

# Особенности легирования $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ примесью Sn

© М.К. Житинская, С.А. Немов, Т.Е. Свечникова\*

Санкт-Петербургский государственный технический университет,  
195251 Санкт-Петербург, Россия

\*Институт металлургии им. А.А. Байкова Российской академии наук,  
Москва, Россия

(Поступила в Редакцию 12 февраля 1998 г.)

Исследовано влияние легирования теллурида висмута примесью олова на его электрофизические свойства. Показано, что основные особенности кинетических коэффициентов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3:\text{Sn}$  можно объяснить присутствием резонансных состояний Sn, расположенных на фоне валентной зоны. Методом дополнительного легирования  $\text{Bi}_2\text{Te}_2:\text{Sn}$  электроактивной примесью I подтверждено существование резонансных состояний Sn.

Теллурид висмута — основной компонент материалов термоэлектрических преобразователей, работающих вблизи комнатной температуры. Поэтому поиск примесей, способствующих увеличению термоэлектрической эффективности  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и соединений на его основе, кроме научного имеет и прикладное значение. К числу перспективных с этой точки зрения примесей, согласно литературным и нашим данным [1–4], относится олово. Теоретические расчеты, выполненные методом сильной связи [1], привели к заключению, что примеси IV группы, замещая Te в  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , могут создавать резонансные состояния, расположенные на фоне разрешенного спектра. Экспериментальные исследования, выполненные в работах [2–4], обнаружили ряд особенностей в зависимостях коэффициентов электропроводности ( $\sigma$ ) и Холла ( $R$ ) от температуры и давления, которые можно интерпретировать как присутствие примесных состояний олова. Однако эти особенности не столь ярко выражены, как проявления резонансных состояний примесей III группы в PbTe и других полупроводниках  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$  [5]. По-видимому, это связано с целым рядом факторов: большой анизотропией физических свойств, малостью энергий образования различных дефектов кристаллической решетки, включая антиструктурные, большей (на порядок) концентрацией носителей тока ( $\sim 1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ), а также сложным строением энергетического спектра электронов и дырок.

Опыт исследования резонансных состояний, связанных с элементами III группы в полупроводниках  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$  [5,6], показал, что для обнаружения подобных уровней эффективен метод дополнительного легирования электроактивной примесью, которая сама не создает уровней, но изменяет положение химического потенциала  $\mu$  и степень заполнения электронами примесных состояний. В теллуриде висмута такой дополнительной примесью является иод, обладающий глубоким донорным действием. Ярким признаком существования примесной полосы является стабилизация (пиннинг) химического потенциала при изменяющейся концентрации вводимой примеси.

В настоящей работе приведены результаты исследования термоэлектрических, гальвано- и термомагнитных

свойств кристаллов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , легированных Sn, а также Sn и дополнительной примесью. В качестве дополнительной примеси использовался иод.

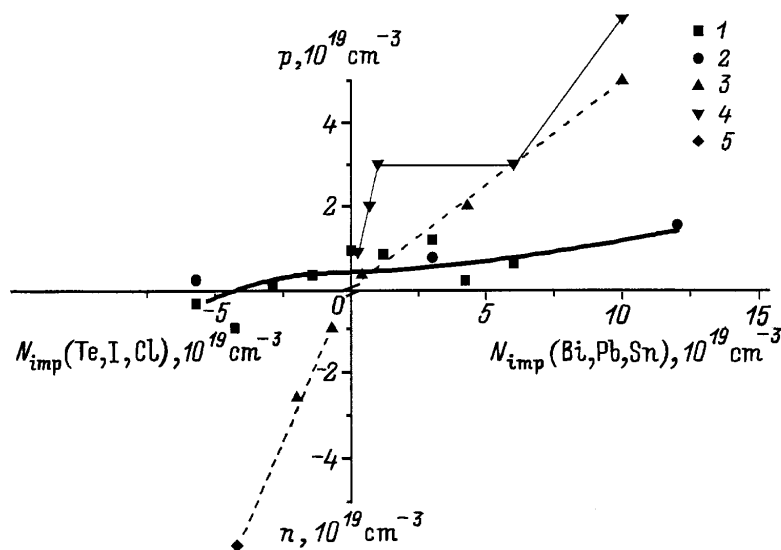
## 1. Эксперимент

Исследование кинетических коэффициентов проведено на монокристаллических образцах теллурида висмута, выращенных методом Чохральского. Состав образцов, легированных только оловом, описывается химической формулой  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Te}_3$ , где  $x = 0, 0.002, 0.005, 0.007, 0.01$  ( $x = 0.01$  в  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  соответствует концентрации атомов  $6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ). Образцы, легированные одновременно оловом и иодом, имеют состав, соответствующий формуле  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Te}_3 + y\text{SbI}_3$ , где  $x = 0.005$  и  $y = 0.05, 0.1, 0.15 \text{ wt.}\%$ .

Совершенство кристаллов было подтверждено ранее изучением СТМ-картин поверхности с помощью сканирующего туннельного микроскопа, а также данными по поперечному эффекту Нернста–Эттингсгаузена ( $Q_e/k_0$ ) [7]. Содержание примесей Sn и I контролировалось химическим и рентгеновским анализом. Однородность распределения примесей в образцах оценивалась путем измерения коэффициента термоэдс  $S$  при  $T = 300 \text{ K}$ .

В монокристаллических образцах измерялись следующие независимые компоненты кинетических тензоров: Холла  $R_{123}$  и  $R_{321}$ , термоэдс  $S_{11}$ , электропроводности  $\sigma_{11}$  и Нернста–Эттингсгаузена  $Q_{123}$ . Ось 3 в этих обозначениях соответствует направлению тригональной оси кристалла. Индексы при коэффициентах соответствуют в порядке их расположения: первый — направлению измеряемого электрического поля, второй — направлению электрического тока или градиента температуры, третий — направлению магнитного поля. Измерения проводились в интервале температур 77–420 K.

На рис. 1 приведена зависимость концентрации дырок ( $p$ ) от количества введенной примеси ( $N_{\text{imp}}$ ) (концентрация дырок определялась по большей компоненте коэффициента Холла ( $R_{321}$ ) по формуле  $p = (eR_{321})^{-1}$ ). На этом же рисунке приведены данные работы [4] по легированию  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  атомами олова и примесью хлора,



**Рис. 1.** Зависимость концентрации дырок и электронов ( $p, n$ ) в  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  при 77 К от количества введенной примеси ( $N_{\text{imp}}$ ) по данным разных работ. 1 — настоящая работа, легирующие добавки: Sn, Sn + I; 2 — [4], Sn, Sn + Cl; 3 — [8], Bi, Te; 4 — [9], Pb; 5 — [10],  $\text{SbI}_3$ .

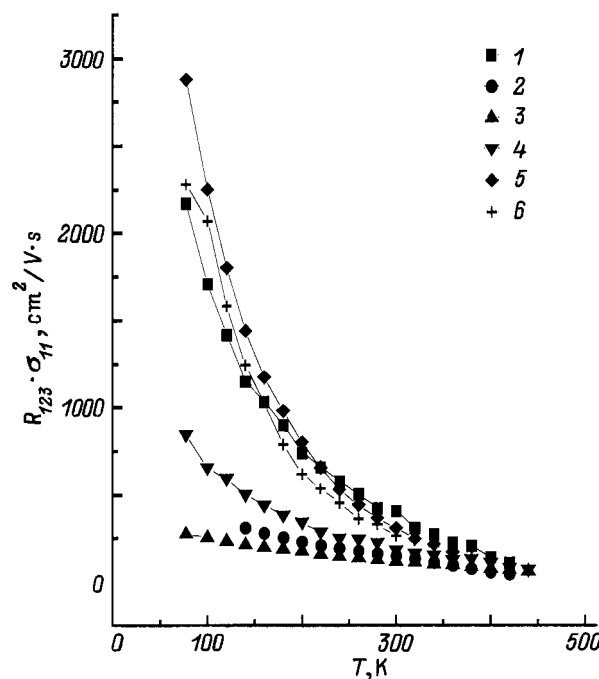
введенной в виде соединения  $\text{CdCl}_2$ , а также данные работ [8–10] по легированию  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  донорными (избыток Te, I) и акцепторными (избыток Bi, Pb) примесями. Обычно при легировании теллурида висмута свинцом или иодом концентрация носителей ( $p$  или  $n$ ) возрастает пропорционально количеству введенной примеси: электрическая активность свинца равна 1.4–1.7 дырки в зависимости от положений в кристаллической решетке, занимаемых атомами Pb, а электрическая активность иода [9] составляет 1.3–1.4 электрона на каждый введенный атом примеси.

В противоположность этим фактам мы наблюдаем слабое изменение концентрации дырок при введении атомов олова в  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Так, при содержании олова  $N_{\text{Sn}} = (1.2\text{--}6) \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  концентрация дырок изменялась в узком интервале от  $2 \cdot 10^{18}$  до  $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , что позволяет говорить о ”мягкой” стабилизации химического потенциала.

На рис. 1 приведены также результаты легирования  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  одновременно оловом и электроактивной примесью галогена, вводимого в  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  в виде соединения ( $\text{SbI}_3$  — в настоящей работе,  $\text{CdCl}_2$  — в [4]). Налицо существенное различие легирующего действия примесей иода и хлора [4] в  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и в  $\text{Bi}_2\text{Te}_3:\text{Sn}$ . В последнем случае изменение концентрации дырок значительно меньше, что подтверждает стабилизацию концентрации дырок в образцах  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  легированных Sn.

Температурные зависимости кинетических коэффициентов представлены на рис. 2–4. Из этих рисунков видно, что зависимости коэффициентов Зеебека и Холла от температуры в образцах с оловом претерпевают существенные изменения по сравнению с аналогичными зависимостями для нелегированного  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . В образцах, содержащих Sn, температурные зависимости  $R(T)$

проходят эволюцию от ”обычных” для  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , растущих при увеличении температуры, до сильно падающих (рис. 2). Коэффициент термоэдс в образцах с оловом характеризуется более высокими значениями  $S$  в высокотемпературной области. Одновременно наблюдается значительное снижение холловской ( $R\sigma$ ) и нернстовской ( $|Qe/k_0|$ ) подвижности дырок.



**Рис. 2.** Температурная зависимость холловской подвижности  $R_{123}\sigma_{11}$ .  $x_{\text{Sn}}$ : 1 — 0, 2 — 0.002, 3 — 0.005, 4 — 0.007, 5 — 0.01, 6 — 0.005 + 0.05 wt.%  $\text{SbI}_3$ .

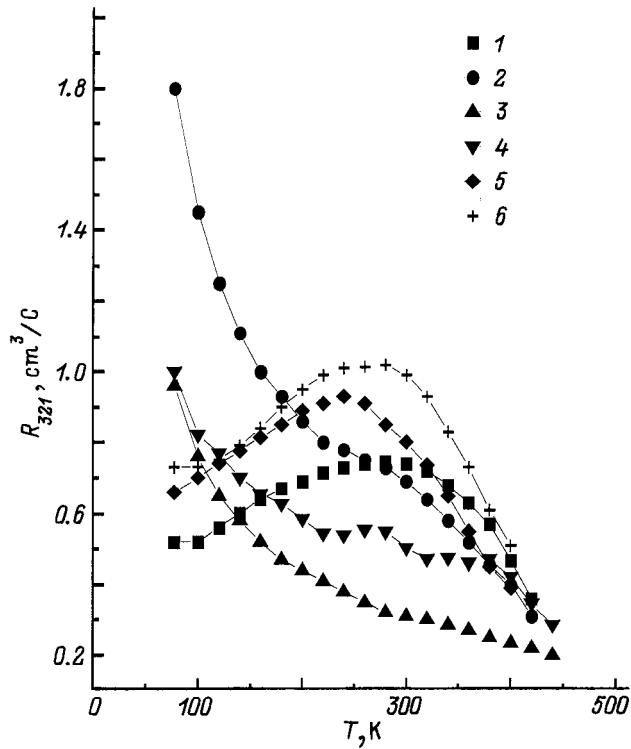


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента Холла  $R_{321}$ . Обозначения те же, что на рис. 2.

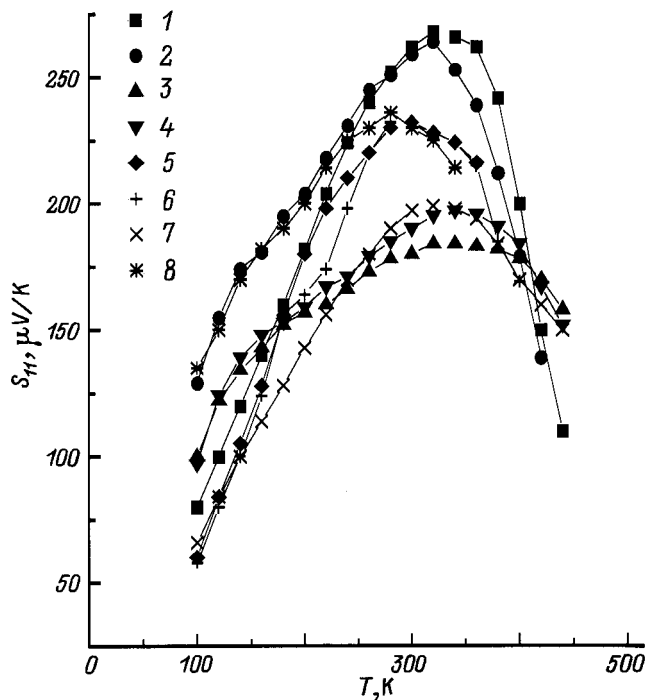


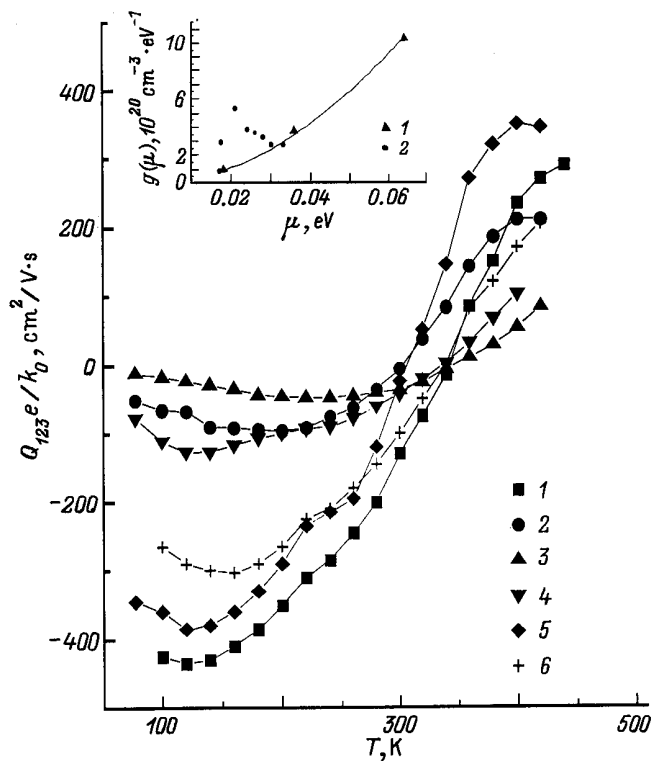
Рис. 4. Зависимость коэффициента Зеебека  $S_{11}$  от температуры. 1–6 — обозначения те же, что на рис. 2, 7, 8 — данные [4].

Отметим, что при малых концентрациях ( $x = 0.002$  и  $0.005$ ) атомы олова практически не изменяют концентрацию дырок. Температурные зависимости  $R(T)$ , а также величина и температурная зависимость подвижности  $R\sigma(T)$  для этих составов такие же, как и в нелегированном  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Возможно, олово в силу своей большей электроотрицательности (подобно индию) подавляет образование антиструктурных дефектов типа  $\text{Bi}_{\text{Te}}$ .

В кристаллах, легированных одновременно Sn и I, также наблюдались особенности в кинетических коэффициентах: падающие зависимости  $R_{ijk}(T)$  во всем температурном интервале и резкое снижение подвижности дырок в плоскости скола  $R_{123}\sigma_{11}$ , определенной как из электропроводности, так и из эффекта Нернста–Эттингсгаузена ( $|Q_{123e}/k_0|$ ).

## 2. Обсуждение результатов

Отмеченные выше особенности в кинетических коэффициентах образцов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  с примесью олова во многом подобны наблюдавшимся ранее [5] в халькогенидах свинца, легированных Tl, и также могут быть интерпретированы в рамках модели примесных резонансных состояний. Действительно, стабилизацию концентрации носителей тока можно связать с существованием примесных состояний Sn на фоне валентной зоны  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (с плотностью состояний, пропорциональной содержанию Sn), сильную температурную зависимость коэффициента Холла — с температурным смещением примесных состояний Sn, а резкое снижение холловской и нернстовской подвижности дырок — с резонансным рассеянием их в полосу примесных состояний Sn. Однако следует отметить, что эти особенности выражены заметно слабее, чем в  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ . Поэтому для доказательства существования резонансных состояний Sn необходимо привести дополнительные аргументы. Кроме того, при легировании  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , в особенности металлами (например, Pb, In или Tl), увеличивается количество дефектов и степень неоднородности материала. Заметим, что в неоднородных полупроводниках возможна ситуация, когда температурные зависимости кинетических коэффициентов (в частности, коэффициента Холла) могут имитировать поведение однородного полупроводника с примесными уровнями. При анализе и интерпретации экспериментальных результатов эту опасность необходимо иметь в виду. В нашей работе [7] проведено исследование влияния различной степени неоднородности (качества кристаллов) на поперечный эффект Нернста–Эттингсгаузена (ПЭНЭ) и эффект Холла и подтверждено высокое качество кристаллов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3 : \text{Sn}$ , выращенных методом Чохральского. Таким образом, особенности кинетических коэффициентов, экспериментально наблюдаемые на этих кристаллах, могут быть объяснены различиями в энергетическом спектре образцов  $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$  с оловом и без него: иными словами — существованием примесных резонансных состояний Sn.



**Рис. 5.** Температурная зависимость коэффициента поперечного эффекта Нернста–Эттингсгаузена  $Q_{123}$ . Обозначения те же, что и на рис. 2. На вставке — зависимость плотности состояний  $g(\mu)$  для стехиометрических образцов (1) и для монокристаллов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , легированных оловом (2).

Полученные экспериментальные результаты позволили нам определить параметры зонной структуры: эффективную массу плотности состояний  $m_d^*$  и ширину запрещенной зоны  $\varepsilon_g$  в кристаллах  $\text{Bi}_2\text{Te}_3:\text{Sn}$ . Подробно способ определения этих параметров описан в работе [3]. Заметим, что полученные величины  $m_d^*$  и  $\varepsilon_g$  в образцах  $\text{Bi}_2\text{Te}_3:\text{Sn}$  с концентрациями дырок вне области резкого снижения подвижности совпадают с имеющимися в литературе для нелегированного  $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ .

Оценка положения химического потенциала в образцах из области стабилизации показывает, что уровень Sn расположен между подзонами валентной зоны вблизи края дополнительного экстремума. Экстраполяция температурной зависимости химического потенциала  $\mu(T)$  к  $T = 0$  для образцов с различным содержанием Sn дает энергию примесных состояний  $\varepsilon_1 \approx \mu(0) \approx 0.02\text{--}0.03$  eV.

При достаточно низких температурах (до 140 K в нашем случае) для вырожденной статистики совокупность четырех кинетических коэффициентов дает возможность определить плотность состояний в зоне по формуле  $\alpha_\infty = (k_0/e)(\pi^2/3)(1/n)k_0Tg(\mu) = S_{11}e/k_0 + Q_{123}e/(R_{123}\sigma_{11}k_0)$ . Эта величина изотропна и зависит только от уровня химического потенциала. Сделанные оценки показали, что в области энергий Ферми

0.02–0.03 eV наблюдается увеличение плотности состояний  $g(\varepsilon)$  при температурах вблизи 100 K (см. вставку на рис. 5). Наблюдаемый колоколообразный характер зависимости  $g(\varepsilon)$  в  $\text{Bi}_2\text{Te}_3:\text{Sn}$ , на наш взгляд, свидетельствует в пользу существования полосы примесных состояний Sn вблизи края второй валентной зоны с уширением  $\Gamma \sim 0.01$  eV. Найденное значение уширения примесных состояний согласуется с представлениями о резонансном рассеянии дырок в полосу Sn. В самом деле, резонансное рассеяние может эффективно снижать подвижность только в образцах с уровнем Ферми, расположенным в пределах полосы примесных состояний, причем при температурах, таких, что температурное размытие фермиевской функции распределения  $k_0T \sim \Gamma$  (значительное снижение подвижности в кристаллах  $\text{Bi}_2\text{Te}_3:\text{Sn}$  наблюдалось при температурах вблизи 100 K).

Влияние резонансного рассеяния носителей тока на кинетические коэффициенты (в частности, на коэффициент Зеебека) подробно рассмотрено в обзоре [6]. В [6] показано, что резонансное рассеяние носит ярко выраженный селективный характер: сильно рассеиваются только носители с энергиями, которые близки к энергии примесных состояний. И при определенном взаимном расположении примесной полосы, края валентной зоны и уровня химического потенциала могут реализоваться условия, когда сильно рассеиваются носители с относительно низкой энергией ( $\varepsilon - \mu < 0$  — “холодные”) и слабо с высокой энергией ( $\varepsilon - \mu > 0$  — “горячие”). Это должно приводить к повышению средней энергии в потоке и, следовательно, к увеличению термоэдс при заданной концентрации носителей тока. Если подвижность носителей тока не слишком сильно уменьшается из-за резонансного рассеяния, термоэлектрическая мощность  $S^2\sigma$  может увеличиваться. Заметим, что наши экспериментальные данные показывают, что при легировании  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  оловом действительно наблюдается повышение коэффициента Зеебека. Термоэлектрическая мощность  $S^2\sigma$  и параметр эффективности  $Z$  увеличиваются по сравнению со случаем нелегированного  $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$  на двух образцах. В этих образцах наблюдаются увеличение термоэдс и относительно небольшое снижение подвижности. Можно предположить, что в этих образцах полоса примесных состояний Sn заполнена дырками в большей степени, чем в остальных кристаллах, за счет образования собственных (антиструктурных) дефектов.

Полученные в настоящей работе результаты свидетельствуют в пользу существования примесных состояний Sn на фоне спектра валентной зоны  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  вблизи вершины дополнительного экстремума. Это позволяет смотреть с оптимизмом на возможность обнаружения примесных резонансных состояний в твердых растворах соединений  $\text{A}^{\text{V}}\text{B}^{\text{VI}}$ , традиционно используемых в термоэлектрических преобразователях энергии, и на возможность использования этих состояний для улучшения термоэлектрических характеристик материалов на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

## Список литературы

- [1] P. Pecheur, G. Toussaint. Proc. 8th Int. Conf. on Thermoelectric Energy Conversion. Nancy (1989). P. 176.
- [2] V.A. Kulbachinskii, M. Inoue, M. Sasaki, H. Negishi, W.X. Gao, K. Takase, Y. Gimán, J. Horak, P. Lostak. Phys. Rev. **50**, 16 921 (1994).
- [3] М.К. Житинская, С.А. Немов, Т.Г. Абайдulina, Т.Е. Свечникова. Proc. of the 14th Int. Conf. on Thermoelectrics (ICT95) St. Petersburg, Russia (1995). P. 56.
- [4] Г.Т. Алексеева, П.П. Константинов, В.А. Кутасов, Л.Н. Лукьянова, Ю.И. Равич. ФТТ **38**, 10, 2998 (1996).
- [5] В.И. Кайданов, Ю.И. Равич. УФН **28**, 31 (1985).
- [6] В.И. Кайданов, С.А. Немов, Ю.И. Равич. ФТП **26**, 2, 201 (1992).
- [7] М.К. Житинская, С.А. Немов, Т.Е. Свечникова. ФТП **31**, 441, 4, (1997).
- [8] J.-P. Fleurial, L. Gailliard, R. Triboulet, H. Scherrer, S. Scherrer. J. Phys. Chem. Sol. **49**, 1237 (1988).
- [9] H. Süßmann, A. Priemuth, U. Pröhl. Phys. Stat. Sol. (a) **82**, 561 (1984).
- [10] W.M. Yum, F.D. Rosi. Sol. Stat. Electron. **10**, 1121 (1972).