

# Примесные состояния олова в твердых растворах $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ ( $x = 0.06, 0.12$ )

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

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

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

+ Немецкий аэрокосмический центр, Институт исследования материалов,  
D-51170 Кельн, Германия

(Получена 19 мая 2003 г. Принята к печати 21 мая 2003 г.)

В твердых растворах  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  ( $x = 0.06, 0.12$ ), легированных оловом, исследованы удельная электропроводность  $\sigma_{11}$ , коэффициенты Зеебека  $S_{11}$ , Холла  $R_{321}$  и Нернста–Эттингсгаузена  $Q_{123}$  в диапазоне 77–400 К, а также однородность кристаллов с помощью микротермозонда при комнатной температуре. На температурных зависимостях кинетических коэффициентов наблюдаются особенности, характерные для резонансных состояний. Эти данные свидетельствуют в пользу существования примесных состояний Sn, расположенных на фоне валентной зоны. Для кристаллов твердых растворов с уровнем Ферми, стабилизированным на энергетическом уровне примесных состояний Sn, наблюдается повышенная электрическая однородность и улучшенное распределение компонентов по объему.

## 1. Введение

Твердые растворы  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  являются эффективными материалами для термоэлементов. Эти соединения принадлежат к кристаллам тригональной сингонии и обладают сильной анизотропией физических свойств. В реальных условиях выращивания даже лучшие монокристаллы этого соединения имеют значительное количество неоднородностей, наличие которых снижает технические характеристики термоэлектрических устройств. Поэтому поиск новых возможностей повышения однородности кристаллов с целью улучшения их термоэлектрических свойств является актуальной задачей.

Нетрадиционным, новым направлением улучшения термоэлектрических характеристик является использование необычных свойств кристаллов с резонансными состояниями Sn в валентной зоне  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Резонансные состояния Sn, как показано в работах [1–5], в значительной мере модифицируют электрофизические свойства кристаллов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . В частности, в работе [5] сообщалось о том, что наличие подобных состояний повышает электрическую однородность кристаллов. Однако для практического использования необходимо изучить влияние атомов Sn на термоэлектрические свойства твердых растворов на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

В настоящей работе представлены результаты исследования влияния атомов олова на физические свойства монокристаллов твердых растворов  $p\text{-Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ . Изучены кинетические коэффициенты: удельной электропроводности  $\sigma_{11}$ , Зеебека  $S_{11}$ , Холла  $R_{321}$  и Нернста–Эттингсгаузена  $Q_{123}$  в диапазоне температур 77–400 К, а также распределение коэффициента термоэдс с помощью микротермозонда по поверхности кристаллов.

## 2. Методика эксперимента

Монокристаллы были выращены методом Чохральского с подпиткой жидкой фазой из плавающего тигля [6]. Поскольку  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и твердые растворы на его основе — соединения со сложной кристаллической структурой, были разработаны специальные приемы, касающиеся выбора параметров выращивания (скорость вытягивания, затравка и плавильный тигль, скорость вращения, температурный градиент у фронта кристаллизации), для того чтобы обеспечить получение совершенных кристаллов. Монокристаллы были выращены в направлении [1010], перпендикулярном главной кристаллографической оси  $C_3$ . Начальная шихта была приготовлена из Bi, Te и Sn с чистотой 99.9999%. Состав образцов описывался химической формулой  $\text{Bi}_{2-y}\text{Sn}_y\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ , где  $x = 0.06$  и  $0.12$ ;  $y = 0$  и  $0.01$  ( $y = 0.01$  соответствует концентрации атомов  $6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ). Содержание олова определялось методом плазменной атомно-абсорбционной спектроскопии. Для измерений электрофизических свойств образцы были вырезаны на расстоянии 70–90 мм от конца слитка. Совершенство монокристаллов контролировалось методом рентгеновской дифракционной топографии.

Измерялись независимые компоненты кинетических тензоров: электропроводности  $\sigma_{11}$ , термоэдс  $S_{11}$ , коэффициентов Холла  $R_{321}$  и Нернста–Эттингсгаузена  $Q_{123}$ . Ось 3 в этих обозначениях соответствует направлению тригональной оси  $C_3$  кристалла. Индексы при коэффициентах соответствуют в порядке их расположения: первый — направлению измеряемого электрического поля, второй — направлению электрического тока или градиента температуры, третий — направлению магнитного поля. При исследовании эффектов Холла и Нернста–Эттингсгаузена мы использовали методики, позволяющие свести к минимуму влияние паразитных неизо-

термических составляющих эффектов, которые могут составлять значительную долю от общего измеряемого эффекта в термоэлектрических материалах.

Известно, что коэффициент термоэдс является чувствительным к флуктуациям концентрации носителей тока. Поэтому по величине микротермоэдс, измеренной во многих точках поверхности кристалла, можно судить о характере пространственного распределения носителей тока. Распределение термоэдс по поверхности монокристаллов  $\text{Bi}_{2-y}\text{Sn}_y\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  было исследовано микрондовым методом, описанным в работе [7]. В этом методе используется разность температур 3–5 К. Относительная погрешность измерений термоэдс меньше 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  $\text{A}^{\text{V}}\text{B}^{\text{VI}}$ . Основными преимуществами этой техники являются простота условий измерения и высокое разрешение.

### 3. Результаты и их обсуждение

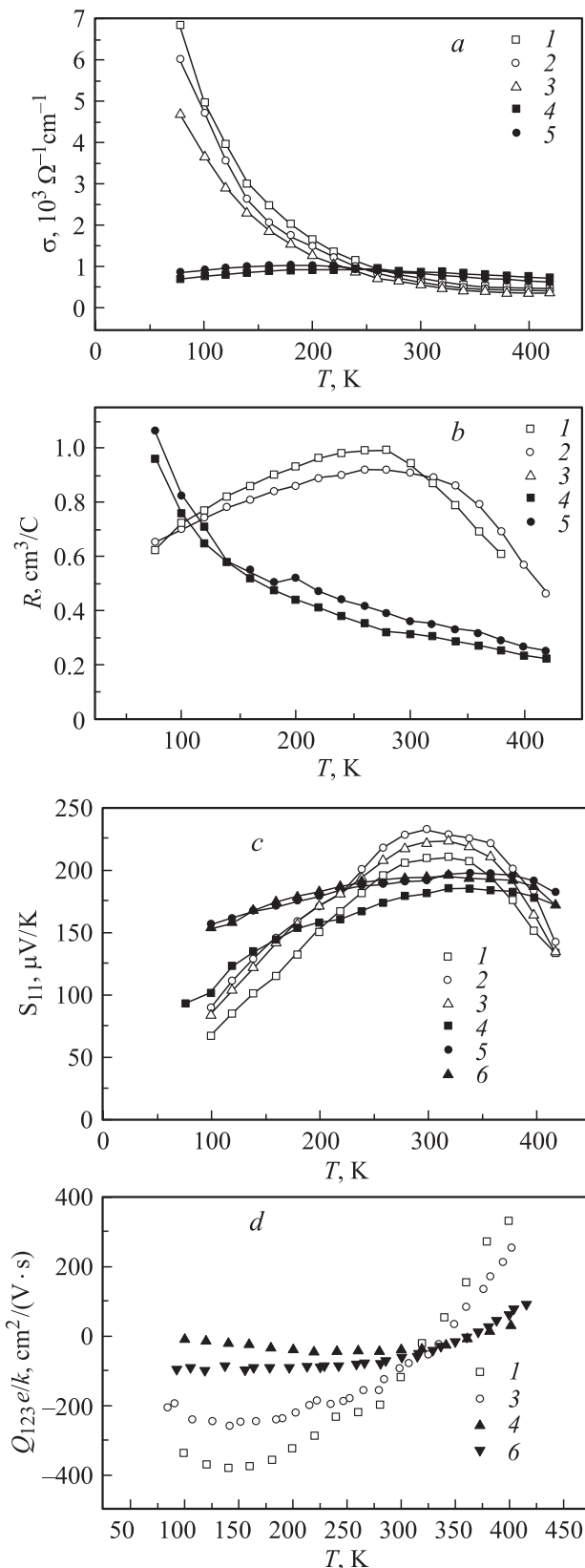
Из полученных экспериментальных данных по явлениям переноса видно, что легирование твердых растворов  $\text{Bi}_{2-y}\text{Sn}_y\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  атомами олова приводит не только к изменению численных значений всех кинетических коэффициентов, но и изменяет характер их температурных зависимостей (рис. 1, *a–d*). Наблюдаются следующие особенности электрофизических свойств кристаллов.

1. Температурные зависимости коэффициента Холла  $R_{321}$  (рис. 1, *b*) изменяются от „обычных“ для нелегированных твердых растворов (кривые 1, 2) до сильно падающих с увеличением температуры при легировании атомами Sn (кривые 4, 5).

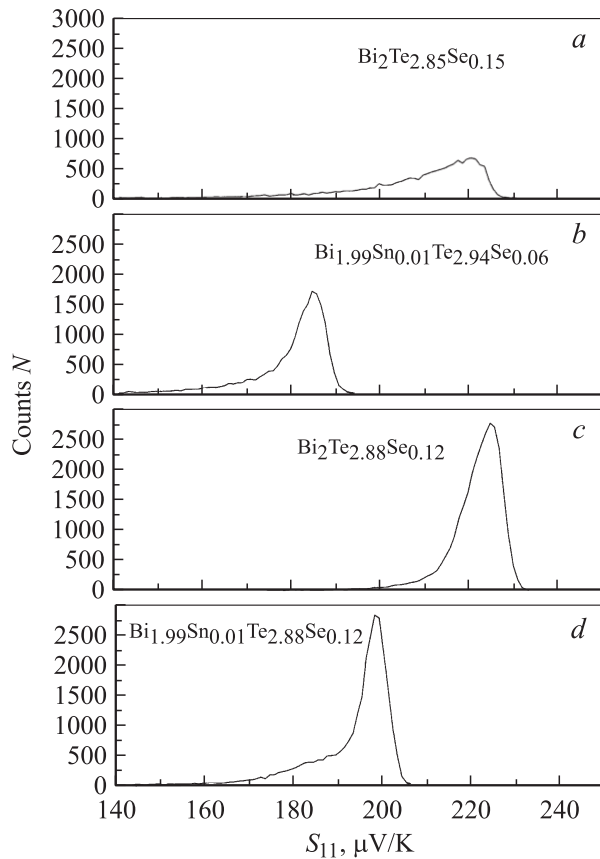
2. Температурные зависимости коэффициента Зеебека  $S_{11}$  в образцах с оловом становятся более пологими по сравнению с нелегированными образцами. Из рис. 1, *c* видно также, что легирование атомами Sn увеличивает коэффициент Зеебека при  $T < 200$  К и при  $T > 380$  К.

3. В образцах с оловом в области азотных температур (до 200 К) наблюдалось значительное снижение холловской  $\mu_{\text{H}}$  и нернстовской  $\mu_{\text{N}}$  подвижностей дырок в плоскости скола ( $\mu_{\text{N}}$  определялась из величины  $Q_{123}e/k$  (рис. 1, *d*), где  $k$  — постоянная Больцмана).

Особенности экспериментальных данных по кинетическим явлениям в исследуемых твердых растворах  $\text{Bi}_{2-y}\text{Sn}_y\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  мы связываем с проявлениями примесных резонансных состояний Sn, расположенных на фоне валентной зоны, подобно  $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ , легированном оловом. Эти состояния частично заполнены электронами. При увеличении температуры степень заполнения примесных состояний изменяется, что приводит к изменению температурных зависимостей термоэдс и коэффициента Холла по сравнению с нелегированными твердыми растворами. Снижение холловской и нернстовской



**Рис. 1.** Температурные зависимости коэффициентов: *a* — удельной электропроводности  $\sigma_{11}$ ; *b* — Холла  $R_{321}$ ; *c* — Зеебека  $S_{11}$  и *d* — Нернста–Эттингсгаузена  $Q_{123}e/k$  для нелегированных образцов: 1 —  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , 2 —  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$ , 3 —  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.88}\text{Se}_{0.12}$  и легированных оловом в количестве 1 ат% (4–6).



**Рис. 2.** Распределение числа измеренных значений коэффициента Зеебека  $N$  для нелегированных образцов  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$  (a) и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.88}\text{Se}_{0.12}$  (c), а также легированных оловом в количестве 1 ат% (b, d).

подвижностей  $\mu_H$  и  $\mu_N$  в рамках этой модели может быть связано с дополнительным рассеянием дырок в полосу состояний Sn (подобно резонансному рассеянию дырок в PbTe на примеси Tl [8]).

При наличии пика резонансных состояний в валентной зоне следует ожидать эффектов, связанных с пиннингом энергии Ферми  $\epsilon_F$ . В связи с этим были выполнены исследования распределения термоэдс по поверхности монокристаллов  $\text{Bi}_{2-y}\text{Sn}_y\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  с помощью микротермозонда. Результаты измерений приведены на рис. 2. Из сопоставления данных для нелегированных и легированных оловом твердых растворов  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$  и  $\text{Bi}_{1.99}\text{Sn}_{0.01}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$  на рис. 2, a, b, а также  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.88}\text{Se}_{0.12}$  и  $\text{Bi}_{1.99}\text{Sn}_{0.01}\text{Te}_{2.88}\text{Se}_{0.12}$  на рис. 2, c, d видно, что в легированных образцах флуктуации термоэдс становятся значительно меньше, а распределение термоэдс — более сфокусированным.

Отметим, что введение обычных легирующих примесей в полупроводники приводит, как правило, к заметному увеличению флуктуаций термоэдс, связанному со статистическим характером распределения примеси. Однако в случае легирования примесями, создающими резонансные состояния, такими как Sn в  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [3,5],

Tl и In в PbTe [6], наблюдается заметное улучшение однородности кристаллов. Дело в том, что, как указывалось выше, резонансные состояния заполнены электронами лишь частично и при образовании электрически активных собственных дефектов, проявляющих донорное или акцепторное действие, эти состояния либо еще больше заполняются электронами, либо частично опустошаются. Если количество собственных дефектов или дополнительных примесей меньше, чем количество введенного олова, уровень Ферми остается стабилизированным в пределах пика резонансных состояний. Это и обуславливает лучшую однородность кристаллов.

Исследования однородности распределения основных элементов Bi и Te в этих кристаллах, проведенные в работе [9] методом рентгеновского микроанализа, подтвердили этот вывод. Легирующая добавка Sn не только не приводит к заметной неоднородности в распределении элементов, но и уменьшает флуктуации состава по основным элементам.

Кроме того, исследования монокристаллов  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.88}\text{Se}_{0.12}$ ,  $\text{Bi}_{1.99}\text{Sn}_{0.01}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$ ,  $\text{Bi}_{1.99}\text{Sn}_{0.01}\text{Te}_{2.88}\text{Se}_{0.12}$  методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии в этой же работе [9] показали, что легирование оловом этих твердых растворов вызывает увеличение электронной плотности вблизи уровня Ферми аналогично тому, что наблюдалось при легировании теллурида висмута атомами олова [4].

## 4. Заключение

Экспериментальные данные по кинетическим явлениям в исследуемых твердых растворах  $\text{Bi}_{2-y}\text{Sn}_y\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  указывают на существование примесных резонансных состояний Sn, расположенных на фоне валентной зоны.

Обнаружена высокая однородность электрических свойств монокристаллов  $\text{Bi}_{2-y}\text{Sn}_y\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ . Коэффициент Зеебека, чувствительный к флуктуациям концентрации носителей заряда, демонстрирует высокую стабильность даже при увеличении содержания примеси Sn.

## Список литературы

- [1] V.A. Kulbachinskii, N.B. Brandt, P.A. Cheremnykh, S.A. Azou, J. Horak, P. Lostak. Phys. St. 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] И.В. Гасенкова, М.К. Житинская, С.А. Немов, Т.Е. Свечникова. ФТТ, **41**, 1969 (1999).
- [5] М.К. Житинская, С.А. Немов, Т.Е. Свечникова, П. Рейнсхаус, Э. Мюллер. ФТП, **34**, 1417 (2000). [Semiconductors, **34**, 1363 (2000)].
- [6] Т.Е. Свечникова, С.Н. Чижевская, Н.В. Поликарпова. Изв. АН СССР. Неорг. матер., **23** (7), 1128 (1987).

- [7] P. Reinshaus, H. Sussmann, M. Bohm, A. Schuck, T. Dietrich. *Proc. of 2-nd Symposium Thermoelectrics-Materials, Processing Techniques and Applications* (Dresden, Germany, 1994) p. 90.
- [8] И.В. Гасенкова, В.А. Чубаренко, Е.А. Тявловская, Т.Е. Свечникова. ФТП, **37**, 661 (2003).
- [9] В.И. Кайданов, С.А. Немов, Ю.И. Равич. ФТП, **26**, 201 (1992).

Редактор Т.А. Полянская

### **Impurity states of tin in $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ ( $x = 0.06, 0.12$ )**

*M.K. Zhitinskaya, S.A. Nemov, T.E. Svechnikova\**,  
*E. Müller*<sup>+</sup>

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

\* A.A. Baikov Institute  
for Metallurgy and Material Science,  
Russian Academy of Sciences,  
Moscow, Russia

<sup>+</sup> German Aerospace Center (DLR).  
Institute of Materials Research,  
D-51170 Cologne, Germany