

# Легирование твердого раствора $\text{Bi}_{1.9}\text{Sb}_{0.1}\text{Te}_3$ примесью Sn

© М.К. Житинская<sup>†¶</sup>, С.А. Немов<sup>†\*</sup>, В.Р. Мухтаров<sup>†</sup>, Т.Е. Свечникова<sup>•</sup>

<sup>†</sup> Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,  
195251 Санкт-Петербург, Россия

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

<sup>•</sup> Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,  
119991 Москва, Россия

(Получена 20 января 2011 г. Принята к печати 26 января 2011 г.)

В твердом растворе  $(\text{Bi}_{1.9}\text{Sb}_{0.1})_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}_3$  с различным содержанием Sn измерены удельная электропроводность  $\sigma_{11}$ , коэффициенты Холла  $R_{123}$  и  $R_{321}$ , коэффициенты Зеебека  $S_{11}$  и  $S_{33}$ , коэффициенты Нернста–Эттингсгаузена  $Q_{123}$  и  $Q_{321}$ . Показано, что легирование оловом в значительной степени модифицирует температурные зависимости кинетических коэффициентов. Изучено влияние олова на электрическую однородность образцов: увеличение количества атомов Sn, введенного в состав, повышает однородность кристаллов. Эти особенности свидетельствуют о наличии квазилокальных состояний Sn в валентной зоне  $\text{Bi}_{1.9}\text{Sb}_{0.1}\text{Te}_3$ . В рамках однозонной модели сделаны оценки эффективной массы плотности состояний дырок  $m_d$ , ширины запрещенной зоны, экстраполированной к 0 К ( $E_{g0} = 0.20\text{--}0.25$  eV), энергии примесных состояний ( $E_{\text{Sn}} \approx 40\text{--}45$  meV) и параметра рассеяния ( $r \approx 0.1\text{--}0.4$ ). Численные значения параметра рассеяния указывают на смешанный механизм рассеяния в исследуемых образцах при доминирующем рассеянии на акустических фононах. При увеличении содержания олова в составе образцов возрастает вклад примесного рассеяния.

## 1. Введение

Твердые растворы  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$  являются самыми эффективными материалами для создания  $p$ -ветви термоэлементов. Эти соединения принадлежат к кристаллам тригональной сингонии и обладают сильной анизотропией электрофизических свойств. Вместе с тем они содержат большое количество электрически активных дефектов, что в значительной степени снижает электрическую однородность кристалла. Электрическая однородность — важная характеристика термоэлектрического материала, поэтому необходимо осуществлять поиск способов ее повышения.

Использование необычных свойств кристаллов с квазилокальными примесными состояниями является новым перспективным направлением улучшения термоэлектрических характеристик материалов. Квазилокальные состояния в значительной степени модифицируют электрофизические свойства кристаллов, повышают пространственную электрическую однородность образцов. В теллуриде висмута квазилокальные состояния образуются при легировании оловом [1]. Однако для практического использования интерес представляют твердые растворы на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . В [2] было показано, что способность Sn создавать квазилокальные состояния не исчезает в твердых растворах  $p\text{-Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  ( $x = 0.06, 0.12$ ). Это позволяет с оптимизмом смотреть на поиск квазилокальных состояний Sn в других твердых растворах на основе теллурида висмута.

В настоящей работе исследовано влияние примеси Sn на явления переноса в кристаллах твердого раствора  $p\text{-Bi}_{1.9}\text{Sb}_{0.1}\text{Te}_3$  в интервале температур  $T = 77\text{--}440$  К.

## 2. Методика эксперимента

Измерение кинетических коэффициентов проводилось на монокристаллах твердого раствора  $\text{Bi}_{1.9}\text{Sb}_{0.1}\text{Te}_3$ , выращенных методом Чохральского с подпиткой жидкой фазой из плавающего тигля [3]. Состав образцов описывался химической формулой  $(\text{Bi}_{1.9}\text{Sb}_{0.1})_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}_3$ , где  $x = 0.002$  и  $0.001$  ( $x = 0.01$  соответствует концентрации атомов  $6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ). Содержание олова в кристаллах контролировалось химическим и рентгеновским анализом.

Были измерены следующие независимые компоненты тензоров кинетических коэффициентов — Холла  $R_{123}$  и  $R_{321}$ , Зеебека  $S_{11}$  и  $S_{33}$ , Нернста–Эттингсгаузена  $Q_{123}$  и  $Q_{321}$ , удельной электропроводности  $\sigma_{11}$ . Индексы при коэффициентах в порядке их расположения означают следующее: первый соответствует направлению измеряемого электрического поля, второй — направлению электрического тока или градиента температуры, третий — направлению магнитного поля. Значение индекса 3 в наших обозначениях соответствует направлению тригональной оси  $C_3$  кристалла. При измерении коэффициентов Холла и Нернста–Эттингсгаузена использовались методики, позволяющие свести к минимуму влияние неизотермических составляющих, которые могут составлять значительную часть от общего измеряемого эффекта в термоэлектрических материалах.

Коэффициент Зеебека  $S$  является чувствительным к изменению концентрации носителей тока ( $S \propto p^{-2/3}$ , где  $p$  — концентрация дырок), и по флуктуации величины коэффициента Зеебека, измеренной во многих точках поверхности образцов, можно судить об электрической однородности кристаллов.

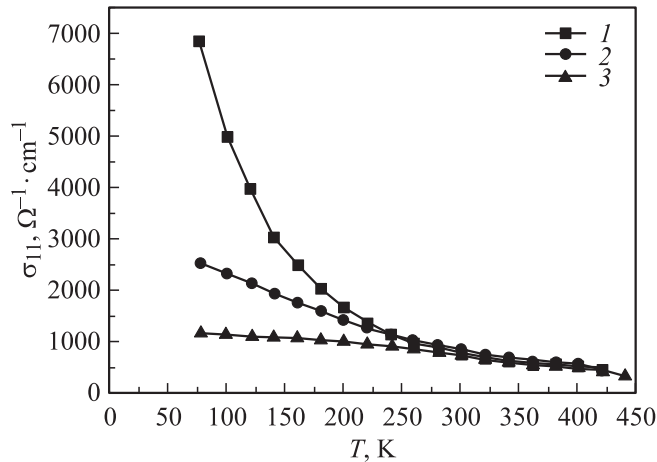
<sup>¶</sup> E-mail: m\_zhitinskaya@mail.ru

### 3. Результаты и их обсуждение

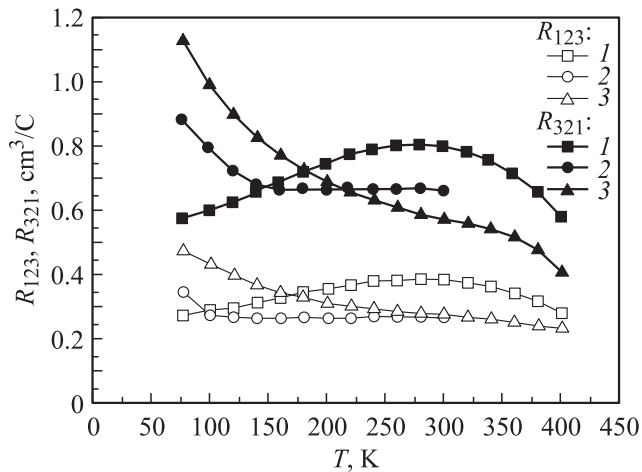
Коэффициенты Холла и Зеебека исследованных кристаллов имели положительный знак, что свидетельствует о дырочном характере проводимости. Полученные экспериментальные результаты в сравнении с данными для кристаллов без примеси Sn приведены на рис. 1–4. Из представленных на этих рисунках экспериментальных данных видно, что легирование твердого раствора  $\text{Bi}_{1.9}\text{Sb}_{0.1}\text{Te}_3$  примесью олова приводит к количественному изменению кинетических коэффициентов, а в ряде случаев и к изменению характера их температурных зависимостей.

Рассмотрим более подробно влияние олова на электрофизические свойства кристаллов  $\text{Bi}_{1.9}\text{Sb}_{0.1}\text{Te}_3$ .

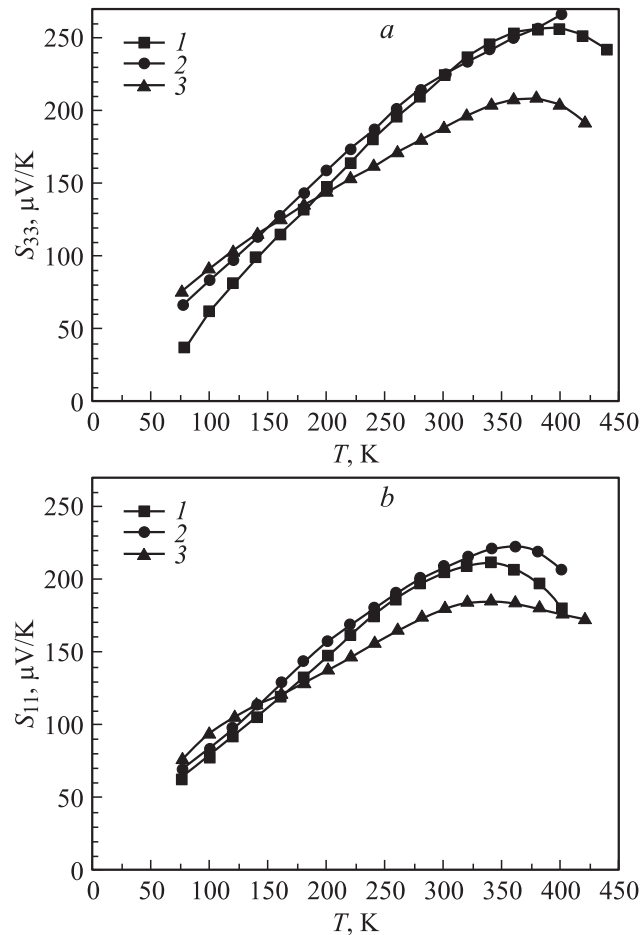
1. В кристаллах  $\text{Bi}_{1.9}\text{Sb}_{0.1}\text{Te}_3$  наблюдается значительное снижение удельной электропроводности  $\sigma_{11}$  в плоскости скола при низких температурах ( $T \leq 250$  К)



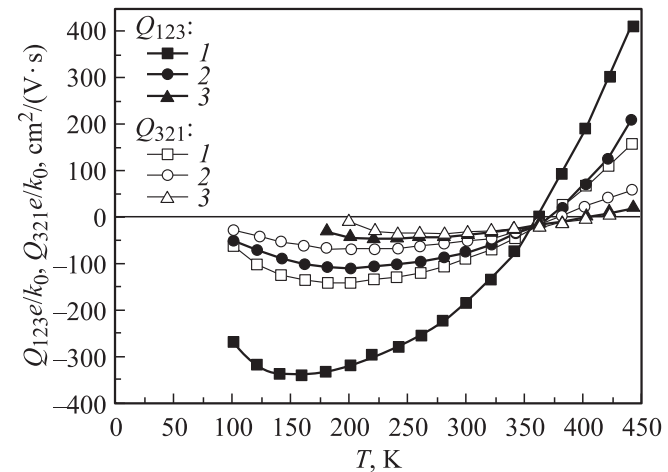
**Рис. 1.** Температурные зависимости коэффициента удельной электропроводности  $\sigma_{11}$  для образцов  $\text{Bi}_{1.9}\text{Sb}_{0.1}\text{Te}_3$  (1),  $(\text{Bi}_{1.9}\text{Sb}_{0.1})_{0.998}\text{Sn}_{0.002}\text{Te}_3$  (2) и  $(\text{Bi}_{1.9}\text{Sb}_{0.1})_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{Te}_3$  (3).



**Рис. 2.** Температурные зависимости компонент тензора коэффициента Холла  $R_{123}$  и  $R_{321}$ . Нумерация кривых та же, что на рис. 1.

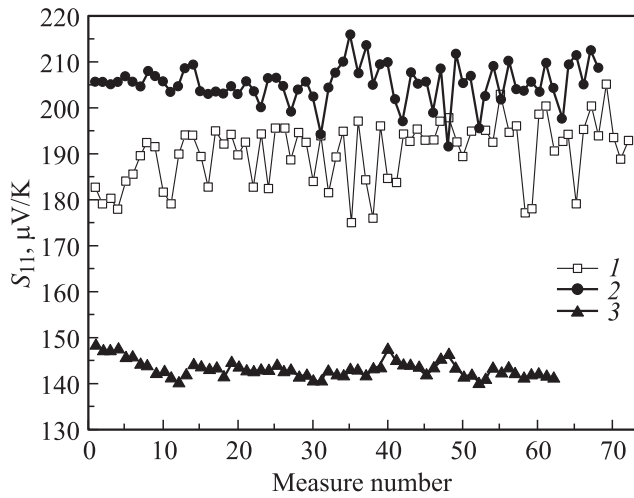


**Рис. 3.** Температурные зависимости коэффициентов Зеебека  $S_{33}$  (a) и  $S_{11}$  (b). Нумерация кривых та же, что на рис. 1, 2.



**Рис. 4.** Температурные зависимости компонент тензора Нернста-Эттингсгаузена  $Q_{123}e/k_0$  и  $Q_{321}e/k_0$ . Нумерация кривых та же, что на рис. 1–3.

и уменьшение нернстовской подвижности  $|Qe/k_0|$  ( $k_0$  — постоянная Больцмана) во всем исследованном диапазоне температур (77–450 К). Кроме того, уменьшается анизотропия поперечного эффекта Нернста–



**Рис. 5.** Изменение коэффициента Зеебека  $S_{11}$ , измеренного на поверхности образцов  $\text{Bi}_{1.9}\text{Sb}_{0.1}\text{Te}_3$  (1),  $(\text{Bi}_{1.9}\text{Sb}_{0.1})_{0.998}\text{Sn}_{0.002}\text{Te}_3$  (2) и  $(\text{Bi}_{1.9}\text{Sb}_{0.1})_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{Te}_3$  (3).

Эттингсгаузена  $Q_{123}/Q_{321}$ . Модифицируются температурные зависимости коэффициентов Холла — от растущих с небольшим максимумом в образцах без Sn до сильно падающих с ростом температуры в кристаллах, легированных оловом. Уменьшение электропроводности в плоскости скола при низких температурах, по-видимому, связано с уменьшением подвижности и обусловлено усилением примесного рассеяния. По этой же причине наблюдается уменьшение нернстовской подвижности (см. рис. 4).

2. Введение примеси олова в количестве  $N_{\text{Sn}} = 0.2 \text{ ат\%}$  в твердый раствор  $\text{Bi}_{1.9}\text{Sb}_{0.1}\text{Te}_3$  практически не изменяет температурный ход зависимостей обоих коэффициентов Зеебека  $S_{11}$  и  $S_{33}$ . Для образца с содержанием Sn в количестве 1 ат% температурные зависимости коэффициентов Зеебека становятся более пологими: легирование оловом уменьшает  $S_{11}$  и  $S_{33}$  при температурах выше 150–200 К и увеличивает при температурах ниже 150–200 К. Легирование Sn также уменьшает анизотропию эффекта Зеебека, определяемую величиной  $\Delta S = S_{33} - S_{11}$ .

Отмеченные особенности экспериментальных данных по кинетическим явлениям исследуемого твердого раствора находят объяснение в предположении существования квазилокальных состояний олова на фоне разрешенного спектра валентной зоны  $\text{Bi}_{1.9}\text{Sb}_{0.1}\text{Te}_3$ . Изменение степени заполнения примесных состояний Sn электронами с температурой приводит к модификации температурных зависимостей кинетических коэффициентов. В пользу модели квазилокальных примесных состояний свидетельствуют также данные по распределению термоэдс по поверхности кристаллов  $\text{Bi}_{1.9}\text{Sb}_{0.1}\text{Te}_3$ , приведенные на рис. 5. Из этого рисунка видно, что флуктуации коэффициента Зеебека значительно уменьшаются по мере увеличения содержания олова в кристалле, что свидетельствует о повышении электрической однородности кристаллов. Этот эффект связан со стабилизацией

уровня Ферми в подобных системах с квазилокальными состояниями [4]. Дело в том, что квазилокальные 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 полосы квазилокальных состояний. Это и обуславливает большую электрическую однородность.

Количественная оценка энергетического положения примесного уровня олова  $\epsilon_{\text{Sn}}$  была сделана путем экстраполяции к  $T = 0 \text{ К}$  температурной зависимости химического потенциала  $\mu$ . Последний определялся из формулы для термоэдс в классически сильном магнитном поле,  $S_{\infty}$ :

$$S_{\infty} = (5/3)F_{3/2}(\mu^*)/F_{1/2}(\mu^*) - \mu^*, \quad (1)$$

где  $\mu^* = \mu/k_0T$  — приведенный химический потенциал,  $F_{1/2}(\mu^*)$  и  $F_{3/2}(\mu^*)$  — известные интегралы Ферми [5].

Из теории кинетических явлений известно, что коэффициент Зеебека  $S_{\infty}$  в однозонной модели может быть определен из комбинации четырех основных кинетических коэффициентов, измеренных в нулевом и слабом магнитном поле. В нашем случае

$$S_{\infty} = S_{11} - Q_{123}/R_{123}\sigma_{11}. \quad (2)$$

Экстраполяция температурной зависимости химического потенциала к  $T = 0 \text{ К}$  позволила оценить энергию уровня Sn из условия  $\epsilon_{\text{Sn}} \approx \mu(0)$ . Мы получили  $\epsilon_{\text{Sn}} \approx 0.03 \text{ эВ}$  в  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , что практически совпадают с литературными данными [1], и  $\epsilon_{\text{Sn}} \approx 0.04 \text{ эВ}$  в  $\text{Bi}_{1.9}\text{Sb}_{0.1}\text{Te}_3$ .

Полученные оценки показывают, что глубина залегания примесного уровня при переходе от  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Te}_3$  к твердому раствору  $(\text{Bi}_{1.9}\text{Sb}_{0.1})_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}_3$  заметно увеличивается. Линейная экстраполяция энергии примесного состояния олова от твердого раствора  $(\text{Bi}_{1.9}\text{Sb}_{0.1})_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}_3$  к  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  дает величину  $\sim 1 \text{ эВ}$ . Это означает, что уровень Sn в  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  расположен глубоко в валентной зоне. Вероятно, по этой причине в опытах по рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [6] в кристаллах  $\text{Sb}_2\text{Te}_3:\text{Sn}$  он не наблюдался.

В однозонном приближении измеренные температурные зависимости 4 кинетических коэффициентов при низких температурах позволяют оценить эффективную массу плотности состояний  $m_d$  на уровне Ферми  $\epsilon_F$  и эффективный параметр рассеяния электронов  $r_{\text{eff}}$  по формулам статистики вырожденного электронного газа:

$$m_d = \frac{e}{k_0} \frac{(3\pi^2 n)^{2/3}}{k_0 T} \left( \frac{\hbar}{\pi} \right)^2 \left( S_{11} - \frac{Q_{123}}{R_{123}\sigma_{11}} \right), \quad (3)$$

$$r_{\text{eff}} = d \ln \tau / d \ln \epsilon + 0.5. \quad (4)$$

Концентрация дырок  $p$  в валентной зоне определялась из величины большей компоненты тензора коэффициента Холла  $R_{321}$  при температуре 77 К по формуле

$p = (eR_{321})^{-1}$ . Полученные значения эффективной массы  $m_d/m_0$  (где  $m_0$  — масса свободного электрона) оказались близкими к литературным данным для нелегированных кристаллов с близким значением энергии уровня Ферми, а параметр рассеяния  $r_{\text{eff}} \approx 0.3-0.4$ . Полученное значение параметра  $r_{\text{eff}}$  свидетельствует о смешанном механизме рассеяния с преобладанием рассеяния дырок на акустических фононах, для которого параметр рассеяния  $r = 0$ . Однако увеличение  $r_{\text{eff}}$  до  $0.3-0.4$  в кристаллах твердого раствора  $\text{Bi}_{1.9}\text{Sb}_{0.1}\text{Te}_3$  с оловом по сравнению с  $r_{\text{eff}} \approx 0.1-0.2$  для нелегированных кристаллов свидетельствует об усилении примесного рассеяния (для которого  $r = 2$ ) при легировании оловом.

Отметим, что полученные оценки согласуются со сделанным выше предположением об увеличении доли примесного рассеяния в кристаллах с оловом на основе данных по электропроводности и нернстовской подвижности.

Как видно из рис. 4, при температурах вблизи  $T = 350$  К коэффициент Нернста–Эттингсгаузена изменяет свой знак с отрицательного на положительный, что свидетельствует о начале собственной проводимости. Как известно, в области начала смешанной электронно-дырочной проводимости коэффициент Нернста–Эттингсгаузена  $Q$  описывается слагаемым  $Q_{np}$ , которое экспоненциально зависит от ширины запрещенной зоны. В самом деле,

$$Q \approx Q_p + Q_{np}, \quad (5)$$

$$Q_{np} \sim \frac{\sigma_n}{\sigma} (S_p - S_n)(u_p + u_n), \quad (6)$$

где  $\sigma_n = enu_n$  — проводимость неосновных носителей (электронов в наших образцах),  $n$  — концентрация электронов,  $u_n$  и  $u_p$  — подвижности электронов и дырок,  $S_n$  и  $S_p$  — парциальные термоэдс электронов и дырок соответственно,  $\sigma = \sigma_n + \sigma_p$  — полная проводимость электронов и дырок.

Концентрация электронов из закона действующих масс

$$n \propto \exp(-\varepsilon_g/k_0T),$$

где  $\varepsilon_g$  — термическая ширина запрещенной зоны. Таким образом,

$$Q_{np} \propto \exp(-\varepsilon_g/k_0T).$$

Это обстоятельство позволяет из температурной зависимости коэффициента Нернста–Эттингсгаузена  $Q_{123}$  в начале области собственной проводимости определить ширину запрещенной зоны  $\varepsilon_g$ . Подробно способ определения  $\varepsilon_g$  описан в работе [7]. Для выделения  $Q_{np}$  из экспериментальных данных проводилась экстраполяция вклада основных носителей (дырок)  $Q_p$  в область смешанной электронно-дырочной проводимости по закону изменения холловской подвижности с температурой. Учитывая температурную зависимость  $\varepsilon_g$  в линейном приближении как

$$\varepsilon_g(T) = \varepsilon_{g0} + \alpha T,$$

из зависимости  $\ln(Q_{np}e/k_0) = f(1000/T)$  определили ширину запрещенной зоны  $\varepsilon_{g0}$ , экстраполированную

$T = 0$  К. Для исследуемых образцов получены значения  $\varepsilon_{g0} = 0.20-0.25$  эВ, что несколько больше ширины запрещенной зоны для теллурида висмута по данным [8]:  $\varepsilon_{g0}(\text{Bi}_2\text{Te}_3) = 0.16-0.21$  эВ.

## 4. Заключение

Легированные оловом твердого раствора  $\text{Bi}_{1.9}\text{Sb}_{0.1}\text{Te}_3$  приводит не только к количественным изменениям величин основных кинетических коэффициентов (удельной электропроводности, коэффициентов Холла, термоэдс и Нернста–Эттингсгаузена), но и к качественным изменениям вида температурных зависимостей, в частности обеих компонент тензора коэффициента Холла. Кроме того, несмотря на введение примеси, наблюдается значительное повышение электрической однородности кристаллов. При этом параметры зонного спектра (эффективная масса плотности состояний и ширина запрещенной зоны) в  $\text{Bi}_{1.9}\text{Sb}_{0.1}\text{Te}_3:\text{Sn}$  практически не изменяются.

Показано, что обнаруженные особенности экспериментальных данных по явлениям переноса в  $\text{Bi}_{1.9}\text{Sb}_{0.1}\text{Te}_3:\text{Sn}$  находят объяснение в модели, предполагающей существование частично заполненной полосы квазилокальных состояний Sn на фоне валентной зоны твердого раствора и усиление примесного рассеяния. Сделанные оценки показывают, что по мере увеличения содержания сурьмы в твердых растворах  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$  энергия квазилокальных примесных состояний (отсчитанная от вершины валентной зоны в шкале дырок) увеличивается, так что в  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  уровень Sn оказывается глубоко в валентной зоне.

## Список литературы

- [1] М.К. Житинская, С.А. Немов, Т.Е. Свечникова. ФТТ, **40** (8), 1428 (1998).
- [2] М.К. Житинская, С.А. Немов, Т.Е. Свечникова, Е. Мюллер. ФТТ, **38** (2), 186 (2004).
- [3] Т.Е. Свечникова, С.Н. Чижевская, Н.В. Поликарпова. Изв. АН СССР. Неорг. матер., **23** (7), 1128 (1987).
- [4] С.А. Немов, Ю.И. Равич. УФН, **168** (8), 817 (1998).
- [5] Л.С. Стильбанс. Физика полупроводников (М., Сов. радио, 1967).
- [6] И.В. Гасенкова, М.К. Житинская, С.А. Немов, Л.Д. Иванова. ФТТ, **44**, 10 (2002).
- [7] М.К. Житинская, С.А. Немов, Т.Е. Свечникова. ФТП, **41** (10), 1158 (2007).
- [8] Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (М., Наука, 1972).

Редактор Л.В. Шаронова

## Doping of $\text{Bi}_{1.9}\text{Sb}_{0.1}\text{Te}_3$ solid solution with Sn impurity

M.K. Zhitinskaya<sup>†</sup>, S.A. Nemov<sup>†\*</sup>, V.R. Muhtarov<sup>†</sup>,  
T.E. Svechnikova<sup>•</sup>

<sup>†</sup> St. Petersburg State Polytechnical University,  
195251 St. Petersburg, Russia

\* Ioffe Physicotechnical Institute  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St. Petersburg, Russia

• Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science,  
Russian Academy of Sciences,  
119991 Moscow, Russia

**Abstract** The independent components of the transport tensors — Hall coefficients  $R_{321}$  and  $R_{123}$ , thermoelectric power  $S_{11}$  and  $S_{33}$ , electrical conductivity  $\sigma_{11}$  and Nernst–Ettingshausen coefficients  $Q_{123}$  and  $Q_{321}$  were measured on the samples of  $(\text{Bi}_{1.9}\text{Sb}_{0.1})_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}_3$  solid solution with different content of Sn atoms. It was found, that doping with Sn modifies the temperature dependences of kinetic coefficients. Besides, doping with Sn atoms leads to an enhancement of the crystal homogeneity of the electrical active components distribution. These features testify the presence of the resonant states of Sn on the background of the allowed spectrum of states near the top of the additional extremum of the valence band. We estimated effective mass of density states  $m_d$ , energy gap at 0 K  $\text{Bi}_{1.9}\text{Sb}_{0.1}\text{Te}_3$  ( $E_{g0} = 0.20\text{--}0.25$  eV), energy of impurity states ( $E_{\text{Sn}} \approx 40\text{--}45$  meV) and parameter of scattering ( $r \approx 0.1\text{--}0.4$ ) on the base of one-band model.