

УДК 537.311.322

© 1991

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В ТВЕРДОМ РАСТВОРЕ

 $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ Г. Т. Алексеева, П. П. Константинов, В. А. Кутасов,
Л. Н. Лукьянова, Т. Е. Свечникова, С. Н. Чижевская

В твердом растворе n -типа $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ ($0 < x < 0.04$) и $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_3$ ($x = 0.06$ и 0.12) проведен анализ гальваномагнитных и термоэлектрических свойств по данным температурных зависимостей кинетических коэффициентов (компонентов тензоров удельного сопротивления ρ_{11} , термоэдс α и коэффициента Холла ρ_{ijk}), измеренных в интервале температур 77–300 К.

Показано, что характер изменения коэффициентов Холла ρ_{123} и ρ_{312} от температуры связан с различной анизотропией рассеяния электронов в плоскости спайности (0001) и в направлении $\langle 111 \rangle$, перпендикулярном плоскости спайности.

Обсуждаются причины резкого уменьшения подвижности носителей заряда μ_0 с ростом концентрации атомов In в твердом растворе (уменьшение содержания антиструктурных дефектов при замещении атомов Bi атомами In, возникновение локальных примесных состояний In). Установлена зависимость между величинами подвижности μ_0 , термоэлектрической эффективности Z и анизотропией тензора времени релаксации τ в твердом растворе, согласно которой меньшей анизотропии рассеяния электронов соответствует более высокое значение Z .

Многокомпонентные твердые растворы на основе Bi_2Te_3 являются перспективными низкотемпературными термоэлектрическими материалами и находят широкое практическое применение в различных преобразователях энергии, в связи с чем исследование возможности модификации их свойств по-прежнему привлекает внимание исследователей. Одним из наиболее интересных вопросов является влияние замещения атомов в различных подрешетках теллуридов висмута и сурьмы на свойства твердых растворов, которые являются основой материалов n - и p -типа проводимости соответственно. Большинство работ по материалам n -типа выполнено на образцах твердых растворов изоморфных соединений, обладающих полной взаимной растворимостью: $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$, $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$. Исследования твердых растворов на основе Bi_2Te_3 с соединениями Bi_2S_3 [1], Sb_2S_3 [2], In_2Te_3 [3–5], имеющими ограниченную область растворимости, в основном касались структурных особенностей, характера химической связи, тепловых и термоэлектрических свойств. Особенности рассеяния носителей заряда в таких материалах не рассматривались, за исключением работы [6].

В данной работе проведен комплексный анализ гальваномагнитных и термоэлектрических свойств твердых растворов $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ ($0 \leq x \leq 0.04$) и $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_3$ ($x = 0.06$ и 0.12) в интервале температур 77–300 К. В качестве легирующей добавки использовался CdCl_2 .

Интерес к влиянию In на свойства твердых растворов халькогенидов висмута и сурьмы определяется возможностью исследования процессов замещения в катионной подрешетке атомов Bi атомами другой группы периодической системы, которые имеют существенно большую растворимость в Bi_2Te_3 , чем такие металлы, как, например, Pb [7] или Sn [8].¹

¹ В системе $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ для твердых растворов с $y = 0.12$ и $y = 0.3$ растворимость In составляет 5–6 ат. % [9].

Полученные экспериментальные данные позволяют определить концентрацию носителей заряда n , которая для случая анизотропных материалов, какими являются рассматриваемые твердые растворы, имеет вид

$$n = A(r, \eta) = B/\rho_{123}, \quad (1)$$

где $A(r, \eta)$ — Холл-фактор; ρ_{123} — компонента тензора эффекта Холла; B — параметр анизотропии, определяемый в виде

$$B = [(\rho_{11}\rho_{1133}/\rho_{123}^2 + 1)\beta]^{-1}. \quad (2)$$

Здесь β — параметр вырождения для случая изотропного механизма рассеяния носителей заряда [1]

$$\beta(r, \eta) = (2r + 3/2)^2 F_{2r+1/2}^2(\eta)/(r + 3/2)(3r + 3/2) F_{r+1/2}(\eta) F_{3r+1/2}(\eta), \quad (3)$$

где η — приведенный уровень Ферми, $F(s, \eta)$ — интеграл Ферми

$$F(s, \eta) = \int_0^{\infty} x^s (e^{x-\eta} + 1)^{-1} dx. \quad (4)$$

Значения β определялись в рамках многодолинной модели энергетического спектра как независимый варьируемый параметр при расчете компонентов тензора эффективной массы [10, 11]. Данные о параметре вырождения β (формула (3)) совместно с коэффициентом термоэдс α

$$\alpha(r, \eta) = \frac{k}{e} \frac{(r + 5/2) F_{r+3/2}(\eta)/(r + 3/2) F_{r+1/2}(\eta)}{(r + 3/2) F_{r+1/2}(\eta)} - \eta \quad (5)$$

позволили определить эффективный параметр рассеяния r_s из решения системы уравнений (3), (5) относительно r и η .

Как было показано в [12] для Bi_2Te_3 , существует хорошее согласие между величинами концентраций носителей заряда n , полученными из измерений эффекта Холла в слабом магнитном поле с учетом эффективного параметра рассеяния и в сильном магнитном поле, где концентрация носителей определяется непосредственно из измерений эффекта Холла. Поэтому концентрационные зависимости коэффициента термоэдс α в исследуемых материалах, полученные с учетом r_s , могут быть использованы для определения концентрации носителей заряда.

На рис. 1 представлены зависимости α от n в твердых растворах $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.88}\text{Se}_{0.12}$ (кривая 1) и $\text{Bi}_{1.94}\text{In}_{0.06}\text{Te}_3$ (кривая 2), с помощью которых были получены концентрации носителей заряда (см. таблицу). Для определения величины n в $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ при малых значениях $x=0.004$ и 0.01 использовалась кривая 1, а при $x=0.04$ — кривая 2, так как не-

Концентрация и подвижность носителей заряда в твердых растворах на основе теллура висмута

Номер образца	x	Концентрация носителей заряда n , 10^{18} см^{-3}	Подвижность μ_p , $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ $T = 77 \text{ К}$
$\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$			
1	0.12	7	6900
2	0.12	10	6200
	0.9	27	1500
$\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$			
3	0	14	4250
4	0.004	15	2950
5	0.01	7.5	2550
6	0.04	8	980

Примечание. Номера образцов в таблице совпадают с номерами кривых на рис. 4.

большие изменения x в твердом растворе не приводят к заметному изменению концентрационной зависимости α . Для образца, в котором $x=0.02$, концентрация носителей n не была определена, так как оценки n из рис. 1 в этом случае содержат значительную ошибку. Далее при анализе твердого раствора $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ с учетом эффективного параметра рассеяния r_s при малых количествах In использовались данные, полученные для $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.88}\text{Se}_{0.12}$, а при $x=0.04$ — данные для твердого раствора $\text{Bi}_{1.94}\text{In}_{0.06}\text{Te}_3$.

На рис. 2 приведены температурные зависимости коэффициента термоэдс α для твердого раствора $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$. Из сравнения экспе-

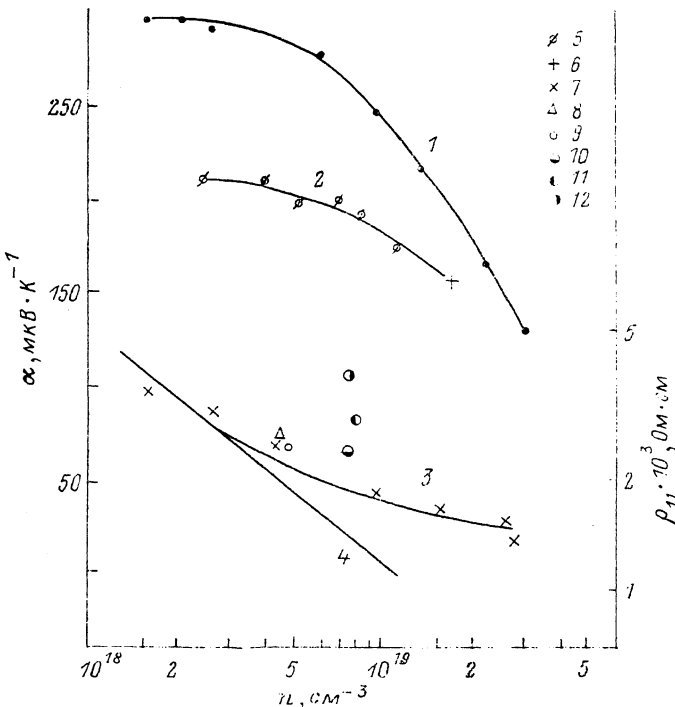


Рис. 1. Концентрационные зависимости коэффициента термоэдс α в твердых растворах $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.88}\text{Se}_{0.12}$ (1) и $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_3$ (2) при $T=300$ К и удельного сопротивления ρ_{11} в $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.88}\text{Se}_{0.12}$ (3) при $T=77$ К.

Расчетная зависимость $(\rho_{11})_p$ от n (4) построена по данным [12]. $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_3$: $x=0.06$ (5), 0.12 (6); $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.88}\text{Se}_{0.12}$: 1 (7); $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$: $x=0$ (8), 0.004 (9), 0.01 (10), 0.02 (11), 0.04 (12).

риментальных температурных зависимостей α_s с расчетными α_p , полученными для постоянной эффективной массы плотности состояний m/m_0 и концентрации носителей заряда n , следует, что несоответствие между расчетными (кривые 5, 6) и экспериментальными зависимостями α (кривые 1, 4) для твердого раствора, содержащего In, больше, чем для $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$, что соответствует большему изменению параметра рассеяния r_s в твердом растворе $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ по сравнению со значениями $r=-1/2$ для акустического механизма рассеяния. Сравнение α_s и α_p проводилось в образцах с близкими концентрациями носителей заряда n .

Как следует из рис. 2, добавление In в твердый раствор $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ приводит к изменению наклонов температурных зависимостей коэффициента термоэдс α . Анализ температурных зависимостей α показал, что для исследованных образцов функция $\alpha=f(\ln T)$ не является линейной во всем в интервале 80—300 К, но может быть представлена как линейная в низкотемпературной (от 80 до 150—160 К) и в высокотемпературной областях (от 150—160 до 300 К). Характерные зависимости $\alpha=f(\ln T)$ приведены на рис. 2 (кривые 12, 13). При этом величины $|\partial\alpha/\partial \ln T|$

уменьшаются с ростом концентрации носителей заряда n и x в твердом растворе от 1.5 до 1.2 при высоких и от 1.4 до 1.1 при низких температурах.

Наклоны температурных зависимостей электропроводности σ_{11} , полученные из данных по удельному сопротивлению ρ_{11} (рис. 2), также уменьшаются с ростом x (от 1.4 при $x=0$ до 0.7 при $x=0.04$) вследствие до-

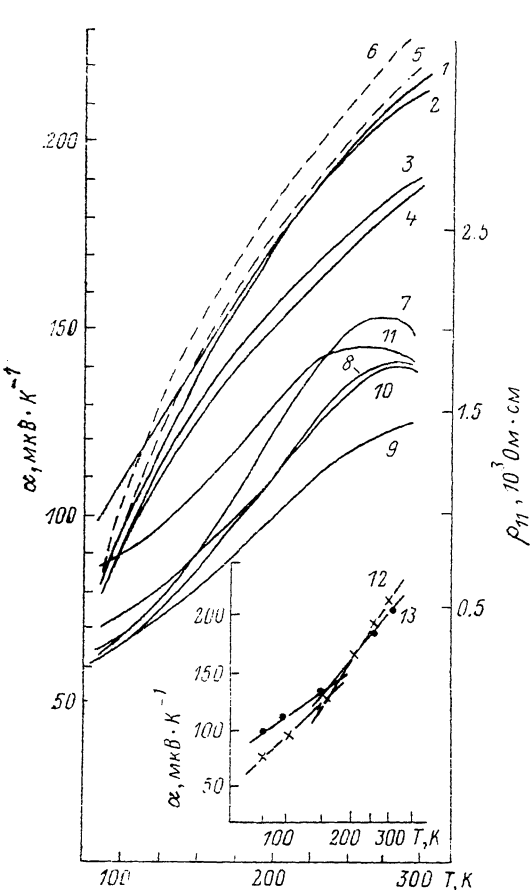


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента термоэдс α (1—6), $\alpha=f(\ln T)$ (12, 13) и удельного сопротивления ρ_{11} (7—11) в твердом растворе $\text{Bi}_2\text{In}_x\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$: $x=0$ (1, 5, 7, 12), 0.004 (8), 0.01 (2, 9, 13), 0.02 (3, 10), 0.04 (4, 6, 11).

Кривые 5, 6 — расчетные температурные зависимости α .

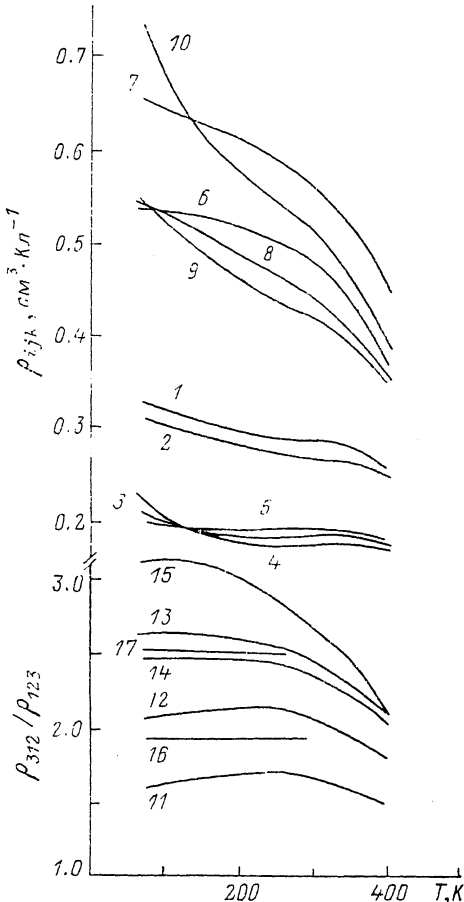


Рис. 3. Температурные зависимости коэффициентов Холла ρ_{123} (1—5), ρ_{312} (6—10) и отношений ρ_{312}/ρ_{123} (11—17) в твердом растворе $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$.

x : 1, 6, 11, 16 — 0; 2, 7, 12, 17 — 0.004; 3, 8, 13 — 0.01; 4, 9, 14 — 0.02; 5, 10, 15 — 0.04. Кривые 16, 17 — расчетные зависимости ρ_{312}/ρ_{123} от T для многодолинной модели энергетического спектра.

полнительного рассеяния на атомах In в твердом растворе, которое приводит к снижению подвижности μ_0 (см. таблицу), рассчитанной с учетом r ,

$$\mu_0 = \frac{2\sigma}{\sqrt{\pi}n} \frac{\Gamma(r+3/2) F_{1/2}(\eta)}{F_{r+1/2}(\eta)}, \quad (6)$$

где $\Gamma(r+3/2)$ — гамма-функция в общем случае от любого нецелого аргумента.

В таблице также приведены данные для подвижности μ_0 в твердых растворах $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.12}$ и $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$, в которых проводились аналогичные исследования.

Представленная на рис. 1 зависимость ρ_{11} от концентрации носителей заряда при сравнении с расчетной зависимостью $(\rho_{11})_p$, построенной для

однозонной модели энергетического спектра [13], показывает, что в твердом растворе, содержащем In, отклонения расчетной зависимости (ρ_{11})_p от экспериментальных значений ρ_{11} увеличиваются с ростом x и n , что является одним из фактов, подтверждающих существование дополнительной зоны в зоне проводимости исследуемого твердого раствора.

Из температурных зависимостей компонентов тензора коэффициента Холла (рис. 3) следует, что величина ρ_{312} (кривые 6—10) уменьшается с ростом температуры. Холловский коэффициент ρ_{123} (кривые 1, 2) имеет аналогичную, но менее резкую температурную зависимость. С увеличением концентрации носителей n и x в твердом растворе температурные изменения как для ρ_{123} , так и для $\rho_{312}(T)$ ослабевают. Характер изменения $\rho_{ijk}(T)$ не может быть объяснен влиянием вырождения при низких температурах и собственной проводимости при температурах, близких к комнатной, так как эти эффекты малы. Объяснение вида зависимости $\rho_{ijk}(T)$ в твердых растворах на основе Bi_2Te_3 может быть получено в модели, рассматривающей время релаксации τ в виде тензора, когда изменение ρ_{ijk} от T связывают с изменением компонентов тензора времени релаксации τ_{ij} , как было показано для Bi_2Te_3 в работе [14].

Исследования механизмов рассеяния носителей заряда в Bi_2Te_3 [14] и в твердых растворах $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ и $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_3$ [6] показали, что анизотропия рассеяния электронов в плоскости спайности (0001) меньше, чем в перпендикулярном направлении $\langle 111 \rangle$. С различной анизотропией рассеяния электронов в плоскости (0001) и в направлении $\langle 111 \rangle$ можно связать изменения крутизны температурных зависимостей величин ρ_{123} и ρ_{312} (рис. 3). Так, коэффициент Холла ρ_{123} , измеряемый параллельно плоскости спайности, имеет более слабую зависимость $\rho_{123}=f(T)$ по сравнению с величиной ρ_{312} , измеряемой в направлении, перпендикулярном плоскости спайности (0001).

Кроме того, в образцах с близкими концентрациями носителей заряда (см. таблицу) коэффициент ρ_{312} при $x=0.04$ (рис. 3, кривая 10) имеет более резкую температурную зависимость, чем при $x=0.04$ (рис. 3, кривая 8). При этом более резкой температурной зависимости коэффициента ρ_{312} соответствует большая анизотропия рассеяния электронов, поскольку анизотропия $\tilde{\tau}$ возрастает с ростом x в твердом растворе [6].

На рис. 3 приведены экспериментальные и расчетные температурные зависимости коэффициентов Холла ρ_{312}/ρ_{123} (кривые 11—17). Расчетные отношения ρ_{312}/ρ_{123} (кривые 16, 17) получены на основе многодолинной модели энергетического спектра [10] с помощью параметров (u, v, w), определяющих форму поверхности постоянной энергии и не зависящих от вида $\tilde{\tau}$

$$\rho_{312}/\rho_{123} = (w + uv) \frac{1 + u}{4uv}. \quad (7)$$

Отклонения расчетных величин ρ_{312}/ρ_{123} от экспериментальных возрастают с увеличением x в твердом растворе $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ вследствие увеличения анизотропии поверхности постоянной энергии при замещении атомов Bi на атомы In. С ростом температуры отношения ρ_{312}/ρ_{123} слабо уменьшаются, что связано с температурной зависимостью параметров поверхности постоянной энергии.

Установленные в работе [6] зависимости анизотропии времени релаксации от величины x и концентрации носителей n в твердом растворе могут быть также привлечены для анализа температурных зависимостей термоэлектрической эффективности Z

$$Z \sim (m/m_0)^{3/2} \mu_0/x_p, \quad (8)$$

где m — эффективная масса плотности состояний, m_0 — масса свободного электрона, x_p — теплопроводность кристаллической решетки

$$x_p = x - x_s, \quad (9)$$

— экспериментально измеренная теплопроводность κ_p — электронная теплопроводность, рассчитанная по закону Видемана—Франца с учетом эффективного параметра рассеяния r_s

$$\kappa_p = L\sigma T, \quad (10)$$

L — число Лоренца, определенное с учетом эффективного параметра рассеяния r_s

$$L(r, \tau_1) = (k/e)^2 \left[\frac{(r+7/2) F_{r+3/2}(\eta)}{(r+3/2) F_{r+1/2}(\eta)} - \frac{(r+5/2) F_{r+1/2}(\eta)}{(r+3/2) F_{r+1/2}(\eta)} \right]. \quad (11)$$

Как видно из таблицы, в образцах с In наблюдается существенное уменьшение подвижности μ_0 уже при $x=0.004$, при дальнейшем росте x величина μ_0 продолжает уменьшаться, и при $x=0.04$ μ_0 оказывается меньше, чем в образцах

$\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$, где концентрация атомов Se более чем на порядок выше концентрации атомов In.

Такое anomalно сильное влияние атомов In на уменьшение подвижности μ_0

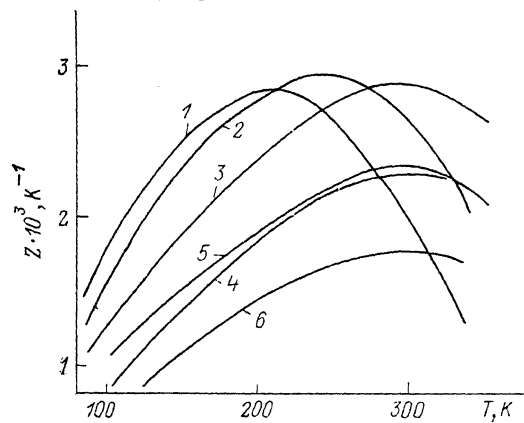


Рис. 4. Температурные зависимости термоэлектрической эффективности Z в твердых растворах $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.88}\text{Se}_{0.12}$ (1, 2) и $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ (3—6).
 x : 3 — 0, 4 — 0.004, 5 — 0.01, 6 — 0.04.

может быть связано с различным содержанием антиструктурных дефектов в твердых растворах. В соответствии с работой [4] вероятность образования антиструктурных дефектов в твердом растворе $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_3$ определяется степенью полярности связей между атомами и уменьшается при замещении $\text{In} \rightarrow \text{Bi}$. Как показали квантовохимические расчеты Хорака [4], введение атомов In в Bi_2Te_3 вызывает смещение электронной плотности в квинтете $\text{Te}^{(1)}-\text{Bi}-\text{Te}^{(2)}-\text{Bi}-\text{Te}^{(1)}$ к атомам $\text{Te}^{(1)}$ и $\text{Te}^{(2)}$, что можно рассматривать как увеличение доли ионной составляющей связей $\text{Bi}-\text{Te}^{(1)}$ и $\text{Bi}-\text{Te}^{(2)}$, при этом подвижность μ_0 уменьшается. Значительное уменьшение подвижности может также свидетельствовать о наличии локальных примесных состояний In в исследуемых материалах.²

С существованием локальных состояний In можно связать изменения в концентрационных зависимостях коэффициента термоэда α твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ и $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_3$, а именно уменьшение α в $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_3$ по сравнению с $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ при равных концентрациях носителей заряда (рис. 1, кривые 1, 2).

Следует отметить также, что уменьшение подвижности μ_0 при наличии In в твердом растворе коррелирует с изменением анизотропии тензора времени релаксации τ для образцов $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ и $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_3$ (с близкими концентрациями In и Se), в которых отношения τ_{22}/τ_{11} составляют 1.7—2.0 и 0.05 соответственно [6].

Изменения теплопроводности образцов $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ показали, что величина теплопроводности кристаллической решетки κ_p при $x=0.04$ отличается приблизительно на 20 % от состава с $x=0$, что согласуется с результатами [9], полученными на прессованных образцах, и данными [5] по влиянию In на увеличение дополнительного теплового сопротивления нелегированного Bi_2Te_3 .

² Возможность существования локальных состояний или примесной зоны в твердом растворе $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_3$ была установлена в работе [15] из исследований проводимости и эффекта Холла под давлением.

Таким образом, одним из факторов, определяющих поведение термоэлектрической эффективности Z в области примесной проводимости в твердых растворах на основе Bi_2Te_3 , является уменьшение подвижности и ослабление ее роста при низких температурах по мере увеличения концентрации In. Кроме того, между величиной Z (рис. 4) и анизотропией времени релаксации (τ_{22}/τ_{11}) [6] существует корреляционная связь, согласно которой значения Z выше в твердых растворах с меньшей анизотропией τ . Представленные на рис. 4 температурные зависимости термоэлектрической эффективности Z показывают, что величина Z уменьшается почти в 2 раза в твердом растворе, содержащем In (кривые 4, 5), при значительном уменьшении подвижности (см. таблицу) и увеличении анизотропии τ .

Список литературы

- [1] Goldsmid H. J. // J. Appl. Phys. 1961. Suppl. to. V. 32. P. 2198—2202.
- [2] Гурьева Е. А., Заславский А. И., Кутасов В. А., Смирнов И. А. // ФТТ. 1965. Т. 7. № 4. С. 1221—1227.
- [3] Rosenberg A. J., Strauss A. J. // J. Phys. Chem. Sol. 1961. V. 19. N 1/2. P. 105—116.
- [4] Rancir J., Horak J., Sary Z. // Phys. Stat. Sol. 1987. V. 103. N 2. P. 517—526.
- [5] Гурьева Е. А., Кутасов В. А., Смирнов И. А. // ФТТ. 1964. Т. 6. № 8. С. 2453—2456.
- [6] Кутасов В. А., Лукьянова Л. Н. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 2. С. 488—492.
- [7] Sussmann H., Priemuth A., Prohl U. // Phys. Stat. Sol. A. 1984. V. 82. N 2. P. 561—567.
- [8] Matyas M., Zavetova M., Horak J., Lostak P. // Proc. of the Narrow Gap. Semicond. IV Conf., Linz. Austria, 1981. P. 405—409.
- [9] Абрикосов Н. Х., Макареева Е. Г. // Изв. АН СССР, неорг. материалы. 1974. Т. 10. № 7. С. 1204—1209.
- [10] Saywood L. P., Miller G. R. // Phys. Rev. B. 1970. N 2. P. 3210—3220.
- [11] Кутасов В. А., Лукьянова Л. Н. // ФТТ. 1982. Т. 24. № 2. С. 402—405.
- [12] Кутасов В. А., Лукьянова Л. Н. // ФТП. 1989. Т. 23. № 4. С. 652—656.
- [13] Asworth H. A., Rayne J. A. // Phys. Rev. B. 1971. 3. N 8. P. 2646—2661.
- [14] Ефимова Б. А., Коренблит И. Я., Новиков В. И., Остроумов А. Г. // ФТТ. 1962. Т. 4. № 1. С. 302—304.
- [15] Азоу С. А., Кульбачинский В. А., Миронова Г. А., Скипидаров С. Я. // ФТП. 1990. Т. 24. № 2. С. 283—286.

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

Поступило в Редакцию
2 июля 1991 г.