

©1994 г.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СОБСТВЕННЫХ ДЕФЕКТОВ В ЛЕГИРОВАННОМ ТЕЛЛУРИДЕ ВИСМУТА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

*Т.Г.Абайдулина, М.К.Житинская, С.А.Немов, Ю.И.Равич*

Санкт-Петербургский государственный технический университет,  
195251, Санкт-Петербург, Россия  
(Получена 4 марта 1994 г. Принята к печати 14 марта 1994 г.)

Изучено влияние отклонения от стехиометрии на электрофизические свойства поликристаллических образцов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , легированного одновременно 5 ат% In и 1 ат% Pb. Полученные образцы обладали дырочным типом проводимости. Обнаружено изменение характера зависимости концентрации дырок от избытков Te и Bi по сравнению с нелегированным  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Предложена интерпретация этих данных, основанная на предположении, что количество антиструктурных дефектов (атомов Bi в подрешетке Te) уменьшается в присутствии электроактивной примеси In. На концентрационной зависимости коэффициента термоэдс  $S$  при температурах  $T \approx 120$  К обнаружен глубокий минимум вблизи  $p \approx 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , связанный, по-видимому, с межзонным рассеянием при участии примесных атомов In.

Теллурид висмута обычно кристаллизуется с отклонением от стехиометрического состава в сторону избытка висмута и с образованием антиструктурных дефектов — атомов висмута в узлах теллура  $\text{Bi}_{\text{Te}}$  [1], которые являются собственными дефектами акцепторного типа и создают концентрацию дырок около  $(5-6) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Примесь индия в теллуриде висмута является слабым донором [2] с высоким пределом растворимости — до 25 ат% [3]. Электроактивное действие индия в  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [2-4] объясняется следующим образом. Атомы индия занимают преимущественно места висмута. Поскольку висмут обладает большей электроотрицательностью, чем индий, атомы индия в узлах висмута имеют более высокий положительный заряд по сравнению с атомами висмута, что приводит к усилению поляризации связей при замещении висмута индием [4]. Вследствие поляризации связей уменьшается вероятность образования антиструктурных дефектов  $\text{Bi}_{\text{Te}}$  и, соответственно, понижается концентрация дырок при увеличении концентрации индия.

В настоящей работе изучалось влияние отклонения от стехиометрии на электрофизические свойства теллурида висмута, в который

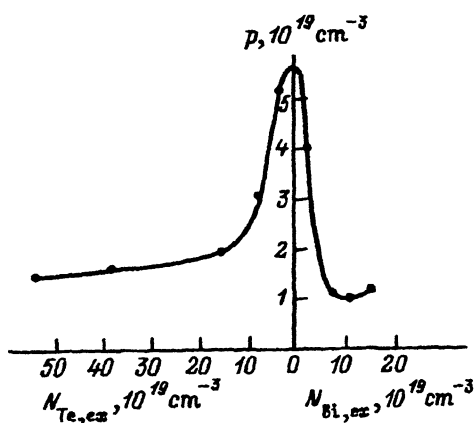


Рис. 1. Зависимость концентрации дырок ( $p$ ) от избытков висмута  $N_{\text{Bi,ex}}$  и теллура  $N_{\text{Te,ex}}$  в  $\text{Bi}_2\text{Te}_3:\text{In}:\text{Pb}$ . Концентрация дырок определена из величины коэффициента Холла при  $T = 77$  К, скорректированной с учетом хаотической разориентации кристаллитов в поликристаллах в соответствии с [5].

было введено 5 ат% In и 1 ат% Pb. Введенное количество примеси In находилось в пределах растворимости, но было заведомо больше числа собственных дефектов. Введение акцепторной примеси Pb обеспечивало проводимость  $p$ -типа во всех исследованных образцах, несмотря на большое количество донорной примеси.

Исследования были выполнены на поликристаллических образцах, полученных металлокерамическим методом при давлении прессования  $P = 5-6$  т/см<sup>2</sup>, отжиг образцов производился при температуре 380 °С в течение 100 ч. Однородность образцов контролировалась с помощью зондовых измерений термоэдс  $S$ , разброс в величине  $S$  не превышал 2-3%.

В интервале температур 77-420 К были измерены кинетические коэффициенты: электропроводность  $\sigma$ , термоэдс  $S$ , коэффициент Холла  $R$  и коэффициент поперечного эффекта Нернста-Эттингсгаузена  $Q$ .

На рис. 1 изображена зависимость холловской концентрации дырок  $p = 1/eR_{77\text{K}}$  от избытка компонентов в шихте. Максимальная концентрация дырок, практически соответствующая количеству введенного свинца  $N_{\text{Pb}} = 6 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup>, была получена в образцах квазистехиометрического состава  $(\text{Bi}_{0.95}\text{In}_{0.05})_2\text{Te}_3$ . При отклонении от стехиометрии в сторону избытка как Te, так и Bi происходит резкое уменьшение концентрации дырок, которое сменяется стабилизацией. Снижение концентрации при введении избытка Bi происходит быстрее, чем в образцах с избытком Te. Можно сказать, что избытки обоих компонентов теллурида висмута в исследованных легированных образцах обладают донорным действием, причем избыток Bi — более сильным, чем избыток Te.

Изломы на кривой, соответствующие переходу к стабилизации концентрации носителей тока, могут быть объяснены достижением предела растворимости компонентов. В наших образцах содержание теллура изменялось от 59.5 до 61.7 ат%, в то время как пределы области гомогенности определены с большим разбросом и составляют 59-62 ат% Te согласно [6] и 59.5-60.25 ат% Te по данным работы [7]. Концентрация дырок уменьшается при удалении в обе стороны от стехиометрии, когда состав образцов изменяется в интервале от 59.8 до 60.4 ат% Te. Таким образом, состав образцов на участках снижения концентрации соответствует области гомогенности.

Полученные зависимости холловской концентрации дырок от избытков Те и Вi контрастируют с соответствующими зависимостями для образцов теллурида висмута без индия, где избыток Вi обладает акцепторным действием, а избыток Те — донорным. Электроактивное действие избытков компонентов в нелегированном теллуриде висмута объясняется [8] антиструктурными дефектами при избыточном содержании обоих компонентов. Путем измерений плотности образцов авторы [8] пришли к выводу, что при отклонении от стехиометрии большого количества вакансий не образуется и, таким образом, в соответствии с формулой  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  из каждых пяти избыточных атомов висмута три занимают позиции теллура, т.е. на один избыточный атом висмута приходится в среднем  $3/5$  акцепторного антиструктурного дефекта  $\text{Bi}_{\text{Te}}$ . При избытке Те из пяти избыточных атомов теллура два находятся в узлах висмута, на один избыточный атом теллура приходится  $2/5$  донорного дефекта  $\text{Te}_{\text{Bi}}$ .

Коренное различие в электроактивном действии избыточного висмута в нелегированных и легированных индием образцах теллурида висмута мы объясняем упомянутым выше увеличением поляризации связи между атомами при замене висмута индием. Вследствие этого эффекта атомам индия энергетически выгодно занимать позиции в решетке, вокруг которых находятся атомы Те. При достаточном большом содержании индия это затрудняет переход избыточного висмута в узлы теллура, антиструктурные дефекты  $\text{Bi}_{\text{Te}}$  подавляются. Атомы Вi занимают только узлы собственной подрешетки, а в подрешетке Те образуются вакансии, причем на каждый избыточный атом Вi приходится  $3/2$  донорных вакансии.

При избыточном содержании теллура присутствие индия не мешает, а в какой-то мере способствует размещению избыточных атомов Те на местах Вi поблизости от атомов In. Поэтому антиструктурные

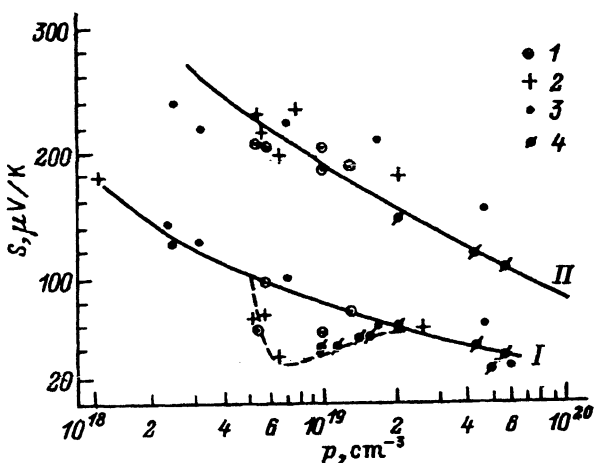


Рис. 2. Зависимость коэффициента термоэдс ( $S$ ) от концентрации дырок ( $p$ ) в образцах  $\text{Bi}_2\text{Te}_3:\text{In}:\text{Pb}$ .  
 $T, \text{K}$ : I — 120, II — 300. 1 — данные [9], монокристаллы; 2 — [9], поликристаллы; 3 — [10]; 4 — наши данные. Сплошные линии — усредненные данные для  $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$  без In.

дефекты  $Te_{Bi}$  не подавляются, и на один избыточный атом  $Te$  имеется  $2/5$  донорного дефекта  $Te_{Bi}$ , как и в нелегированных образцах.

Таким образом, донорные дефекты в легированных индием образцах образуются при введении избытков как  $Te$ , так и  $Bi$ , причем различие в числе дефектов ( $3/2$  дефекта на избыточный атом  $Bi$  и  $2/5$  дефекта на избыточный атом  $Te$ ) объясняет несимметричность кривой, изображенной на рис. 1: при отклонении от стехиометрии в сторону избыточного содержания висмута убывание концентрации дырок происходит заметно быстрее, чем при введении избытка теллура.

На рис. 2 представлены изотермы концентрационной зависимости коэффициента Зеебека  $S$ . Как и при легировании индием без отклонения от стехиометрии [9], имеется ярко выраженный минимум термоэдс при относительно низких температурах 120 К при концентрациях дырок вблизи  $p = 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Появление этого минимума может быть объяснено [8] межзонным рассеянием с участием атомов индия.

Работа поддержана Конкурсным Центром фундаментального естествознания при Санкт-Петербургском государственном университете.

### Список литературы

- [1] Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе  $Bi_2Te_3$  (1972).
- [2] J. Panciř, J. Horák, Z. Starý. Phys. St. Sol. (a), **103**, 517 (1987).
- [3] A.J. Rosenberg, A.T. Strauss. J. Phys. Chem. Sol., **19**, 105 (1961).
- [4] J. Horák, P. Lošťák, L. Beneš. Phil. Mag. B, **50**, 665 (1984).
- [5] D.J. Ryden. J. Phys. C, **4**, 1993 (1971).
- [6] J.P. Fleurial, L. Gailliard, R. Triboulet, H. Scherrer, S. Scherrer. Phys. Chem. Sol., **49**, 1237 (1988).
- [7] C.B. Satterwate, R.W. Ure. Phys. Rev., **108**, 1164 (1957).
- [8] G.R. Miller, Chi-Yu Li. J. Phys. Chem. Sol., **26**, 173 (1965).
- [9] М.К. Житинская, С.А. Немов, Ю.И. Равич, Т.Г. Абайдулина, В.В. Компанец, Г.С. Бушмарина, И.А. Дробкин. ФТП, **27**, 1719 (1993).
- [10] М.К. Житинская, В.И. Кайданов, С.А. Немов. А.с. № 3628-76, деп. 23с (1976).

Редактор В.В. Чалдышев

## Investigation of Intrinsic Defects in Doped Bismuth Telluride by Electrophysical Methods

*T.G. Abaidulina, M.K. Zhitinskaya, S.A. Nemov, and Yu.I. Ravich*

State Technical University, 195251, St. Petersburg, Russia

The influence of deviation from stoichiometric composition on electrophysical properties of  $Bi_2Te_3$  polycrystalline samples doped with 5 at% In and 1 at% Pb simultaneously was studied. All the samples possessed the hole conductivity. The change of density dependence on  $Te$  and  $Bi$  excess in comparison with undoped  $Bi_2Te_3$  was observed. The interpretation of the data obtained was based on the assumption that the number of antistructural defects ( $Bi$  atom at the  $Te$  site) decreases in the presence of the indium impurity. A deep minimum on the Seebeck coefficient  $S$  versus hole concentration curve was observed near the hole concentration  $p = 1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  at temperature  $T = 120 \text{ K}$ . The minimum may be explained by interband scattering with participation of impurity In atoms.