

# Влияние легирования медью на кинетические явления в кристаллах $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$

© М.К. Житинская, С.А. Немов<sup>¶</sup>, Т.Е. Свечникова<sup>+</sup>

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

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

(Получена 1 февраля 2007 г. Принята к печати 12 февраля 2007 г.)

В монокристаллах твердых растворов  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$  с концентрацией электронов, близкой к  $1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , легированных медью и без нее, исследованы температурные зависимости кинетических коэффициентов Холла ( $R_{123}, R_{321}$ ), Зеебека ( $S_{11}$ ), электропроводности ( $\sigma_{11}$ ), Нернста–Эттингсгаузена ( $Q_{123}$ ) и теплопроводности ( $k_{11}$ ) в диапазоне температур 77–400 К. Отсутствие заметных аномалий в температурных зависимостях кинетических коэффициентов позволяет при анализе экспериментальных результатов использовать однозонную модель. В рамках однозонной модели сделана оценка эффективной массы плотности состояний ( $m_d \approx 0.8m_0$ ), ширины запрещенной зоны ( $\epsilon_g \approx 0.2 \text{ эВ}$ ), эффективного параметра рассеяния ( $r_{\text{eff}} \approx 0.2$ ). Полученное значение параметра  $r_{\text{eff}}$  свидетельствует о смешанном механизме рассеяния электронов при доминирующем рассеянии на акустических фононах. Приведены данные по теплопроводности и решеточному сопротивлению, полученному вычитанием вклада электронов по закону Видемана–Франца.

PACS: 72.20.My, 72.20.Pa, 72.80.Jc

## 1. Введение

Твердые растворы на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  являются основным компонентом материалов термоэлектрических преобразователей, работающих вблизи комнатной температуры [1]. Для улучшения термоэлектрических параметров материалов используются как легирование примесями, имеющими различное воздействие на электрофизические и тепловые свойства материала, так и создание твердых растворов. В настоящей работе исследовалось влияние примеси меди на электрофизические свойства монокристаллов  $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ .

Медь оказывает сильное донорное действие и является эффективной добавкой в  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и в твердом растворе  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ . В предыдущих работах [2,3] было показано, что введение атомов меди в твердый раствор  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$  приводит к увеличению термоэлектрической эффективности материала за счет возрастания подвижности электронов. В [2] было установлено увеличение параметра гексагональной ячейки  $c$ , увеличение хрупкости материала, что объяснялось авторами внедрением атомов меди между плоскостями спайности, связанным, согласно [2], с усилением химической связи между квинтетами. В то же время известно [4], что медь обладает высоким коэффициентом диффузии, причем скорость диффузии вдоль плоскостей спайности на несколько порядков выше, чем в перпендикулярном направлении. Это приводит к некоторой нестабильности свойств  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и его сплавов, легированных медью, а также к их старению. Авторы [4] предположили, что механизм старения заключается в том, что атомы меди диффундируют к поверхности материала в кис-

лородсодержащую атмосферу, окисляются и перестают действовать как доноры. Однако, когда содержание меди в кристаллах не превышало 0.05% по массе, изменений термоэлектрических параметров при хранении на воздухе в течение 6 месяцев не было выявлено [5]. Изучению электрофизических свойств этих кристаллов посвящена настоящая работа.

## 2. Эксперимент

Эксперимент проводился на монокристаллических образцах  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ , легированных атомами Cu. Для получения нужной концентрации электронов образцы дополнительно были легированы примесью йода, который вводился в виде соединения  $\text{SbI}_3$ . Все монокристаллы выращены методом Чохральского [3]. Монокристаллы твердого раствора  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$  были выращены из расплава с подпиткой жидкой фазой из плавающего тигля. Монокристаллы росли в виде пластин в направлении [1010] — перпендикулярно главной кристаллографической оси  $c$ . Содержание меди в расплаве и кристаллах определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии по специально разработанной для этих материалов методике. Качество кристаллов контролировали рентгеновской дифракционной топографией.

На монокристаллических образцах измерялись две компоненты тензора Холла ( $R_{123}, R_{321}$ ), коэффициенты Зеебека ( $S_{11}$ ), электропроводности ( $\sigma_{11}$ ), теплопроводности ( $k_{11}$ ) в плоскости скола, а также компонента тензора Нернста–Эттингсгаузена ( $Q_{123}$ ) при ориентации магнитного поля вдоль тригональной оси  $c_3$ . Измерения кинетических коэффициентов проводились компенсационным методом в интервале температур  $T = 77\text{--}400 \text{ К}$ .

<sup>¶</sup> E-mail: nemov\_s@mail.ru

Состав, электрические и зонные параметры кристаллов  $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$

Образец	$n$ , $10^{19} \text{ см}^{-3}$	$\text{SbI}_3$ , мол%	$\text{Cu}$ , ат%	$u_H$ , $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ (77.3 К)	$m_d/m_0$ (120 К)	$\varepsilon_{g0}$ , эВ
1	0.86	0.19		2250	0.52	0.18
2	1.8	0.08		730	0.58	
3	1.13	0.14	0.05	1550	0.68	0.18
4	1.43	0.14	0.3	1200	0.83	0.2

Концентрация электронов ( $n$ ) определялась из величины большей компоненты тензора Холла  $R_{321}$  при 77 К по формуле  $n = (eR_{321})^{-1}$  ( $e$  — заряд электрона), как это принято для соединений  $\text{AVBVI}$ . Ошибка в определении концентрации электронов при этом, как было показано в многочисленных исследованиях (см., например, [6]), не превышает 10%. Измерения теплопроводности были проведены стационарным методом при комнатной температуре.

Основные характеристики исследованных монокристаллических образцов  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$  представлены в таблице. Отметим, что измеренные ранее в [5] значения коэффициента термоэдс и меньшей компоненты тензора Холла  $R_{123}$  для образца 3 совпадают с нашими данными во всем интервале температур. Это подтверждает стабильность свойств кристаллов с малым содержанием меди.

### 3. Обсуждение результатов

Качественный анализ температурных зависимостей компонент тензоров электропроводности ( $\sigma_{11}$ ), термоэдс ( $S_{11}$ ), двух компонент тензора Холла ( $R_{123}$ ,  $R_{321}$ ) и поперечного эффекта Нернста–Эттингсгаузена ( $Q_{123}$ ) в интервале температур 77–400 К, полученных в нашей работе (рис. 1, 2) и в работе [5], не обнаруживает ярких особенностей, характерных для двухзонной модели. В связи с этим для анализа экспериментальных данных использована однозонная модель. Результаты анализа, а также использованная лигатура и концентрация электронов приведены в таблице. Как видно из таблицы, исследованные кристаллы с примесью  $\text{Cu}$  и без нее имеют близкие концентрации электронов  $n = (0.9\text{--}1.8) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Отметим, что уровень концентрации электронов проводимости  $n \approx 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  является оптимальным с точки зрения термоэлектрического использования материала и достигнут в исследованных кристаллах с помощью дополнительного легирования донорной примесью йода.

При известной концентрации электронов в области примесной проводимости для вырожденных образцов эффективная масса плотности состояний  $m_d$  может быть рассчитана с помощью четырех основных кинетических

коэффициентов, измеренных в нулевом и слабом магнитном поле, по формуле [7]

$$m_d = \frac{e}{k_0} \frac{(3\pi^2 n)^{2/3}}{k_0 T} \left( \frac{\hbar}{\pi} \right)^2 \left( S_{11} - \frac{Q_{123}}{R_{123} \sigma_{11}} \right), \quad (1)$$

где  $k_0$  — постоянная Больцмана. Следует отметить, что формула (1) справедлива и для случая произвольного вырождения электронного газа. Это было проверено нами с помощью компьютерных расчетов интегралов Ферми, входящих в четыре основных кинетических коэффициента для различных механизмов рассеяния носителей тока, которые описываются степенной зависимостью времени релаксации ( $\tau$ ) от энергии ( $\varepsilon$ ):  $\tau \propto \varepsilon^{r-1/2}$ , где  $r$  — параметр, характеризующий механизм рассеяния. Расчеты производились при следующих

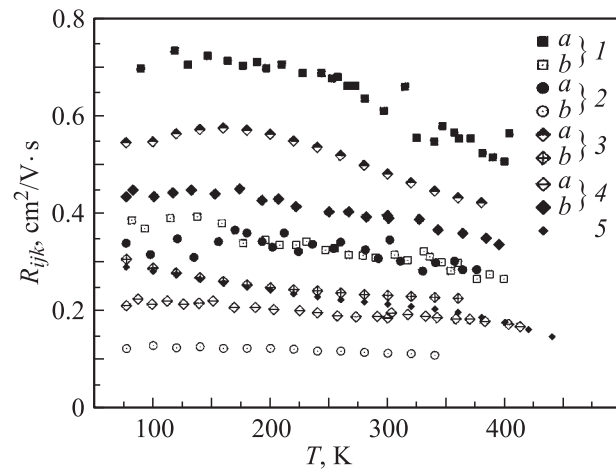


Рис. 1. Температурные зависимости компонент тензора Холла  $R_{ijk}$  кристаллов  $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ . Номера кривых 1–4 соответствуют номерам образцов в таблице.  $a$  —  $R_{321}$ ,  $b$  —  $R_{123}$ ,  $c$  —  $R_{123}$  [5].

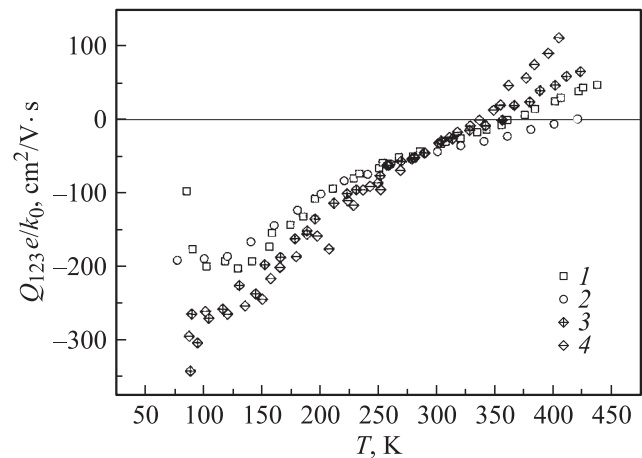


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента Нернста–Эттингсгаузена  $Q_{123}e/k_0$  (в единицах подвижности) для кристаллов  $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ . Номера зависимостей соответствуют номерам образцов в таблице.

значениях параметра рассеяния:  $r = 2$  — рассеяние на кулоновском потенциале ионизированной примеси,  $r = 0$  — рассеяние на акустических фононах и  $r = 1$  — рассеяние на оптических фононах, а также для случая времени релаксации, не зависящего от энергии электронов, —  $r = 0.5$ . Полученные с помощью формулы (1) значения эффективной массы  $m_d/m_0$  (где  $m_0$  — масса свободного электрона) при 120 К приведены в таблице. Расчет температурной зависимости эффективной массы показал, что в образцах, легированных медью, она практически постоянна и близка к значению  $m_d = 0.8m_0$ , а в кристаллах без меди растет по степенному закону  $m_d \propto T^\nu$  с показателем степени  $\nu \approx 0.4$  от величины  $m_d \approx (0.5-0.6)m_0$  при  $T = 120$  К до  $m_d \approx 0.8m_0$  при  $T = 200$  К. Рост  $m_d$  при увеличении температуры может быть объяснен наличием дополнительного экстремума в зоне проводимости с большой эффективной массой. Отсутствие такого роста в образцах с медью согласуется с однозонной моделью, а в рамках двухзонной модели это возможно, если тяжелые электроны вносят основной вклад в кинетические коэффициенты.

Четыре основных кинетических коэффициента позволяют также независимым образом оценить параметр рассеяния  $r$  с помощью соотношения

$$\frac{Q_{123}}{S_{11}|R_{123}|\sigma_{11}} = \frac{r - 0.5}{r + 1}. \quad (2)$$

Оценка параметра рассеяния электронов по формуле (2) дала эффективное значение  $r_{\text{eff}} \approx 0.2-0.3$ , что свидетельствует о смешанном механизме рассеяния электронов в соединении  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$  при доминирующем рассеянии на акустических фононах. Отличие  $r_{\text{eff}}$  от нуля свидетельствует о том, что в рассеяние электронов заметный вклад вносят механизмы рассеяния с более сильной энергетической зависимостью. К ним относятся, например, рассеяние на ионизованных примесях и на оптических фононах. С доминирующим характером акустического рассеяния согласуются данные по эффекту Нернста–Эттингсгаузена, который отрицателен в области низких температур (до начала смешанной электронно-дырочной проводимости), и по температурной зависимости холловской подвижности  $u_H = |R_{123}|\sigma_{11}$ . Для всех образцов наблюдается степенная зависимость  $u_H \propto T^{-a}$ , причем показатель степени  $a$  изменяется от 0.9 вблизи 77 К до 1.5 при повышении температуры до комнатной. Такая температурная зависимость подвижности характерна для рассеяния электронов на акустических фононах.

Эффект Нернста–Эттингсгаузена чрезвычайно чувствителен к появлению неосновных носителей заряда, концентрация которых возрастает с температурой по экспоненциальному закону. Для кристаллов  $n$ -типа проводимости неосновными носителями являются дырки. Их концентрацию ( $p$ ) можно определить, используя

закон действующих масс:

$$np = \frac{4(2\pi k_0 T)^3 (m_{dn} m_{dp})^{3/2} \exp(-\varepsilon_g/k_0 T)}{h^6}, \quad (3)$$

где  $m_{dn}$  и  $m_{dp}$  — эффективные массы плотности состояний электронов и дырок соответственно,  $\varepsilon_g$  — ширина запрещенной зоны.

В начале собственной проводимости концентрация дырок ( $p$ ) мала по сравнению с уровнем легирования кристаллов ( $n_0$ ):

$$p \ll n_0. \quad (4)$$

Тогда из (3) с учетом (4) следует

$$p \propto T^3 \exp(-\varepsilon_g/k_0 T). \quad (5)$$

В области смешанной электронно-дырочной проводимости коэффициент Нернста–Эттингсгаузена имеет вид [8]

$$Q = Q_n \frac{\sigma_n}{\sigma} + Q_p \frac{\sigma_p}{\sigma} + Q_{np}, \quad (6)$$

причем смешанное слагаемое  $Q_{np}$  равно

$$Q_{np} = \frac{\sigma_n \sigma_p}{\sigma^2} (S_p - S_n)(u_n + u_p), \quad (7)$$

где индексами  $n$  и  $p$  снабжены парциальные вклады электронов и дырок в коэффициенты электропроводности ( $\sigma$ ), термоэдс ( $S$ ), Нернста–Эттингсгаузена ( $Q$ );  $\sigma = \sigma_n + \sigma_p$  — полная электропроводность;  $u_n$  и  $u_p$  — холловские подвижности электронов и дырок соответственно.

В начале собственной проводимости, когда справедливо (4),

$$\sigma_n \gg \sigma_p, \quad \sigma \approx \sigma_n. \quad (8)$$

Выражения (6), (7) принимают вид

$$Q \approx Q_n + Q_{np}, \quad (9)$$

$$\begin{aligned} Q_{np} &\approx \frac{\sigma_p}{\sigma_n} \left( r_n + r_p + \frac{\varepsilon_g}{k_0 T} + 4 \right) (u_n + u_p) \\ &\propto \frac{p}{n_0} \propto T^3 e^{\varepsilon_g/k_0 T}, \end{aligned} \quad (10)$$

где  $r_n$  и  $r_p$  — параметры рассеяния электронов и дырок соответственно. При выводе формулы (10) использовано выражение для коэффициента термоэдс в случае классической (невырожденной) статистики [8].

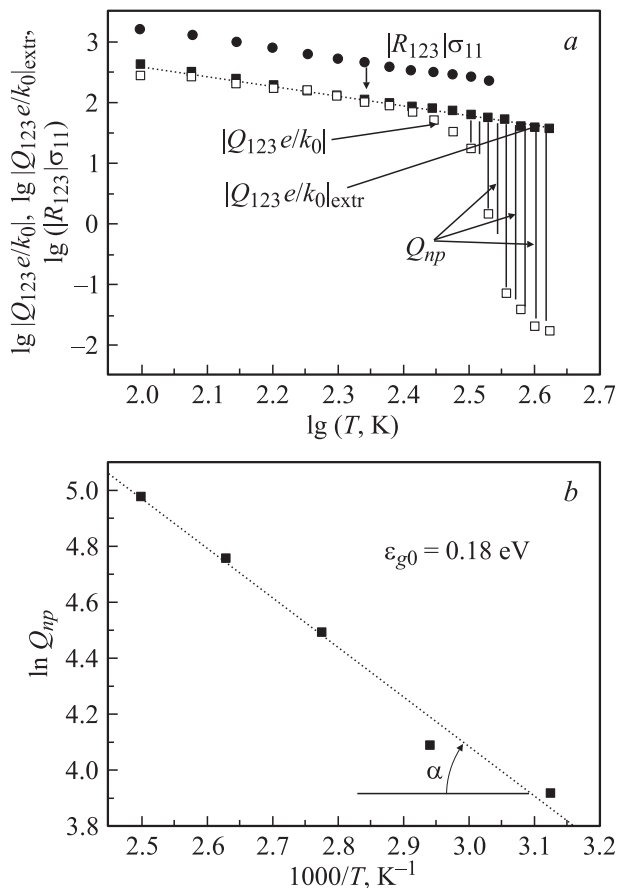
На температурной зависимости коэффициента Нернста–Эттингсгаузена появляется участок с резким экспоненциальным ростом величины  $Q$  вплоть до смены знака эффекта (см. рис. 2). Это обстоятельство позволяет выделить  $Q_{np}$  — вклад в  $Q$ , связанный с началом собственной проводимости, и определить ширину запрещенной зоны  $\varepsilon_g$ . Разделение вкладов в коэффициент Нернста–Эттингсгаузена иллюстрирует рис. 3. Экстраполяция величины  $Q_n(T)$  в область смешанной электронно-дырочной проводимости

(точки  $|Q_{123}e/k_0|_{\text{extr}}$  на рис. 3) проводилась по закону изменения холловской подвижности с температурой  $|R_{123}|\sigma_{11} - T^{-\nu}$  ( $\nu = 1.6$  для образца 4). Учитывая температурную зависимость  $\varepsilon_g$  в линейном приближении,

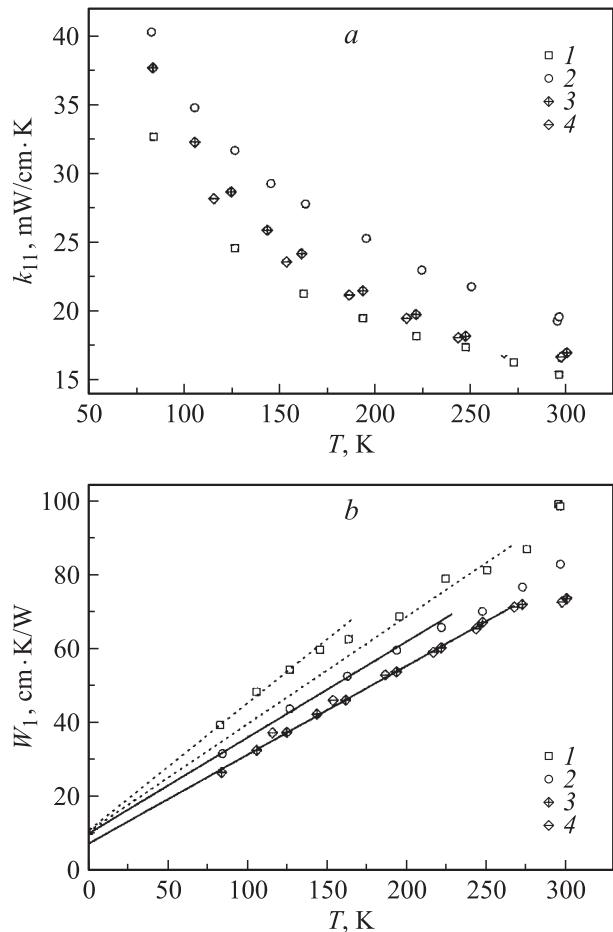
$$\varepsilon_g(T) = \varepsilon_{g0} + \alpha T, \quad (11)$$

из зависимости  $\ln(Q_{np}/T^3)$  от  $1/T$  (рис. 3, *b*) определили ширину запрещенной зоны  $\varepsilon_{g0}$ , экстраполированную к  $T = 0$  К. Полученные результаты  $\varepsilon_{g0}$  приведены в таблице, из которой видно, что ширина запрещенной зоны для исследованных образцов равна  $\varepsilon_{g0} = 0.18\text{--}0.20$  эВ, что близко к значениям  $\varepsilon_{g0}$ , полученным в работе [6].

На рис. 4, *a* приведена температурная зависимость удельной теплопроводности кристаллов, легированных медью и без нее. С помощью закона Видемана–Франца и с использованием данных по электропроводности была рассчитана электронная составляющая ( $k_e$ ) и вычтена из полной теплопроводности ( $k$ ). Число Лоренца рассчитано в предположении параболического зонного спектра и преобладающего рассеяния электронов на акустических фоновых. Из полученной таким образом решеточной теплопроводности определено тепловое сопротивление образцов  $W_1 = 1/k_1$ , приведенное на рис. 4, *b*. Как видно



**Рис. 3.** Разделение вкладов в коэффициент Нернста–Эттингсгаузена (*a*) и определение ширины запрещенной зоны  $\varepsilon_{g0}$  из зависимости  $\ln Q_{np}$  от  $1000/T$  (*b*). Образец 4. Кинетические коэффициенты приведены в единицах подвижности  $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ .



**Рис. 4.** Температурные зависимости удельной теплопроводности  $k$  кристаллов  $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$  (*a*) и зависимости теплового сопротивления решетки  $W_1$  от температуры (*b*). Номера зависимостей соответствуют номерам образцов в таблице.

из рис. 4, *b*, тепловое сопротивление решетки монотонно растет при увеличении температуры, не имеет аномалий, что свидетельствует о корректности разделения вкладов в теплопроводность. Однако следует заметить некоторое снижение теплового сопротивления в образцах, легированных медью, по сравнению с образцами без  $\text{Cu}$ . Этот результат согласуется с данными по тепловому сопротивлению для теллурида висмута, легированного атомами йода и избыточного (по сравнению со стехиометрическим составом) висмута [6], и также может быть объяснен уменьшением рассеяния фононов на атомах антиструктурного висмута в присутствии атомов йода.

## 4. Заключение

Температурные зависимости электропроводности, термоэдса, коэффициентов Холла, Нернста–Эттингсгаузена и теплопроводности в кристаллах  $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ , легированных медью и без нее, с концентрацией электронов  $\sim 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  не обнаруживают ярких аномалий, что

свидетельствует о применимости однозонной модели для описания кинетических явлений.

В рамках однозонной модели сделаны оценки эффективной массы плотности состояний электронов ( $m_d \approx 0.8m_0$ ), ширины запрещенной зоны ( $\epsilon_{g0} \approx 0.2$  эВ) и параметра рассеяния ( $r_{\text{eff}} \approx 0.2$ ), свидетельствующего о смешанном механизме рассеяния электронов при преобладании рассеяния на акустических фононах.

В заключение авторы выражают глубокую признательность П.П. Константинову за проведение измерений теплопроводности.

## Список литературы

- [1] В.А. Семенов, Т.Е. Свечникова, Л.Д. Иванова. *J. Adv. Mater.*, N 1 (15), 428 (1994).
- [2] М.А. Коржуев, С.Н. Чижевская, Т.Е. Свечникова и др. *Неорг. матер.*, **28** (7), 1383 (1992).
- [3] Т.Е. Свечникова, Н.В. Чижевская, Н.В. Поликарпова. *Неорг. матер.*, **23** (7), 1128 (1987).
- [4] М.А. Коржуев, Т.Е. Свечникова, В.С. Гарнык и др. *Письма ЖТФ*, **17** (20), 34 (1991).
- [5] Т.Е. Свечникова, П.П. Константинов, Г.Т. Алексеева. *Неорг. матер.*, **36** (6), 667 (2000).
- [6] Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов. *Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$*  (М., Наука, 1977).
- [7] М.К. Житинская, В.И. Кайданов, И.А. Черник. *ФТТ*, **8**, 295 (1966).
- [8] Б.М. Гольцман, З.М. Дашевский, В.И. Кайданов, Н.В. Коломоец. *Пленочные термоэлементы: физика и применение* (М., Наука, 1985).

*Редактор Л.В. Шаронова*

## Effect of doping with copper on kinetic phenomena in $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ crystals

*M.K. Zhitinskaya, S.A. Nemov, T.E. Svechnikova<sup>†</sup>*

Saint-Petersburg State Polytechnical University,  
195251 St. Petersburg, Russia

<sup>†</sup> A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials  
Science, Russian Academy of Sciences,  
119991 Moscow, Russia