительно легированного атомами Cl (4–6), Pb (7–9) и I (10–12).  $N_{\text{Sn}} = 0.5$  (1, 4, 7, 10), 1.0 (2, 5, 8, 11) и 2.0 mol.% (3, 6, 9, 12).  $T = 100$  (a) и 300 K (b).

$W_r$  и  $W_0$  — решеточная теплопроводность и тепловое сопротивление решетки в кристалле с примесью и без нее соответственно.

Оказалось, что величина  $\Phi$  практически постоянна и равна  $\Phi \sim 1.3$  во всей области дополнительного легирования  $\text{Bi}_2\text{Te}_3:\text{Sn}$  акцепторной примесью (атомами Pb) и при легировании донорной примесью (атомами Cl и I) в количестве до 0.5 mol.%. При увеличении количества дополнительных доноров до 1 mol.% сечение рассеяния возрастает до  $\Phi \sim 8$ . Полученные значения  $\Phi$  хорошо согласуются с литературными данными для  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [6] при рассеянии фононов на нейтральных и заряженных примесях.

Полученные экспериментальные данные подобны наблюдавшимся ранее в  $\text{PbTe}:\text{Tl}$  при дополнительном легировании примесью Na. Примесь Tl создает в валентной зоне  $\text{PbTe}$  полосу примесных резонансных состояний, а сильная акцепторная примесь Na позволяет опустошить эти состояния полностью и вывести уровень Ферми за пределы резонансных состояний [8]. Подобие полученных нами результатов в  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Te}_3$  заключается в слабой зависимости  $W_r$  от дополнительной примеси, когда уровень Ферми находится в пределах резонансной полосы: на рис. 2 это область относительной стабильности концентрации дырок, в пределах которой наблюдаются небольшие изменения  $p_{300}$ . Однако в отличие от  $\text{PbTe}:\text{Tl}$ , легированного Na, мы не можем однозначно интерпретировать зависимость  $W_r$  при дополнительном легировании  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Te}_3$  атомами Pb. Столь неоднозначный, сложный характер влияния дополнительных примесей, по-видимому, связан не только с изменением степени заполнения резонансных состояний Sn, но и с тем, что примесь Pb может сама занимать разные позиции в кристаллической решетке и при этом по-разному влиять на перераспределение Bi между этими позициями.

Таким образом, полученные в работе экспериментальные данные по влиянию примеси Sn на решеточную теплопроводность монокристаллов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , а также данные по дополнительному легированию  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Te}_3$  акцепторной или донорной примесью свидетельствуют в пользу существования квазилокальных примесных состояний олова.

## Список литературы

- [1] V.A. Kulbachinskii, N.B. Brandt, P.A. Cheremnykh, S.A. Azou, J. Horak, P. Lostak. Phys. Stat. Sol. (b) **150**, 237 (1988).
- [2] Г.Т. Алексеева, П.П. Константинов, В.А. Кутасов, Л.Н. Лукьянова, Ю.И. Равич. ФТТ **38**, 2998 (1996).
- [3] М.К. Житинская, С.А. Немов, Т.Е. Свечникова. ФТТ **40**, 1428 (1998).
- [4] В.А. Кутасов, И.А. Смирнов. ФТТ **8**, 2695 (1966).
- [5] И.А. Смирнов, Е.В. Шадричев, В.А. Кутасов. ФТТ **11**, 3311 (1969).
- [6] Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Наука, Л. (1972).
- [7] P. Pecheur, G. Toussaint. Proc. VIII Int. Conf. on Thermoelectric Energy Conversion. Nancy (1989). P. 176.
- [8] М.К. Житинская, С.А. Немов, Ю.И. Равич. ФТТ **40**, 1206 (1998).