

---

## ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ДОБРОТНОСТЬ МОНОКРИСТАЛЛОВ $p\text{-(Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_{2-y}\text{Sn}_y\text{Te}_3$ В ШИРОКОМ ТЕМПЕРАТУРНОМ ДИАПАЗОНЕ

Кульбачинский В.А.<sup>1</sup>, Кытин В.Г.<sup>1</sup>, Кудряшов А.А.<sup>1</sup>, Лоштак П.<sup>2</sup>  
<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
Ленинские горы 1/2, GSP-1, Москва, 119991, Россия;  
<sup>2</sup>Пардубицкий университет, ул. Студенческая, 573, Пардубице,  
53210, Чешская Республика)

---

- В данной работе мы сообщаем о влиянии олова на термоэлектрические свойства монокристаллов  $p\text{-(Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$  ( $x = 0; 0.25; 0.5$ ) в температурном диапазоне 7 К – 300 К. Проведены исследования температурной зависимости коэффициента Зеебека  $S$ , электропроводности  $\sigma$ , теплопроводности  $k$  и добротности монокристаллов  $p\text{-(Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ . Для определения концентрации легких дырок и энергии Ферми, мы использовали эффект Шубникова-де-Гааза при  $T = 4.2$  К. С повышением содержания Sn, концентрация дырок в  $p\text{-(Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_{2-y}\text{Sn}_y\text{Te}_3$  возрастает. Теплопроводность  $k$  кристаллов  $p\text{-(Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_{2-y}\text{Sn}_y\text{Te}_3$  снижается за счет легирования Sn, а электрическое сопротивление возрастает в температурном интервале  $150 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$  и снижается при  $T < 150 \text{ K}$ . Коэффициент Зеебека  $S$  для всех составов является положительным и снижается за счет легирования Sn во всем температурном диапазоне. Основной причиной этого является акцепторный эффект и рост концентрации дырок при легировании Sn. Энергия Ферми при легировании Sn растет и, следовательно, коэффициент Зеебека снижается.

### Введение

В настоящее время полупроводники на основе теллуридов висмута и сурьмы являются наиболее эффективными и широко используемыми материалами для термоэлектрических устройств в диапазоне рабочих температур 200 – 350 К. Показано, что искажение плотности состояний резонансной примесью Sn повышает термоэлектрическую добротность  $ZT$  исходного полупроводника в случае  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [1]. Принцип вызванного примесью связанного состояния, известного также как «виртуальное связанное состояние», был введен Фриделем [2] как связанное состояние с положительной энергией относительно края энергетической зоны, то есть, с той же энергией, что и у делокализованного состояния. Если оно может резонировать с компонентом этого делокализованного состояния, то наращивается два делокализованных состояния с несколько различными энергиями; они в свою очередь имеют те же энергии, что и делокализованные состояния, с которыми они будут резонировать, и т.д., пока избыточная плотность состояний не возникнет в узком энергетическом диапазоне зоны материала-хозяина. Вскоре после их открытия виртуальные связанные состояния в металлах привели к росту термоЭДС металла-хозяина по механизму, известному теперь как резонансное рассеяние [3]. В противоположности принципу резонансного рассеяния, Маган и Софо [4] предлагают, что термоЭДС и термоэлектрическую добротность можно повысить за счет самой избыточной плотности состояний. Поскольку этот механизм не связан с рассеянием, он, в сущности, не зависит от температуры (исключая температурную зависимость самой зонной структуры [5]), и поэтому подходит для улучшения добротности в практических термоэлектрических материалах при комнатной температуре и выше. Гальваномагнитные свойства легированных оловом твердых растворов монокристаллов  $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_{2-y}\text{Sn}_y\text{Te}_3$  исследованы в работах [6 – 12].

Квантовые колебания сопротивления Холла в магнитном поле до 54 Т и энергетический спектр легированных  $Sn$  слоистых полупроводников  $p$ - $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$  изучены в работах [10, 12]. Известно, что олово образует резонансное состояние на 15 мэВ ниже поверхности верхней валентной зоны и повышает коэффициент Зеебека  $S$  монокристаллов  $Bi_2Te_3$  [6 – 9].

Верхние валентные зоны  $Bi_2Te_3$  содержат поверхности Ферми, состоящие из шести эллипсоидальных карманов в  $k$ -пространстве, с центром в зеркальной плоскости зоны Бриллюэна в направлении  $0.3 - 0.5 X$  и имеют эффективную массу интегральной плотности состояний  $m_d = 0.35m_0$ . Показано, что нижняя, более тяжелая валентная зона, состоящая из шести эллипсоидов, существует на 20.5 мэВ ниже верхней валентной зоны в  $k$ -пространстве при  $0.3 - 0.4 A$ .  $Bi_2Te_3$   $p$ -типа можно легировать примесными атомами  $Ge$ ,  $Sn$ ,  $Pb$ , а  $n$ -типа –  $In$ ,  $Cl$  или  $I$ . Как правило, введение легирующих примесей существенно увеличивает флуктуации термоЭДС, возникающие в результате стохастического характера распределения примеси через кристалл. Однако, в случае с  $Bi_2Te_3$ , легированном  $Sn$ , наблюдается обратная ситуация. С увеличением количества примеси  $Sn$ , снижаются флуктуации термоЭДС и, соответственно, концентрации дырок, указывая на значительно улучшенную электрическую однородность кристаллов [13, 14]. Твердые растворы  $(Bi_xSb_{1-x})_2Te_3$  являются более эффективными термоэлектрическими материалами, чем  $Bi_2Te_3$ . Поэтому, важно исследовать влияние  $Sn$  на термоэлектрическую добротность в широком температурном диапазоне твердых растворов монокристаллов  $(Bi_xSb_{1-x})_2Te_3$  с разным  $x$ . Здесь мы сообщаем о влиянии легирования оловом на термоэлектрические свойства монокристаллов  $(Bi_xSb_{1-x})_2Te_3$  в температурном диапазоне 7 К – 300 К. Нами изучены образцы монокристаллов  $(Bi_xSb_{1-x})_2Te_3$  ( $x = 0; 0.25; 0.5$ )  $p$ -типа как нелегированные, так и легированные оловом.

## Образцы

В данной работе нами исследованы чистые и легированные  $Sn$  монокристаллы  $p$ - $(Bi_xSb_{1-x})_2Te_3$  ( $x = 0; 0.25; 0.5$ ), выращенные методом Бриджмена. Образцы для измерений с характерными размерами  $1 \times 1 \times 5$  мм (самый крупный размер вдоль оси  $C_2$ ) после расщепления вдоль плоскостей спайности перпендикулярно оси  $C_3$  кристалла разрезались на электроэрозионном станке. Электрические контакты припаивались с помощью сплава  $BiSb$ . При измерении эффекта Холла ток протекал вдоль оси  $C_2$ , а магнитное поле было направлено вдоль оси  $C_3$ . При измерении термоЭДС и теплопроводности температурный градиент и тепловой поток были направлены вдоль оси  $C_2$ . Некоторые параметры образцов согласно гальванометрическим измерениям перечислены в Таблице. Фактическая концентрация олова  $u$  в исследованных образцах определялась экспериментально с помощью атомной абсорбционной спектроскопии. Как видно из таблицы, холловская концентрация дырок после легирования  $Sn$  возрастает. Для определения концентрации легких дырок и энергии Ферми мы также использовали эффект Шубникова-де-Гааза при  $T = 4.2$  К в сильных магнитных полях [12].

## Термоэлектрические свойства

### 1. $Sb_{2-x}Sn_xTe_3$

На рис. 1 а представлен график температурной зависимости коэффициента Зеебека  $S$  монокристаллов  $Sb_{2-x}Sn_xTe_3$ . Значение  $S$  является положительным, поэтому оба образца (чистый и легированный  $Sn$ ) имеют проводимость  $p$ -типа. При низких температурах мы наблюдаем максимум за счет фононного торможения. Как видно на рис. 1 а, легирование  $Sn$  снижает термоЭДС монокристалла  $Sb_2Te_3$  во всем температурном интервале. Основная причина состоит в том, что  $Sn$  является акцептором и повышает концентрацию дырок и уровень Ферми.

Таблица

Холловская концентрация дырок  $1/eR$ , удельное сопротивление  $\rho_{4.2}$  при  $T = 4.2$  К и  $\rho_{300}$  при  $T = 300$  К, холловский коэффициент  $R_{H4.2}$  и холловская подвижность  $\mu_{H4.2}$  при  $T = 4.2$  К для  $(Bi_{1-x}Sb_x)_2$ - $Sn_yTe_3$

Состав образца	у – нагруженный	у-AAS	$1/eR_{H4.2}$ ( $10^{19}$ см $^{-3}$ )	$\rho_{4.2}$ (мкОм·см)	$\rho_{300}$ (мкОм·см)	$\mu_{H4.2}$ (м $^2$ /В·с)	$E_F$ (мэВ)
$Sb_{2-y}Sn_yTe_3$	0	0	8.2	38.8	260	0.196	104
	0.0075	0.047	56.4	67.6	181	0.018	137
$(Bi_{0.25}Sb_{0.75})_2$ - $Sn_yTe_3$	0	0	6.4	47.4	445	0.205	69
	0.005	0.0030	7.4	68.6	426	0.122	97
	0.0075	0.0034	–	73	292	–	110
$(Bi_{0.5}Sb_{0.5})_2$ - $Sn_yTe_3$	0	0	3.5	56	737	0.320	44
	0.0075	0.0037	20.8	148	435	0.020	115

Простая модель с квадратичным законом дисперсии и изотропным временем релаксации  $\tau$ , выраженным как

$$\tau = \tau_0 E^r, \quad (1)$$

приводит к следующему выражению для коэффициента Зеебека:

$$S(T) = \frac{k_B}{e} \left( \frac{(2r+5)F_{r+3/2}(\eta)}{(2r+3)F_{r+1/2}(\eta)} - \eta \right), \quad (2)$$

где  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $e$  – заряд электронов,  $E_F$  – энергия Ферми,  $\eta = E_F / k_B T$  – приведенная энергия Ферми, а  $r$  – параметр, характеризующий механизм рассеяния ( $r = -1/2$  для рассеяния на акустических фононах,  $r = 1/2$  для полярного оптического рассеяния, а  $r = 3/2$  для рассеяния на ионизированных примесях);

$$F_s(\eta) = \int_0^\infty [x^s / (e^{x-\eta} + 1)] dx \quad (3)$$

- интеграл Ферми. В случае невырождения, выражение (2) дает для  $S$

$$S = \frac{k_B}{e} \left( p + \frac{5}{2} - \frac{\varepsilon_F}{k_B T} \right), \quad (4)$$

Таким образом, рост энергии Ферми снижает значение  $S$ .

Теплопроводность монокристаллов  $Sb_{2-x}Sn_xTe_3$  была измерена в температурном диапазоне 5 – 300 К. Температурный градиент направлен вдоль оси  $C_2$ . На рис. 1 б показаны температурные зависимости теплопроводности  $k$ . Теплопроводность  $k$  кристаллов  $Sb_{2-x}Sn_xTe_3$  снижается несущественно за счет легирования  $Sn$  по сравнению с чистым  $Sb_2Te_3$ , а электропроводность возрастает в температурном интервале 150 К <  $T$  < 300 К и снижается при  $T < 150$  К, как показано на рис. 1 в. При  $T = 10$  К мы наблюдали максимум на зависимости  $k(T)$  при значении для  $Sb_2Te_3$  около 18 Вт/м·К. Это значение соответствует тому, которое наблюдалось в работе [12, 13].

Под влиянием всех этих факторов значение безразмерной термоэлектрической добротности  $ZT$  снижается после легирования оловом (рис. 1 з).

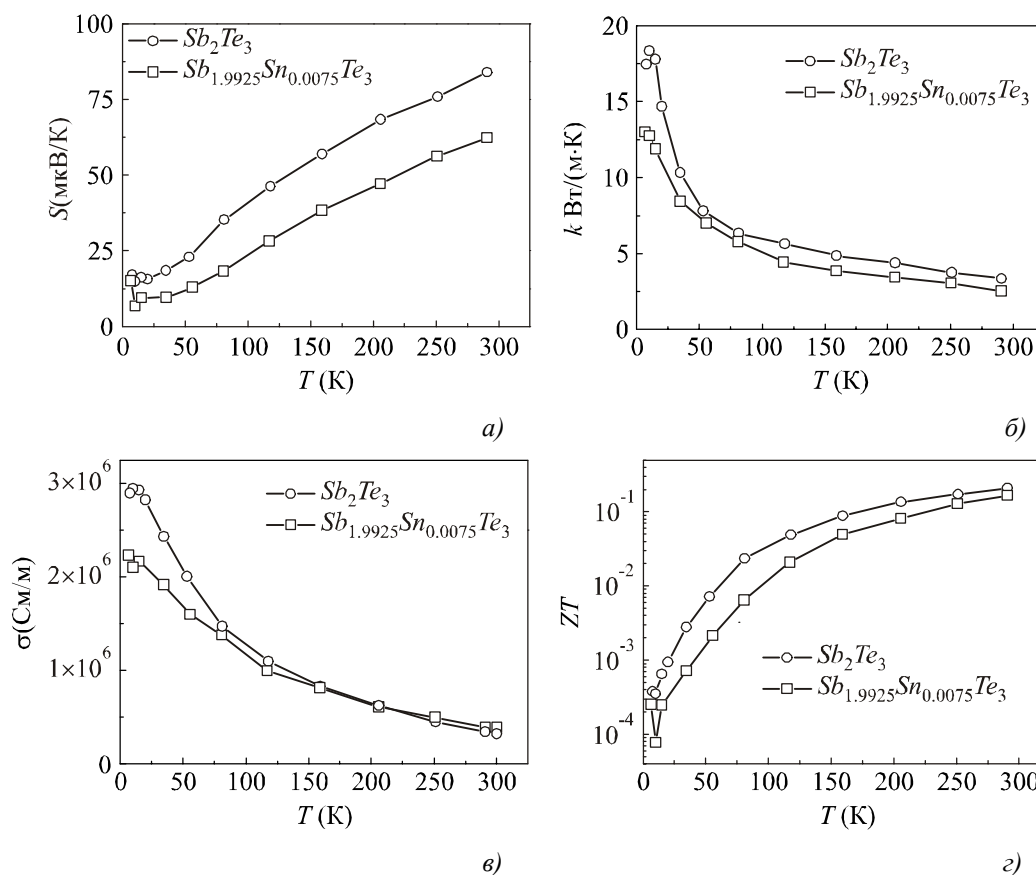


Рис. 1 Температурная зависимость (а) коэффициента Зеебека  $S$ ; (б) теплопроводности  $k$ ; (в) электропроводности  $\sigma$  и (г) безразмерной добротности  $ZT$  для монокристаллов  $Sb_{2-x}Sn_xTe_3$

## 2. $(Bi_{0.25}Sb_{0.75})_{2-x}Sn_xTe_3$

Температурная зависимость коэффициента Зеебека  $S$  для монокристаллов  $(Bi_{0.25}Sb_{0.75})_2Te_3$  и  $(Bi_{0.25}Sb_{0.75})_{1.9925}Sn_{0.0075}Te_3$  показана на рис. 2 а. Значение  $S$  является положительным и снижается за счет легирования  $Sn$  во всем температурном диапазоне. Основная причина этого – влияние акцепторов и рост концентрации дырок при легировании  $Sn$ . Энергия Ферми увеличивается, и согласно (2), (4) снижается коэффициент Зеебека.

Теплопроводность  $k$  монокристаллов  $(Bi_{0.25}Sb_{0.75})_2Te_3$  и  $(Bi_{0.25}Sb_{0.75})_{1.9925}Sn_{0.0075}Te_3$  возрастает до  $\sim 8$  Вт/м·К при снижении температуры (рис. 2 б). Значение  $k$  для  $(Bi_{0.25}Sb_{0.75})_{1.9925}Sn_{0.0075}Te_3$  меньше, чем для  $(Bi_{0.25}Sb_{0.75})_2Te_3$  во всем температурном диапазоне. Это характерно для легированного материала благодаря дополнительному рассеянию фононов на примесях. Электропроводность возрастает за счет легирования  $Sn$  в температурном интервале  $150 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$  и снижается при  $T < 150 \text{ K}$ , как показано на рис. 2 в. Во всем температурном диапазоне это типично для вырожденных проводников, то есть, происходит рост  $\sigma$  при снижении температуры. Расчетное значение добротности  $ZT$  в легированном  $Sn$   $(Bi_{0.25}Sb_{0.75})_2Te_3$  несколько ниже, чем в чистом материале, как показано на рис. 2 г. Основная причина этого – снижение коэффициента Зеебека при легировании  $Sn$ , тогда как электропроводность при  $T > 150 \text{ K}$  в легированных образцах еще выше.

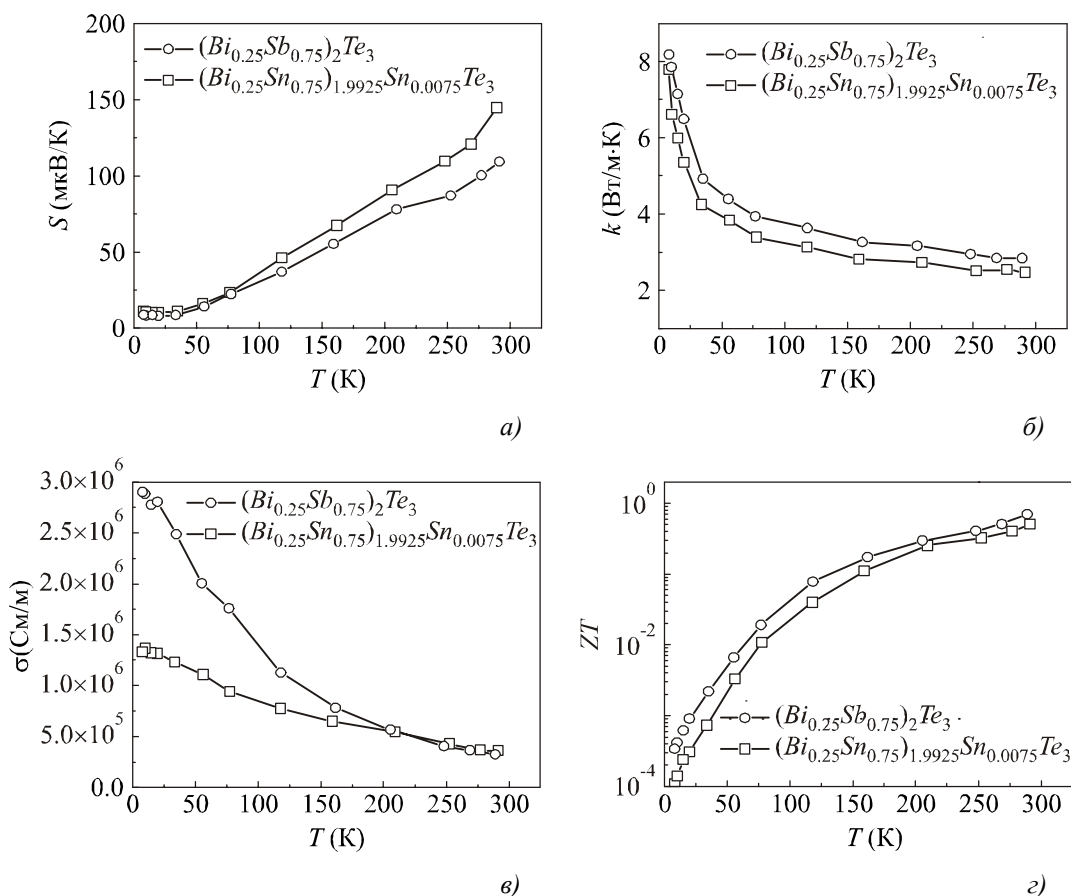


Рис. 2. Температурная зависимость (а) коэффициента Зеебека  $S$ , (б) теплопроводности  $k$ , (в) электропроводности  $\sigma$ , (г) безразмерной термоэлектрической эффективности  $ZT$  для монокристаллов  $(Bi_{0.25}Sb_{0.75})_{2-x}Sn_xTe_3$ .

### 3. $(Bi_{0.5}Sb_{0.5})_{2-x}Sn_xTe_3$

На рис. 3 показана температурная зависимость  $S$ ,  $k$ ,  $\sigma$  и  $ZT$  для монокристаллов  $(Bi_{0.5}Sb_{0.5})_2Te_3$  и  $(Bi_{0.5}Sb_{0.5})_{1.9925}Sn_{0.0075}Te_3$ . Результаты аналогичны полученным для  $(Bi_{0.25}Sb_{0.75})_{2-x}Sn_xTe_3$ . Коэффициент Зеебека  $S$  и теплопроводность  $k$  снижаются при легировании  $Sn$ , проводимость возрастает при  $T > 220$  К и снижается при  $T < 220$  К. Наконец, добротность  $ZT$  снижается во всем температурном диапазоне.

Применяя простую модель и квадратичный закон дисперсии, а также изотропное время релаксации  $\tau$  (1) можно вычислить параметр рассеяния  $r$ , используя формулу (2) для всех образцов. В качестве примера на рис. 4 показано значение  $r$ , вычисленное с помощью экспериментальных данных для  $(Bi_{0.25}Sb_{0.75})_{2-x}Sn_xTe_3$ . В кристаллах без  $Sn$  параметр  $r$  приближается к  $-1/2$  при высоких температурах, указывая основную роль рассеяния акустических фононов:  $r$  увеличивается при низких температурах. Легирование оловом приводит к явному увеличению  $r$ , указывая на основное изменение механизма рассеяния дырок: из акустического фононного рассеяния к рассеянию на ионизированных примесях в легированных образцах. Такое же явление наблюдалось для всех исследованных твердых растворов  $p$ -( $Bi_xSb_{1-x}$ ) $_{2-y}Sn_yTe_3$ .

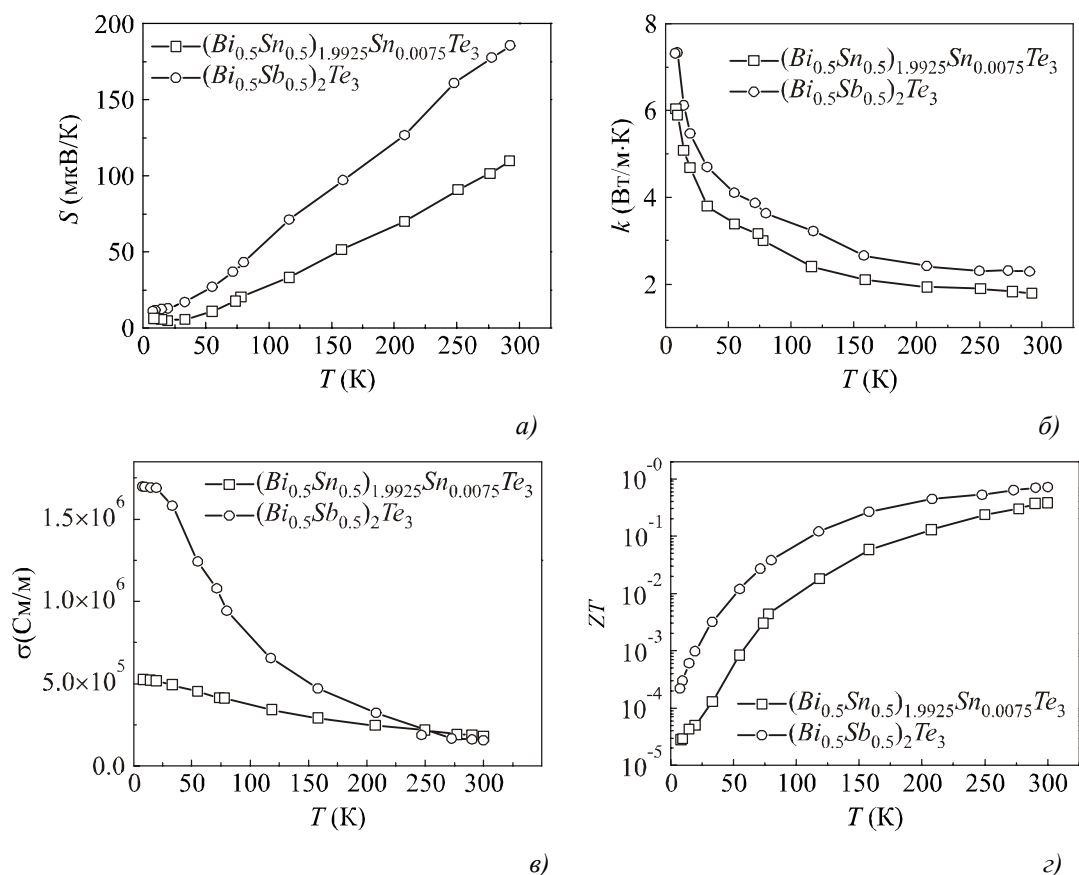


Рис. 3. Температурная зависимость (а) коэффициента Зеебека  $S$ , (б) теплопроводности  $\kappa$ , (в) электропроводности  $\sigma$ , (г) безразмерной термоэлектрической эффективности  $ZT$  для  $(Bi_{0.5}Sb_{0.5})_{2-x}Sn_xTe_3$ .

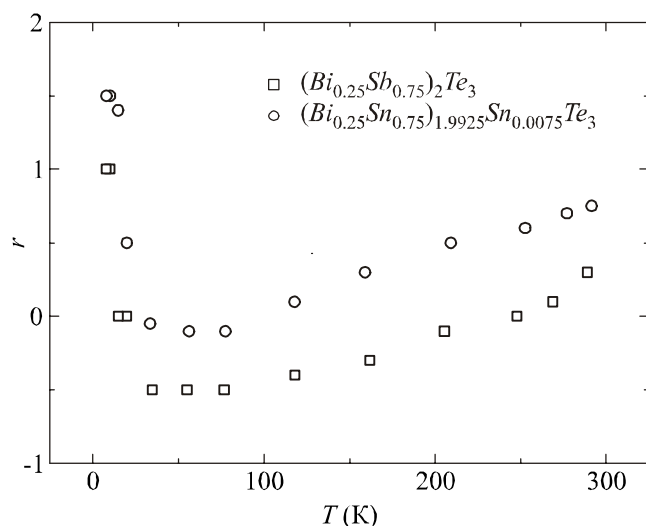


Рис. 4. Температурная зависимость параметра рассеивания  $r$  для кристаллов  $(Bi_{0.25}Sb_{0.75})_{2-y}SnyTe_3$ .

## Выводы

Нами исследованы термоэлектрические свойства чистых и легированных  $Sn$  монокристаллов  $p$ - $(Bi_xSb_{1-x})_2Te_3$  ( $x = 0, 0.25, 0.5$ ) в температурном диапазоне  $5 < T < 300$  К. Мы установили, что в твердых растворах  $(Bi_xSb_{1-x})_2Te_3$  олово имеет характеристики акцептора. Значение коэффициента Зеебека  $S$  является положительным для всех составов и снижается за счет легирования  $Sn$  во всем

температурном диапазоне в связи с увеличением концентрации дырок в образцах легированных оловом. Теплопроводность  $k$  также снижается за счет легирования  $Sn$  для всех составов. Температурная зависимость проводимости  $\sigma$  сложнее: при комнатной температуре  $\sigma$  возрастает за счет легирования  $Sn$ , а при низких температурах  $\sigma$  снижается. Наконец, добротность  $ZT$  снижается при  $7 < T < 300$  К для всех составов  $p$ - $(Bi_xSb_{1-x})_2Te_3$ . Преимущественный механизм рассеяния в образцах легированных  $Sn$  изменяется от акустического фононного к рассеянию на ионизированных примесях.

## Литература

1. С.М. Jaworski, V.A. Kulbachinskii, J.P. Heremans, Phys. Rev. B 80, 233201 – 1 (2009).
2. J. Friedel, Can. J. Phys. 34, 1190, (1956).
3. P. de Faget de Casteljau, J. Friedel, J. Phys. Radium, 17, 27 (1956); A. Blandin, J. Friedel, ibid. 20, 160 (1959).
4. G.D. Mahan, J.O. Sofo, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 93, 7436 (1996).
5. V. Jovovic, S.J. Thiagarajan, J.P. Heremans, T. Komissarova, D.R. Khokhlov, A. Nicorici, JAP, 103, 053710 (2008).
6. V.A. Kulbachinskii, N.B. Brandt, P.A. Cheremnykh, S.A. Azou, J. Horak, P. Lostak, Phys. Status Solidi 150, 237 – 243 (1988).
7. V.A. Kulbachinskii, M. Inoe, M. Sasaki, H. Negishi, W.X. Gao, K. Takase, Y. Gimán, P. Lostak, J. Horak, Phys. Rev. B 50, 16921 – 16930 (1994).
8. V.A. Kulbachinskii, H. Negishi, M. Sasaki, Y. Gimán, M. Inoue, P. Lostak, J. Horak, Phys. Status Solidi 199, 505 – 513 (1997).
9. V.A. Kul'bachinskii, N.E. Klokova, J. Horak, P. Lostak, S.A. Azou, G.A. Mironova, Sov. Phys. Solid State, 31, 112 – 114 (1989).
10. N. Miyajima, M. Sasaki, H. Negishi, M. Inoue, V.A. Kulbachinskii, A.Yu. Kaminskii, K. Suga, J. Low Temp. Phys. 123, N 3/4, 219 – 238 (2001).
11. Kulbachinskii V.A., Kaminskii A.Yu., Lunin R.A., Kindo K., Narumi Y., Suga K, Kawasaki S., Sasaki S., Miyajima N., G.R. Wu, Lostak P., Hajek, phys. stat. sol. (b) 229, 1467 – 1480 (2002).
12. Kulbachinskii V.A., Kaminskii A.Yu., Lunin R.A., Kindo K., Narumi Y., Suga K, Kawasaki S., Sasaki S., Miyajima N., Lostak P., Hajek, Semicond. Sci. Technol. 17, 1133 – 1140 (2002).
13. M.K. Zhitinskaya, S.A. Nemova, V.R. Muhtarova, T.E. Svechnikova, Semiconductors, 45, 988 – 992 (2011).
14. M.K. Zhitinskaya, S.A. Nemov, T.E. Svechnikova, P. Reinhaus, E. Müller, Semiconductors, 34, 1363 – 1364 (2000).
15. P.M. Tarasov, V.A. Kulbachinski, V.G. Kytin, JETP, 105, 21 (2007).
16. Dyck J.S., Chen W., Uher C., Drasar C, Lostak P., Phys. Rev. B., 66, 125206-1 (2002).

Поступила в редакцию 04.10.2011.