

03,13,01

Температурная зависимость коэффициента Холла и удельной электропроводности монокристалла $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{1.4}\text{Te}_3$

© Н.П. Степанов^{1,4}, М.С. Иванов², П.П. Константинов³, О.Н. Урюпин³

¹ Забайкальский государственный университет,
Чита, Россия

² Забайкальский институт железнодорожного транспорта,
Чита, Россия

³ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

⁴ Байкальский государственный университет,
Иркутск, Россия

E-mail: np-stepanov@mail.ru

Поступила в Редакцию 25 мая 2024 г.

В окончательной редакции 25 мая 2024 г.

Принята к публикации 7 июня 2024 г.

Приведены результаты исследования температурных зависимостей коэффициента Холла и удельной электропроводности монокристалла $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{1.4}\text{Te}_3$, полученные в интервале температур от 80 до 600 К. Установлено, что наблюдаются особенности в изменении величины удельной электропроводности в том интервале температур, в котором для этого кристалла фиксируются максимальная скорость уменьшения диамагнитной восприимчивости и деформация плазменного края, обусловленная сближением энергий плазмона и электронного перехода между неэквивалентными экстремумами валентной зоны.

Ключевые слова: теллуриды висмута и сурьмы, температурные зависимости, коэффициент Холла, удельная электропроводность.

DOI: 10.61011/FTT.2024.07.58392.137

1. Введение

Материалы на основе твердых растворов теллуридов висмута и сурьмы продолжают оставаться наиболее востребованными в промышленном производстве термоэлектрических преобразователей. Благодаря своей практической значимости они достаточно хорошо изучены [1–3], но в термоэлектрическом материаловедении продолжают работы по оптимизации их свойств [4–7]. Результаты углубленных исследований позволяют использовать накопленные знания для детализации процессов, происходящих в их электронной системе, без чего невозможен дальнейший прогресс в улучшении термоэлектрических характеристик.

Один из таких процессов, как показывают результаты исследований приведенных в работе [8], обуславливает особенность в поведении температурной зависимости магнитной восприимчивости кристалла $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{1.4}\text{Te}_3$, предположительно влияя на концентрацию легких дырок. Поскольку изменение состояния электронной системы определяет температурный ход удельной электропроводности и коэффициента Холла, то представляет интерес исследование их температурных зависимостей в кристалле $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{1.4}\text{Te}_3$. В связи с этим, целью данной работы явилось исследование температурных зависимостей электропроводности и коэффициента Холла кристалла $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{1.4}\text{Te}_3$ при температурах наблюдения особенностей в поведении магнитной восприимчивости.

2. Кристаллы, образцы, техника эксперимента

Объектом исследования был выбран монокристалл $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{1.4}\text{Te}_3$, выращенный методом Чохральского в институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН. Коэффициент Холла и удельная электропроводность измерялись двухчастотным методом с переменным магнитным полем амплитудой 0.15 Т (50 Hz) и переменным током (72 Hz), в интервале температур от 80 до 600 К, в лаборатории термоэлектрических исследований ФТИ им. А.Ф. Иоффе [9].

3. Описание экспериментальных результатов

Температурная зависимость коэффициента Холла $R(T)$ кристалла $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{1.4}\text{Te}_3$ представлена на рис. 1. Видно, что коэффициент Холла увеличивается с ростом температуры до 350 К, после чего быстро уменьшается. Акцентируем внимание на то, что как видно из рис. 1, в диапазоне от 80 до 200 К коэффициент Холла увеличивается практически линейно.

Температурная зависимость удельной электропроводности $\delta(T)$ монокристалла $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{1.4}\text{Te}_3$ представлена на рис. 2, из которого видно, что наблюдается уменьшение δ с ростом температуры. Также можно видеть, что

наблюдается особенность в поведении удельной электропроводности, заключающаяся в уменьшении наклона кривой $\delta(T)$ к оси температур в интервале 120–145 К. При этом в непосредственной близости к нему ее наклон, наоборот, увеличивается. Экспериментальная установка, на которой производились измерения удельной электропроводности, позволяет отслеживать тенденции ее температурного изменения с относительной погрешностью 1–2 процента. Это не позволяет игнорировать указанную особенность в температурной зависимости удельной электропроводности и рассматривать ее как погрешность эксперимента. Тем более, что она наблюдается в том же температурном интервале, в котором для

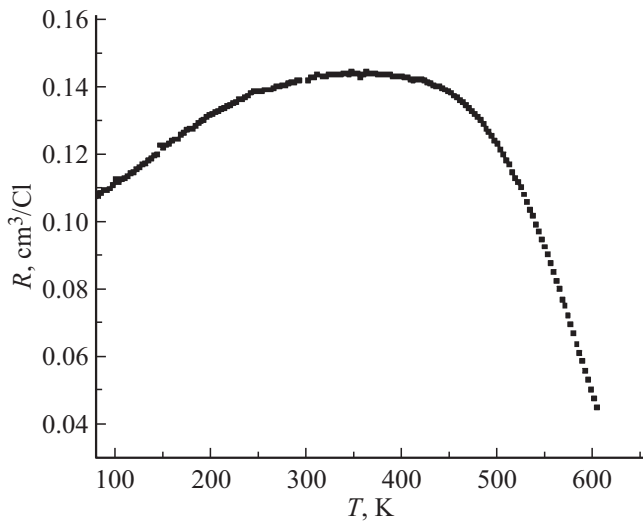


Рис. 1. Температурная зависимость коэффициента Холла монокристалла $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{1.4}\text{Te}_3$. Измерение проводилось в направлении перпендикулярном C_3 .

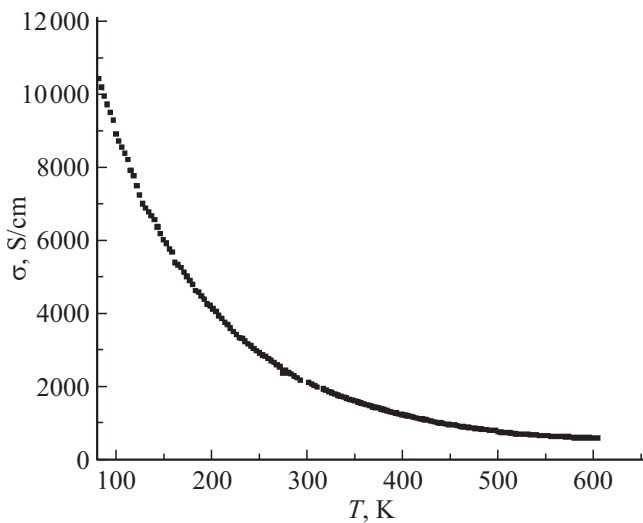


Рис. 2. Температурная зависимость удельной электропроводности монокристалла $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{1.4}\text{Te}_3$. Измерение проводилось в направлении перпендикулярном C_3 .

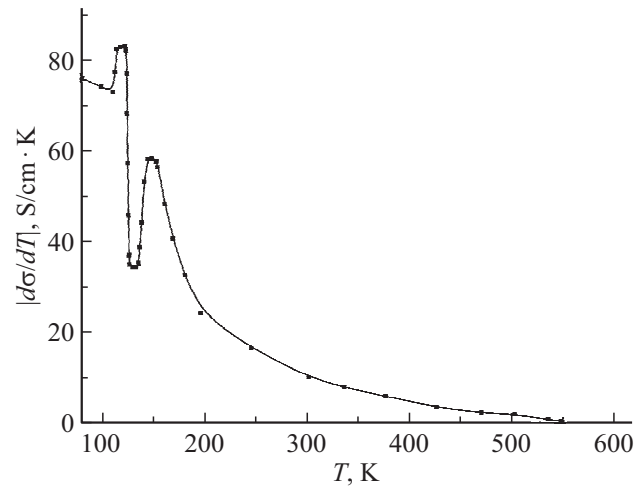


Рис. 3. Температурная зависимость модуля первой производной удельной электропроводности по температуре кристалла $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{1.4}\text{Te}_3$.

кристалла $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{1.4}\text{Te}_3$ зафиксировано резкое уменьшение диамагнитной восприимчивости [8].

В связи с этим, из данных, представленных на рис. 2, была рассчитана температурная зависимость первой производной от удельной электропроводности по температуре, представленная на рис. 3.

Как видно из рис. 3, в поведении $|d\delta/dT|$ наблюдается ярко выраженная особенность, заключающаяся в том, что при уменьшении температуры от 200 до 145 К $|d\delta/dT|$ увеличивается и достигает первого максимума, после чего уменьшается до минимума при температуре 130 К, а затем снова увеличивается в диапазоне от 130 до 120 К, достигая абсолютного максимума при 120 К.

4. Обсуждение экспериментальных результатов

В начале отметим, что как видно из рис. 1, рост температуры от 350 до 600 К сопровождается уменьшением коэффициента Холла примерно в три раза, что обусловлено переходом к собственной проводимости. Тем не менее, как видно из рис. 2, электропроводность кристалла в этом температурном интервале уменьшается примерно в два раза, что свидетельствует о существенном уменьшении подвижности носителей заряда, которое может быть обусловлено не только рассеянием на акустических фононах, но и, вероятно, рядом других процессов, характерных для полупроводников, имеющих сложную зонную структуру [10–12].

Как следует из данных рис. 1, в интервале 80–350 К наблюдается увеличение коэффициента Холла, которое в кристаллах $(\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x)\text{Te}_3$ наиболее достоверно объясняется переходом носителей заряда из подзоны тяжелых дырок в подзону легких, интенсивность которого увеличивается с ростом температуры до значений доста-

точных для начала перехода к собственной проводимости [13,14]. В работе [15] приведены данные оптических исследований кристалла $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{1.4}\text{Te}_3$ в спектральной области наблюдения края фундаментального поглощения в кристаллах $(\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x)\text{Te}_3$. Было зафиксировано уменьшение энергии перехода, определяющего величину оптической запрещенной зоны с ростом температуры, что может быть обусловлено только смещением уровня химического потенциала к потолку валентной зоны. А следовательно, с ростом температуры действительно происходит переход электронов из подзоны тяжелых дырок в подзону легких. В результате этого, концентрация тяжелых дырок увеличивается, а легких подвижных дырок, дающих основной вклад в электропроводность, уменьшается, что характерно для всех кристаллов $(\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x)\text{Te}_3$, p -типа проводимости.

Так, из рис. 2 видно, что в интервале 80–200 К, в котором коэффициент Холла кристалла $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{1.4}\text{Te}_3$ увеличивается прямо пропорционально температуре, электропроводность уменьшается в 2.6 раза. Поскольку при температурах больших 100 К в кристаллах $(\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x)\text{Te}_3$ доминирует решеточное рассеяние, а электронная система до температуры 150–200 К находится в состоянии сильного вырождения, то в соответствии с теоретическим описанием акустического механизма рассеяния вырожденных носителей заряда время релаксации в интервале температур от 80 до 200 К может измениться примерно в 2.5 раза. Следовательно, уменьшение удельной электропроводности в этом интервале температур может быть частично обусловлено и уменьшением концентрации легких дырок, что и отражается на изменении коэффициента Холла.

Таким образом, наблюдаемое в интервале 120–145 К изменение скорости роста удельной электропроводности, которое представлено на рис. 3, возможно связано с влиянием некоторого процесса на термический переток дырок между неэквивалентными экстремумами валентной зоны, который, по определенным причинам, проявляется именно в кристалле $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{1.4}\text{Te}_3$ и только в узком интервале температур. Как показывают результаты исследований, приведенные в работе [8], специфика кристалла $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{1.4}\text{Te}_3$ заключается в том, что при температурах близких к 100 К, энергия плазмона — E_p в нем оказывается, во-первых, сопоставима с энергией тепловых колебаний кристаллической решетки, а, во-вторых, с энергией электронного перехода — ΔE через энергетический зазор между потолком подзоны тяжелых дырок и уровнем химического потенциала, располагающимся в подзоне легких дырок.

Предположение о влиянии сближения энергии E_p и ΔE на физические свойства кристалла $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{1.4}\text{Te}_3$ в настоящее время подтверждено данными, полученными в ходе экспериментального исследования отклика плазмы свободных носителей заряда этого кристалла на инфракрасное излучение [16]. Обнаружено, что при уменьшении температуры на кривой спектра отражения

в интервале частот наблюдения плазменного края появляется дополнительный перегиб. Исследование спектральных зависимостей действительной, мнимой частей функции диэлектрической проницаемости и функции энергетических потерь показывают, что деформация плазменного края обусловлена влиянием электронного перехода. Таким образом, данные оптического эксперимента подтверждают предположение, высказанное в работе [8] о том, что особенности в поведении температурной зависимости магнитной восприимчивости кристалла $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{1.4}\text{Te}_3$ связаны со сближением энергий плазмона и электронного перехода, оказывающего влияние на концентрацию легких дырок.

5. Заключение

В заключении отметим, что в ходе выполненного исследования обнаружены особенности в изменении величины удельной электропроводности кристалла $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{1.4}\text{Te}_3$, наблюдающиеся в том интервале температур, в котором фиксируются максимальная скорость уменьшения диамагнитной восприимчивости и деформация плазменного края, обусловленная сближением энергий плазмона и электронного перехода между неэквивалентными экстремумами валентной зоны.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 . Наука, М. (1972).
- [2] В.А. Кульбачинский, Х. Озаки, И. Миэхара, К. Фунагай. ЖЭТФ **124**, 6, 1358 (2003).
- [3] М.К. Житинская, С.А. Немов, В.Р. Мухтаров, Т.Е. Свечникова. ФТП **45**, 8, 1021 (2011).
- [4] S.J. Jung, S.K. Kim, H.H. Park, D.B. Hyun, S.H. Baek, J.S. Kim. J. Electron. Mater. **43**, 1726 (2014).
- [5] O. Meroz, N. Elkabets, Y. Gelbstein. ACS Appl. Energy Mater. **3**, 2090 (2020).
- [6] А.А. Шабалдин, П.П. Константинов, Д.А. Курдюков, Л.Н. Лукьянова, А.Ю. Самуни, Е.Ю. Стовяга, А.Т. Бурков. ФТП **53**, 6, 751 (2019).
- [7] L. Chen, Q. Zhang, Z. Guo, Z. Yan, K. Song, G. Wu, X. Wang, X. Tan, H. Hu, P. Sun, G.-Q. Liu, J. Jiang. Mater. Today Phys. **21**, 100544 (2021).
- [8] Н.П. Степанов, М.С. Иванов. ФТП **56**, 12, 1103 (2022).
- [9] M.V. Vedernikov, P.P. Konstantinov, A.T. Burkov. Development of Automated Techniques of Measuring the Temperature Dependences of the Transport Properties of Thermoelectric Materials. VIII Int. Conf. on Thermoelectric Energy Conversion. Nancy, France (1989). P. 45.
- [10] Г.А. Иванов. ФТТ **5**, 11, 3173 (1963).

- [11] В.М. Грабов. Материалы для термоэлектрич. преобразователей. Тез. докл. III Межгос. семинара. СПб, Россия (1993). С. 42.
- [12] В.М. Грабов, А.С. Парахин, Л.С. Багулин, О.Н. Урюпин, Изв. РГПУ им. А.И. Герцена, **6**, 15, 86 (2006).
- [13] В.А. Кульбачинский, В.Г. Кыгин, П.М. Тарасов, Н.А. Юзева. ФТТ **52**, 9, 1707 (2010).
- [14] С.А. Немов, Н.М. Благих, М.Б. Джафаров. ФТП **48**, 8, 1027 (2014).
- [15] Н.П. Степанов, А.А. Калашников, О.Н. Урюпин. ФТП **55**, 7, 586 (2021).
- [16] Н.П. Степанов. Оптика и спектроскопия, **131**, 9, 1219 (2023).

Редактор Т.Н. Василевская