

Сканирующая туннельная микроскопия в халькогенидных термоэлектриках $(\text{Bi}, \text{Sb})_2(\text{Te}, \text{Se}, \text{S})_3$

© Л.Н. Лукьянова, И.В. Макаренко, О.А. Усов

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

E-mail: lidia.lukyanova@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 19 сентября 2021 г.

В окончательной редакции 24 сентября 2021 г.

Принята к публикации 24 сентября 2021 г.

Исследования морфологии межслоевой поверхности (0001) были проведены методом сканирующей туннельной микроскопии в твердых растворах $n\text{-Bi}_{1.6}\text{Sb}_{0.4}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$, $n\text{-Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{2.82}\text{Se}_{0.09}\text{S}_{0.09}$, $p\text{-Bi}_{0.8}\text{Sb}_{1.2}\text{Te}_{2.91}\text{Se}_{0.09}$ и $p\text{-Bi}_{0.7}\text{Sb}_{1.3}\text{Te}_{2.91}\text{Se}_{0.09}$. На поверхности (0001) были обнаружены примесные и собственные дефекты (вакансии теллура, антиструктурные дефекты, адатомы), образующиеся в исследуемых составах вследствие замещения атомов в подрешетках Bi_2Te_3 . Определены средние значения H_M и среднеквадратичные отклонения H_S по высоте в распределении атомов на поверхности в зависимости от состава твердого раствора. Установлено влияние обнаруженных дефектов на термоэлектрические свойства твердых растворов.

Ключевые слова: теллурид висмута, твердые растворы, сканирующая туннельная микроскопия, примесные и собственные дефекты, коэффициент Зеебека.

DOI: 10.21883/FTP.2022.01.51806.22

1. Введение

Топологические явления, перспективные для практического использования, обнаружены в большинстве термоэлектриков, в том числе в слоистых твердых растворах на основе халькогенидов висмута и сурьмы, что определяет направление исследований аномальных свойств топологических поверхностных состояний фермионов Дирака в этих материалах [1–3]. В настоящее время при исследовании поверхностных электронных состояний фермионов Дирака [4,5] используют метод сканирующей туннельной микроскопии (СТМ), который позволяет определить особенности морфологии межслоевой поверхности Ван дер Ваальса (0001), и получить детальную информацию о наличии дефектов на поверхности.

В работе [6] на основе численных расчетов методом функционала плотности было показано, что в Bi_2Te_3 доминирующими собственными точечными дефектами являются антиструктурные дефекты в подрешетках Bi и Te, причем при избытке Bi возникают в основном антиструктурные дефекты висмута Bi_{Te} , а при избытке Te — антиструктурные дефекты теллура Te_{Bi} . Антиструктурные дефекты Te_{Bi} и Bi_{Te} были обнаружены на межслоевой поверхности (0001) в твердых растворах $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{2-x}\text{Se}$ [7] из исследований методом СТМ.

Антиструктурные дефекты могут приводить к образованию резонансных дефектных состояний в верхней части валентной зоны и в нижней части зоны проводимости и оказывать сильное влияние на транспортные свойства [6]. Образование пар антиструктурных дефектов, сформированных на близких расстояниях, приводит к существенным изменениям в электронной структу-

ре и, следовательно, в термоэлектрических свойствах. В Bi_2Te_3 , несмотря на более высокую энергию образования по сравнению с антиструктурными дефектами, в подрешетках Bi и Te высока вероятность возникновения вакансий V_{Bi} и V_{Te} , которые также влияют на электронную структуру термоэлектрика [8].

Дефекты на поверхности (0001) приводят к искажению атомной структуры, неоднородному распределению кулоновского потенциала и появлению локальных заряженных областей [9,10]. Такие заряженные области, которые могут компенсировать локальные флуктуации кулоновского потенциала, были обнаружены на СТМ-изображениях поверхности (0001) в твердых растворах BiSbTeSe_2 [11], $\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Te}_{1.7}\text{Se}_{1.3}$ [12].

Одной из особенностей топологических термоэлектриков, является существование некоторой объемной проводимости, связанной с наличием дефектов [11,13]. Оптимальное соотношение между объемной и поверхностной проводимостью, которое определяет поверхностную подвижность, зависит от наличия дефектов в материале и может быть достигнуто их компенсацией при изменении состава термоэлектрика и влияния легирующих примесей.

В настоящей работе проведены исследования морфологии межслоевой поверхности Ван дер Ваальса (0001) в многокомпонентных твердых растворах n - и p -типа проводимости $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$ с различными замещениями атомов в подрешетках Bi и Te при величинах коэффициента Зеебека S в интервале $|235| - |280| \text{ мкВ} \cdot \text{К}^{-1}$. Исследования выполнены методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) с целью идентификации дефектов, которые оказывают влияние на термоэлектрические свойства.

2. Морфология межслоевой поверхности: анализ изображений

Морфология межслоевой поверхности (0001) в слоистых монокристаллах многокомпонентных твердых растворов $n\text{-Bi}_{1.6}\text{Sb}_{0.4}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$, $n\text{-Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{2.82}\text{Se}_{0.09}\text{S}_{0.09}$, $p\text{-Bi}_{0.8}\text{Sb}_{1.2}\text{Te}_{2.91}\text{Se}_{0.09}$ и $p\text{-Bi}_{0.7}\text{Sb}_{1.3}\text{Te}_{2.91}\text{Se}_{0.09}$, легированных избыточным Te, была исследована методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) с помощью сканирующего туннельного микроскопа GPI-300 в комплекте с высоковакуумным модулем для получения информации о дефектах, поскольку наличие дефектов оказывает влияние на процессы рассеяния в термоэлектриках, определяя термоэлектрические свойства. Измерения проводились в высоковакуумной камере при давлении $2.4 \cdot 10^{-7}$ Па при постоянном токе с разрешением 0.05 \AA при комнатной температуре.

Монокристаллические образцы многокомпонентных твердых растворов для исследований были вырезаны из объемных слитков, полученных методом направленной кристаллизации. Слитки состояли из монокристаллических блоков, ориентированных по оси роста, перпендикулярной кристаллографической оси c_3 и направленной между межслоевых плоскостей Ван дер Ваальса (0001). Исследуемые твердые растворы, как и бинарное соединение Bi_2Te_3 , имеют ромбоэдрическую структуру с пространственной группой $R\bar{3}m(D_{3d}^5)$. Кристаллическая структура твердых растворов $n\text{-Bi}_{1.6}\text{Sb}_{0.4}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$, $n\text{-Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{2.82}\text{Se}_{0.09}\text{S}_{0.09}$, $p\text{-Bi}_{0.8}\text{Sb}_{1.2}\text{Te}_{2.91}\text{Se}_{0.09}$ и $p\text{-Bi}_{0.7}\text{Sb}_{1.3}\text{Te}_{2.91}\text{Se}_{0.09}$ представляет собой анизотропные слои, сформированные из пятислойных пакетов, разделенных щелями Ван дер Ваальса. Атомные слои в квинтете Bi_2Te_3 чередуются в последовательности $(-\text{Te}(1)-\text{Bi}-\text{Te}(2)-\text{Bi}-\text{Te}(1)-)$, а при образовании твердых растворов атомы Sb замещают атомы Bi, а атомы Se и S замещают атомы Te(2) [7]. Слабые силы Ван дер Ваальса, действующие между квинтетами, обеспечивают расслоение кристаллов по межслоевой поверхности (0001). Химические связи в слоях квинтета между атомами — ковалентные с небольшой долей ионности.

Изображения морфологии поверхности (0001) в твердых растворах n - и p -типа на рис. 1, 2 характеризуются кристаллической гексагональной плотноупакованной структурой, что подтверждено исследованиями СТМ в [1,9] для материалов на основе теллурида висмута.

3. Систематизация дефектов на поверхности (0001)

Образование собственных дефектов, которые формируются в процессе роста твердых растворов при замещениях атомов в подрешетках Bi и Te, приводит к искажениям поверхностных электронных состояний при неравномерном распределении кулоновского потенциала [9,14] и появлению флуктуаций интенсивности на морфологии поверхности (0001) (рис. 1, 2).

Средние значения H_M и среднеквадратичные отклонения H_S искажений по высоте в распределении атомов на поверхности 0001 по 16 обработанным изображениям морфологии в многокомпонентных твердых растворах n - и p -типа на основе теллурида висмута

№	Состав	Коэффициент Зеебека S , мкВ · К ⁻¹	H_M , нм	H_S , нм
1	$n\text{-Bi}_{1.6}\text{Sb}_{0.4}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$	-280	0.051	0.011
2	$n\text{-Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{2.82}\text{Se}_{0.09}\text{S}_{0.09}$	-235	0.0615	0.014
3	$p\text{-Bi}_{0.8}\text{Sb}_{1.2}\text{Te}_{2.91}\text{Se}_{0.09}$	280	0.063	0.022
4	$p\text{-Bi}_{0.7}\text{Sb}_{1.3}\text{Te}_{2.91}\text{Se}_{0.09}$	272	0.073	0.020

Для анализа искажений поверхностных электронных состояний использовали гистограммы рельефа поверхности (0001) (рис. 1, 2), из которых были рассчитаны средние значения H_M и среднеквадратичные отклонения H_S искажений по высоте в распределении атомов на поверхности. Средние величины H_M и H_S , рассчитанные для исследованных твердых растворов, приведены в таблице.

Величины H_M и H_S уменьшаются с ростом коэффициента Зеебека в твердых растворах как в n -, так и в p -типе. Рост количества замещенных атомов в твердых растворах также приводит к снижению величин H_M и H_S . Наименьшие значения $H_M = 0.0508$ нм и $H_S = 0.0112$ нм были получены в составе $n\text{-Bi}_{1.6}\text{Sb}_{0.4}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$ при $S = -280$ мкВ · К⁻¹ с высокой термоэлектрической эффективностью Z , величина которой определяется уменьшением теплопроводности, ослаблением ее температурной зависимости и ростом коэффициента Зеебека при слабом снижении электропроводности [15].

В слоистой пленке $n\text{-Bi}_{1.6}\text{Sb}_{0.4}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$ среднее значение эффективности достигало $\langle Z \rangle = 3.45 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ в интервале температур $T = (80-250) \text{ K}$. Для объемного образца $\langle Z \rangle = 2.9 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ при тех же температурах. Максимальное значение $Z_{\text{max}} = 3.65 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ при 185 К для пленки и $3.1 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ при 200 К для объемного образца [15]. Характер поведения термоэлектрических свойств как в слоистых пленках, так и в объемном твердом растворе $n\text{-Bi}_{1.6}\text{Sb}_{0.4}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$ связан в основном с особенностями рассеяния носителей заряда и фононов, на которое оказывают влияние примесные и собственные дефекты, образующиеся в процессе кристаллизации термоэлектрика.

4. Профили поверхности (0001)

В исследованных твердых растворах профили поверхности (0001) на рис. 3, 4 были получены из изображений морфологии (рис. 1, 2). Искажения в распределении высот между соседними атомами, вызванные влиянием примесных и собственных дефектов, видны на профилях в виде выступов и провалов. В рассматриваемых термоэлектриках наиболее вероятно образование нейтральных примесных дефектов замещения $\text{Se} \rightarrow \text{Te}$, $\text{S} \rightarrow \text{Te}$ и

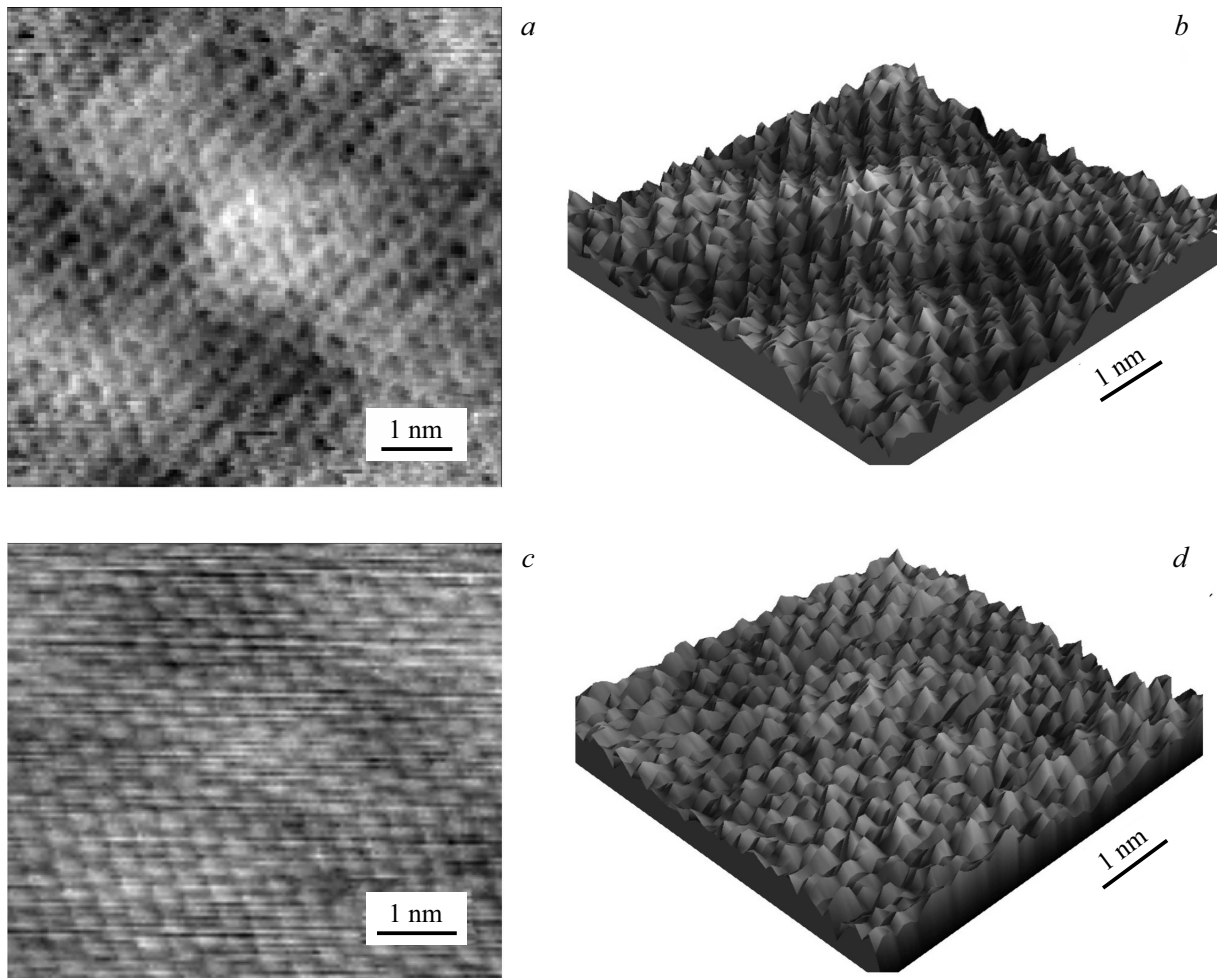


Рис. 1. Двухмерное (*a, c*) и соответствующее трехмерное (*b, d*) изображения морфологии межслоевой поверхности (0001) в твердых растворах $n\text{-Bi}_{1.6}\text{Sb}_{0.4}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$ (*a, b*) и $n\text{-Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{2.82}\text{Se}_{0.09}\text{S}_{0.09}$ (*c, d*). Измерения были проведены при туннельном токе I_t , нА и напряжении U , мВ: (*a, c*) — 0.2 и — (–150), (*b, d*) — 0.1, 50 соответственно.

$\text{Bi} \rightarrow \text{Sb}$, донорных антиструктурных дефектов теллура на местах висмута Te_{Bi} в твердых растворах n -типа и акцепторных антиструктурных дефектов висмута на местах теллура Bi_{Te} в твердых растворах p -типа (рис. 3, 4).

Для каждого из исследованных твердых растворов были обработаны по 15 профилей. В твердом растворе $n\text{-Bi}_{1.6}\text{Sb}_{0.4}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$, с высокой термоэлектрической эффективностью в низкотемпературной области, в котором флуктуации плотности состояний были слабыми, а величины H_M и H_S минимальными (см. таблицу), на профилях наблюдались дефекты замещения $\text{Se} \rightarrow \text{Te}$ в виде провалов около 0.05 нм и парные антиструктурные дефекты Te_{Bi} с провалами около 0.02 нм [6,16], расположенные на расстояниях друг от друга ~ 0.5 нм в меньшем количестве, чем в других твердых растворах (рис. 3, *a*). Из расчетов методом функционала плотности в [6] было показано, что пары антиструктурных дефектов располагаются на близких расстояниях около 0.5–1.5 нм, что оказывает влияние на структуру и термоэлектрические свойства материала.

В твердом растворе $n\text{-Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{2.82}\text{Se}_{0.09}\text{S}_{0.09}$ с большей плотностью дефектов были обнаружены также дефекты замещения $\text{Sb} \rightarrow \text{Bi}$, кроме дефектов замещения $\text{Se} \rightarrow \text{Te}$ и парных антиструктурных дефектов Te_{Bi} (рис. 3, *b*). В этом составе $n\text{-Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{2.82}\text{Se}_{0.09}\text{S}_{0.09}$ максимальная величина термоэлектрической эффективности $Z_{\text{max}} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ при 225 К [17], а теплопроводность была ниже ($\kappa = 12.8 \cdot 10^{-3} \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), чем в $n\text{-Bi}_{1.6}\text{Sb}_{0.4}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$ ($\kappa = 14.4 \cdot 10^{-3} \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) [15], вследствие влияния дефектов. В твердом растворе $p\text{-Bi}_{0.8}\text{Sb}_{1.2}\text{Te}_{2.91}\text{Se}_{0.09}$ (рис. 4, *a, b*) кроме дефектов замещения и акцепторных антиструктурных дефектов висмута Bi_{Te} на профилях наблюдались вакансии теллура V_{Te} (рис. 4, *a*) и адатомы в виде выступов над поверхностью (0001) высотой ~ 0.1 нм (рис. 4, *b*), которые могут быть образованы атомами замещения или атомами легирующих примесей. Вакансии и адатомы приводят к увеличению значения H_S в твердом растворе $p\text{-Bi}_{0.8}\text{Sb}_{1.2}\text{Te}_{2.91}\text{Se}_{0.09}$ (см. таблицу) и снижению теплопроводности до $\kappa = 11 \cdot 10^{-3} \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ при $T = 225 \text{ К}$ по

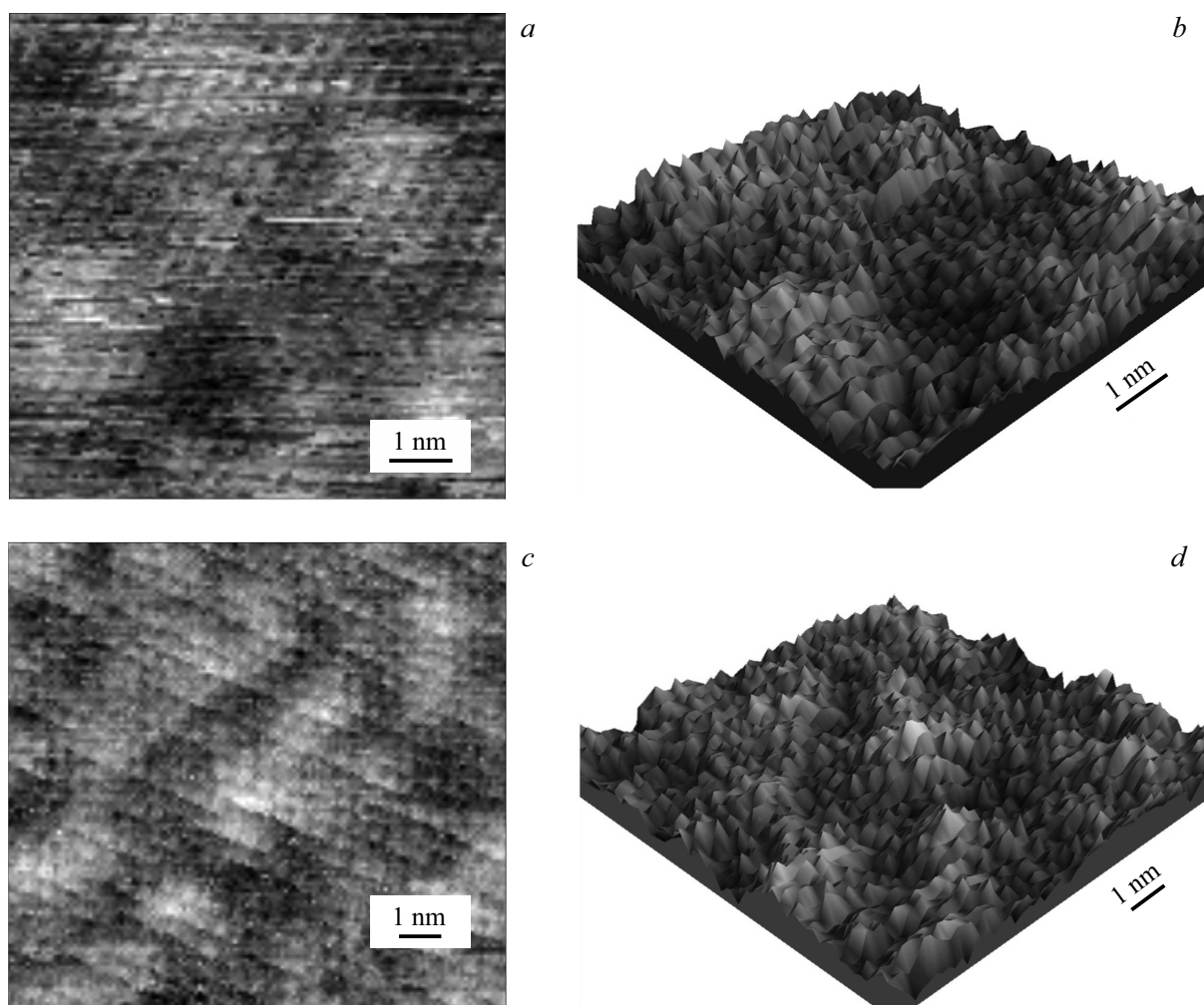


Рис. 2. Двухмерное (*a, c*) и соответствующее трехмерное (*b, d*) изображения морфологии межслоевой поверхности (0001) в твердых растворах $p\text{-Bi}_{0.8}\text{Sb}_{1.2}\text{Te}_{2.91}\text{Se}_{0.09}$ (*a, b*) и $p\text{-Bi}_{0.7}\text{Sb}_{1.3}\text{Te}_{2.91}\text{Se}_{0.09}$ (*c, d*). Измерения были проведены при туннельном токе I_t , нА и напряжении U , мВ: (*a, c*) — 0.3 и 220, (*b, d*) — 0.2, 250 соответственно.

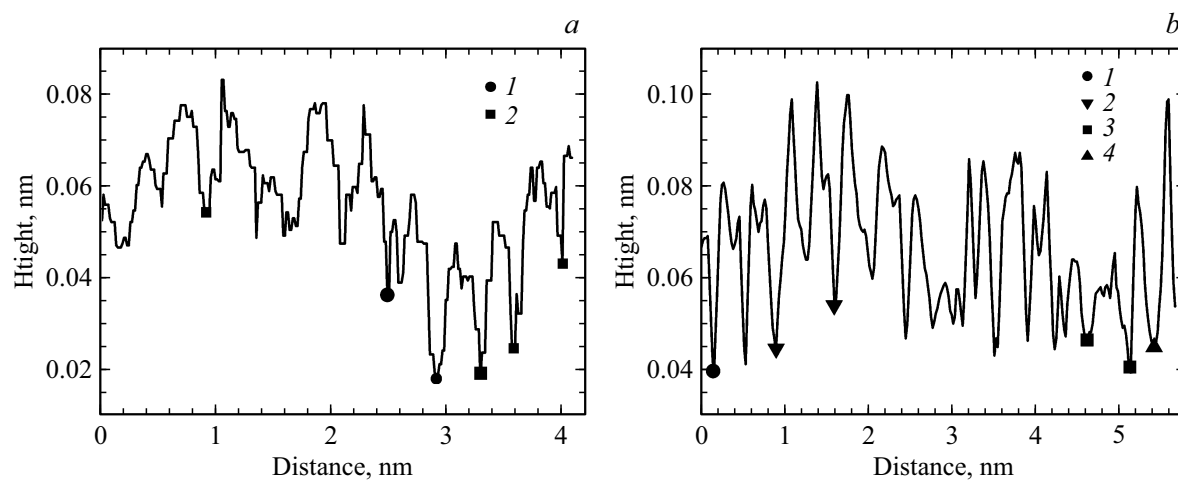


Рис. 3. Профили вдоль произвольно выбранных линий на изображениях морфологии поверхности (0001), показанных на рис. 2 (*a, c*) в твердых растворах n -типа. Поверхностные дефекты: (*a*) $n\text{-Bi}_{1.6}\text{Sb}_{0.4}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$: 1 — примесные дефекты замещения $\text{Se} \rightarrow \text{Te}$, 2 — антиструктурные дефекты Te_{Bi} . (*b*) $n\text{-Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{2.82}\text{Se}_{0.09}\text{S}_{0.09}$: примесные дефекты замещения 1 — $\text{Se} \rightarrow \text{Te}$, 2 — $\text{Sb} \rightarrow \text{Bi}$, 3 — антиструктурные дефекты Te_{Bi} , 4 — примесные дефекты замещения $\text{S} \rightarrow \text{Te}$.

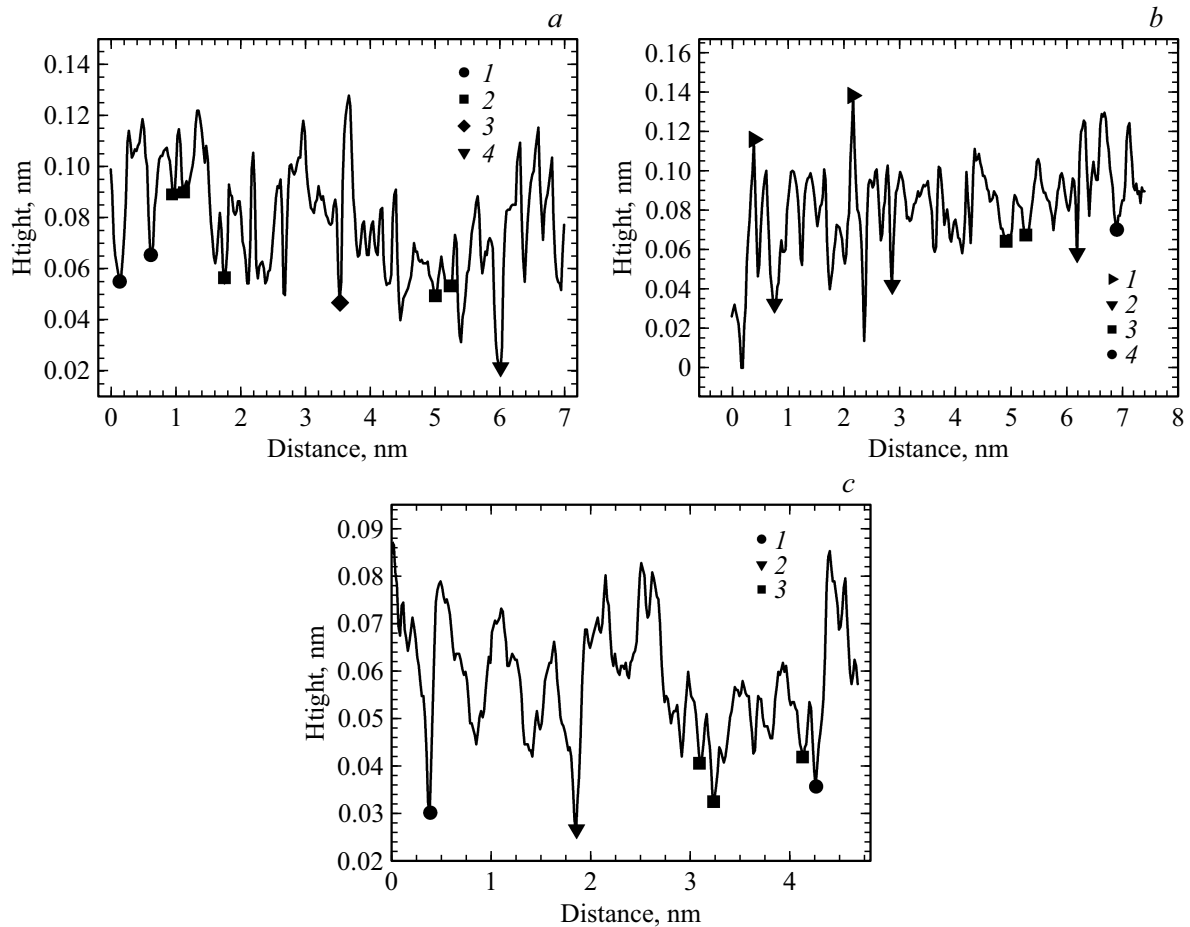


Рис. 4. Профили вдоль произвольно выбранных линий на изображениях морфологии поверхности (0001), показанных на рис. 3 (a, c) в твердых растворах *p*-типа. Поверхностные дефекты: (a) $p\text{-Bi}_{0.8}\text{Sb}_{1.2}\text{Te}_{2.91}\text{Se}_{0.09}$: 1 — примесные дефекты замещения $\text{Se} \rightarrow \text{Te}$, 2 — антиструктурные дефекты Bi_{Te} , 3 — вакансии V_{Te} , 4 — примесные дефекты замещения $\text{Sb} \rightarrow \text{Bi}$. (b) $p\text{-Bi}_{0.8}\text{Sb}_{1.2}\text{Te}_{2.91}\text{Se}_{0.09}$: 1 — адатомы над поверхностью (0001), примесные дефекты замещения 2 — $\text{Se} \rightarrow \text{Te}$ и 4 — $\text{Sb} \rightarrow \text{Bi}$, 3 — антиструктурные дефекты Bi_{Te} . (c) $p\text{-Bi}_{0.7}\text{Sb}_{1.3}\text{Te}_{2.91}\text{Se}_{0.09}$: примесные дефекты замещения 1 — $\text{Se} \rightarrow \text{Te}$ и 2 — $\text{Sb} \rightarrow \text{Bi}$, 3 — антиструктурные дефекты Bi_{Te} .

сравнению с составом $p\text{-Bi}_{0.7}\text{Sb}_{1.3}\text{Te}_{2.91}\text{Se}_{0.09}$ (рис. 4, c), в котором $\kappa = 12.7 \cdot 10^{-3} \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ [17]. Несмотря на снижение теплопроводности в $p\text{-Bi}_{0.8}\text{Sb}_{1.2}\text{Te}_{2.91}\text{Se}_{0.09}$, максимальные величины термоэлектрической эффективности в составах *p*-типа близкие и составляют около $Z_{\text{max}} = 3.05 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$ при 200 и 225 К в твердом растворе $p\text{-Bi}_{0.8}\text{Sb}_{1.2}\text{Te}_{2.91}\text{Se}_{0.09}$ и $p\text{-Bi}_{0.7}\text{Sb}_{1.3}\text{Te}_{2.91}\text{Se}_{0.09}$ соответственно, что связано с небольшим ростом параметра мощности в составе $p\text{-Bi}_{0.7}\text{Sb}_{1.3}\text{Te}_{2.91}\text{Se}_{0.09}$ по данным [17].

5. Заключение

Исследования морфологии межслоевой поверхности (0001) в многокомпонентных твердых растворах $n\text{-Bi}_{1.6}\text{Sb}_{0.4}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$, $n\text{-Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{2.82}\text{Se}_{0.09}\text{S}_{0.09}$, $p\text{-Bi}_{0.8}\text{Sb}_{1.2}\text{Te}_{2.91}\text{Se}_{0.09}$ и $p\text{-Bi}_{0.7}\text{Sb}_{1.3}\text{Te}_{2.91}\text{Se}_{0.09}$ методом СТМ показали, что флуктуации интенсивности на изображениях морфологии связаны с образованием дефектов

в результате замещения атомов в подрешетках Bi и Te и собственных дефектов, которые формируются в процессе роста твердых растворов.

Анализ гистограмм рельефа поверхности (0001) показал, что наименьшие средние значения H_M и среднеквадратичные отклонения H_S искажений по высоте в распределении атомов на поверхности наблюдаются в составе $n\text{-Bi}_{1.6}\text{Sb}_{0.4}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$ при коэффициенте Зеебека $S = -280 \text{ мкВ} \cdot \text{К}^{-1}$ с высокой термоэлектрической эффективностью Z , которая достигала в пленке $\langle Z \rangle = 3.45 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$ в интервале температур $T = (80-250) \text{ К}$. На профилях поверхности (0001) в этом составе были обнаружены примесные дефекты, возникающие при замещениях атомов, и собственные донорные антиструктурные дефекты теллура.

Увеличение плотности дефектов на профилях поверхности (0001) в составе $n\text{-Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{2.82}\text{Se}_{0.09}\text{S}_{0.09}$ приводит к снижению теплопроводности по сравнению с $n\text{-Bi}_{1.6}\text{Sb}_{0.4}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$. Однако вследствие влияния дефектов снижается подвижность в

n -Bi_{1.8}Sb_{0.2}Te_{2.82}Se_{0.09}S_{0.09}, и эффективность $Z_{\max} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ при 225 К.

В твердом растворе p -Bi_{0.8}Sb_{1.2}Te_{2.91}Se_{0.09} кроме дефектов замещения и акцепторных антиструктурных дефектов висмута на профилях наблюдались вакансии теллура и адатомы в виде выступов над поверхностью (0001) высотой ~ 0.1 нм, что определяет уменьшение теплопроводности по сравнению с p -Bi_{0.7}Sb_{1.3}Te_{2.91}Se_{0.9}. Таким образом, установлена связь между дефектами на межслоевой поверхности (0001) и термоэлектрическими свойствами в многокомпонентных твердых растворах на основе теллурида висмута.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-08-00464).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] J. Heremans, R. Cava, N. Samarth. *Nature Rev. Mater.*, **2**, 17049 (2017).
- [2] D. Baldomir, D. Faílde. *Sci. Rep.*, **9**, 6324 (2019).
- [3] N. Xu, Y. Xu, J. Zhu. *npj Quant. Mater.*, **2**, 51 (2017).
- [4] Z. Alpichshev, J.G. Analytis, J.-H. Chu, I.R. Fisher, Y.L. Chen, Z.X. Shen, A. Fang, A. Kapitulnik. *Phys. Rev. Lett.*, **104**, 016401 (2010).
- [5] X. He, H. Li, L. Chen, K. Wu. *Sci. Rep.*, **5**, 8830 (2015).
- [6] A. Hashibon, C. Elsässer, *Phys. Rev. B*, **84**, 144117 (2011).
- [7] S. Jia, H. Beidenkopf, I. Drozdov, M.K. Fuccillo, J. Seo, J. Xiong, N.P. Ong, A. Yazdani, R.J. Cava. *Phys. Rev. B*, **86**, 165119 (2012).
- [8] P.-Yu. Chuang, S.-H. Su, C.-W. Chong, Y.-F. Chen, Yu.-H. Chou, J.-C.-A. Huang, W.-C. Chen, C.-M. Cheng, K.-D. Tsuei, C.-H. Wang, Y.-W. Yang, Y.-F. Liao, S.-C. Weng, J.-F. Lee, Y.-K. Lan, S.-L. Chang, C.-H. Lee, C.-K. Yang, H.-L. Suh, Yu.-C. Wu. *RSC Adv.*, **8**, 423 (2018).
- [9] H. Beidenkopf, P. Roushan, J. Seo, L. Gorman, I. Drozdov, Y.S. Hor, R.J. Cava, A. Yazdani. *Nature Phys.*, **7**, 939 (2011).
- [10] M.T. Edmonds, J.L. Collins, J. Hellerstedt, I. Yudhistira, L.C. Gomes, J.N.B. Rodrigues, S. Adam, M.S. Fuhrer. *Sci. Adv.*, **3**, eaao6661 (2017).
- [11] T. Knispel, W. Jolic, N. Borgwardt, J. Lux, Z. Wang, Y. Ando, A. Rosch, T. Michely, M. Gruninger. *Phys. Rev. B*, **96**, 195135 (2017).
- [12] W. Ko, J. Park, I. Jeon, H.W. Kim, H. Kwon, Y. Oh, J.S. Kim, H. Suh, S.W. Hwang, C. Chung. *Appl. Phys. Lett.*, **108**, 083109 (2016).
- [13] H. Nam, Y. Xu, I. Miotkowski, J. Tian, Y.P. Chen, C. Liu, C.K. Shih. *J. Phys. Chem. Solids*, **128**, 251 (2019).
- [14] T. Zhu, L. Hu, X. Zhao, J. He. *Adv. Sci.*, **3**(7), 1600004 (2016).
- [15] Л.Н. Лукьянова, О.А. Усов, М.П. Волков. *ФТП*, **53**(5), 626 (2019).
- [16] J.C. Slater. *J. Chem. Phys.*, **41**, 3199 (1964).
- [17] V.A. Kutasov, L.N. Lukyanova, M.V. Vedernikov. 2006 *Shifting the maximum figure-of-merit of (Bi, Sb)₂(Te, Se)₃ thermoelectrics to lower temperatures*, pp. 37-1–37-18, in the *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano*, ed. by D.M. Rowe (Boca Raton, FL: CRC Press, 2005).

Редактор Г.А. Оганесян

Scanning tunneling microscopy in chalcogenide thermoelectrics (Bi, Sb)₂(Te, Se, S)₃

L.N. Lukyanova, I.V. Makarenko, O.A. Usov

Ioffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract The morphology studies of the interlayer surface (0001) were carried out by the method of scanning tunneling microscopy in the n -Bi_{1.6}Sb_{0.4}Te_{2.94}Se_{0.06}, n -Bi_{1.8}Sb_{0.2}Te_{2.82}Se_{0.09}S_{0.09}, p -Bi_{0.8}Sb_{1.2}Te_{2.91}Se_{0.09} and p -Bi_{0.7}Sb_{1.3}Te_{2.91}Se_{0.09} solid solutions. On the surface (0001), impurity and native defects were found (vacancies of tellurium, antisite defects, adatoms), formed in the compositions due to substitutions of atoms in the Bi₂Te₃ sublattices. The average values of H_M and the standard deviations of H_S in height in the distribution of atoms on the surface are determined depending on the composition of the solid solution. The effect of detected defects on the thermoelectric properties of solid solutions has been established.