

Гальваномагнитные, термоэлектрические свойства и электронное строение монокристаллических BiTeBr и BiTeI

© В.А. Кульбачинский[¶], В.Г. Кытин, З.В. Лаврухина, А.Н. Кузнецов, А.В. Шевельков

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119991 Москва, Россия

(Получена 4 мая 2010 г. Принята к печати 18 мая 2010 г.)

Методом Бриджмена синтезированы монокристаллы BiTeI и BiTeBr и исследованы их гальваномагнитные и термоэлектрические свойства. Оба полупроводника обладают n -типом проводимости. Термоэлектрическая эффективность BiTeBr существенно больше, чем термоэлектрическая эффективность BiTeI , что связано главным образом с большим значением коэффициента Зеебека у первого соединения. Для обоих кристаллов на уровне теории функционала плотности рассчитана зонная структура и показано, что оба соединения являются полупроводниками с непрямой запрещенной зоной.

1. Введение

Кристаллическая структура соединений BiTeI и BiTeBr исследовалась в ряде работ. Было установлено, что кристаллы BiTeI [1–6] и BiTeBr [1,7,8] имеют гексагональную решетку. Наиболее надежно кристаллографические параметры BiTeI и BiTeBr были установлены в работе [9]. Кроме того, в этой работе впервые был синтезирован кристалл BiTeCl и установлена его кристаллическая структура. BiTeI кристаллизуется в пространственной группе $P\bar{3}m1$ (№ 156) с параметрами элементарной ячейки $a = 4.3392(1) \text{ \AA}$, $c = 6.854(1) \text{ \AA}$, $z = 1$ ($R_I = 0.054$, $R_{Pr} = 0.129$). Для кристаллов BiTeBr , относящихся к пространственной группе $P\bar{3}m1$ (№ 164), соответствующие параметры составляют $a = 4.2662(1) \text{ \AA}$, $c = 6.487(1) \text{ \AA}$, $z = 1$ ($R_I = 0.042$, $R_{Pr} = 0.082$). BiTeI обладает искаженной структурой типа $2H\text{-CdI}_2$ с упорядоченным расположением атомов Te и I в анионной подрешетке. Кристаллическая структура BiTeBr также относится к типу $2H\text{-CdI}_2$ с атомами теллура и брома, статически распределенными в пределах двухслойного пакета [9].

Установлено, что BiTeI и BiTeBr являются полупроводниками. Есть несколько работ, в которых экспериментально определялась величина запрещенной зоны в этих материалах. Данные этих работ просуммированы в табл. 1.

В работе [10] значение $\Delta E = 0.448 \text{ эВ}$, полученное при комнатной температуре, соответствует не самой ширине непрямої запрещенной зоны E_g^i , а величине $\Delta E = E_g^i + E_F$, где E_F — уровень Ферми, отсчитываемый от дна зоны проводимости.

Электрофизические свойства кристаллов исследовались в целом ряде работ: BiTeI [2,5,7,11,12–14] и BiTeBr [7,8,15]. Для кристаллов n -типа BiTeI с концентрациями электронов $n = (1-8) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ были получены значения электропроводности в базисной плоскости $\sigma_{\perp c} \approx 2000 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ [2,5,7,14] и вдоль оси c $\sigma_{\parallel c} \approx 400 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ [13], коэффициент

Холла $R_{H(B\parallel c)} \approx -(0.08-0.14) \text{ см}^3/\text{Кл}$ [5,7,13,14]. Кроме того, были рассчитаны подвижности $\mu_{\perp c} \approx (200-450) \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ [2,7,12,14] и эффективные массы электронов в базисной плоскости и перпендикулярном направлении $m_{\perp c}^* \approx (0.20-0.25)m_0$ [7,11,13] и $m_{\parallel c}^* \approx (1.1-1.2)m_0$, соответственно. Эффективная масса по плотности состояний $m_d^* \approx (0.38-0.44)m_0$ [13].

Для кристаллов BiTeBr с концентрациями $n = (1-8) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ электропроводность составила $\sigma_{\perp c} \approx 1.2 \cdot 10^3 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ при комнатной температуре и $\sigma_{\perp c} \approx 2.2 \cdot 10^3 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ при $T = 100 \text{ К}$ [8]; коэффициент Холла $R_{H(B\parallel c)} \approx -(0.14-0.25) \text{ см}^3/\text{Кл}$ [7,8]. Для холловской подвижности при этом были получены значения $\mu_{\perp c} = 450 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ [7] и $\mu_{\perp c} = (120-158) \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ [8], оценка эффективной массы в базисной плоскости дала значение $m_{\perp c}^* \approx 0.2m_0$.

Термоэлектрические свойства данных материалов до настоящего времени исследованы недостаточно. Нам известна одна работа, в которой были получены температурные зависимости коэффициента Зеебека α как для BiTeBr , так и для BiTeI в температурном диапазоне $120-500 \text{ К}$ [7]. Величина α достигала максимума $\sim (55-60) \text{ мкВ/К}$ при 400 К и уменьшалась до $\sim 20 \text{ мкВ/К}$ при 120 К . Позднее данные для BiTeI были подтверждены в работах [5,13].

Имеется также одна работа, в которой исследовались электрофизические и термоэлектрические свойства тонких пленок BiTeI [16]. В этой работе была получена температурная зависимость термоэдс тонких пленок BiTeI в интервале температур $100-500 \text{ К}$ с максимальным значением $\sim 65 \text{ мкВ/К}$ при $T \approx 380 \text{ К}$. Там же проводились исследования электрофизических свойств тонких пленок BiTeI в температурном интервале $120-520 \text{ К}$. Было установлено, что исследованные образцы являются полупроводниками n -типа с шириной запрещенной зоны $E_g = (0.33-0.43) \text{ эВ}$. При концентрации электронов $n = (0.15-7) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ электропроводность составила $\sigma_{\perp c} \approx (10-10^3) \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$. Кроме того, были получены значения подвижности $\mu_{\perp c} = (60-90) \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ и эффективной массы электронов $m_{\perp c}^* \approx 0.3m_0$.

[¶] E-mail: kulb@mig.phys.msu.ru

Таблица 1. Ширина запрещенной зоны в теллургалогенидах висмута BiTeX

BiTeI				
$E_g, \Delta E$		T, K	Метод измерения	Ссылка
$E_g, \text{эВ}$ (прямая)		Комнатная » » » 5 Комнатная 295 173 80 22 5	Край оптического поглощения	[10]
0.46			Край оптического поглощения, с учетом	[11]
0.39			эффекта Бурштейна–Мосса	
0.455			Край оптического поглощения	[3]
0.35–0.38			Термическая активация ($R(T)$)	[7]
0.37			Спектры отражения	[12]
0.4			Термическая активация ($R(T)$)	[13]
ΔE (непрямая)			Край оптического поглощения	[14]
0.448				
0.472				
0.477				
0.478				
0.479				
BiTeBr				
$E_g, \Delta E$		T, K	Метод измерения	Ссылка
$E_g, \text{эВ}$ (прямая)		Комнатная » » 295 190 80 22 5	Край оптического поглощения	[10]
0.55			» » »	[15]
0.59			Термическая активация ($R(T)$)	[7]
0.55			Край оптического поглощения	[16]
$E_g, \text{эВ}$ (прямая)	$\Delta E, \text{эВ}$ (непрямая)			
0.501	0.472			
0.533	0.491			
0.564	0.512			
0.569	0.514			
0.572	0.515			

Данная работа посвящена исследованию электронного строения, гальваномагнитных и термоэлектрических свойств монокристаллов BiTeBr и BiTeI в диапазоне температур от 5 до 300 К.

2. Образцы и методика измерений

Монокристаллы BiTeI и BiTeBr выращивались методом Бриджмена [4]. Для этого в ампулу помещали навески исходных веществ (висмут, теллур и галогенид висмута). Ампулы вакуумировали и помещали в вертикальную градиентную печь. Температуру рабочей зоны поднимали от 473 до 673 К, скорость вытягивания ампулы составляла 2 см/ч. После охлаждения ампул из них извлекли слитки диаметром 12 мм и длиной около 60 мм. Полученные слитки легко расщеплялись вдоль оси роста, демонстрируя совершенную спайность в этом направлении, что свидетельствовало о монокристалличности образца с ориентацией оси c_3 тригональной элементарной ячейки перпендикулярно к направлению вытягивания. Однофазность полученных образцов дополнительно подтверждали методом рентгенофазового анализа (камера Гинье-де-Вольфа FR-552, Nonius, излучение $\text{Cu-K}\alpha_1$).

Эффект Холла исследовался по стандартной методике в магнитном поле с индукцией до 0.7 Тл при температурах 300 и 77 К. Магнитное поле, создаваемое с помощью электромагнита, было направлено вдоль оси c_3 кристаллов и перпендикулярно ковалентно-связанным атомным слоям в BiTeI и BiTeBr. Измерения проводились при двух противоположных направлениях вектора магнитного поля для выделения антисимметричной по магнитному полю эдс Холла и двух противоположных направлениях электрического тока для исключения термоэдс. Кроме того, для измерений приготавливались образцы с симметричным расположением холловских контактов, т. е. такие, в которых в отсутствие магнитного поля разность потенциалов с холловских контактов была минимальной.

Температурные зависимости сопротивления снимались в интервале температур 4.2–300 К. Электрическое сопротивление образцов определялось четырехконтактным методом при постоянном токе. Величина тока, пропускаемого через образец и создаваемого стабилизированным источником питания, изменялась от 10 до 50 мА. Направление тока выбиралось вдоль ковалентно-связанных атомных слоев кристаллов. Ток через образец и напряжение на нем измерялись цифровыми ампервольтомметрами.

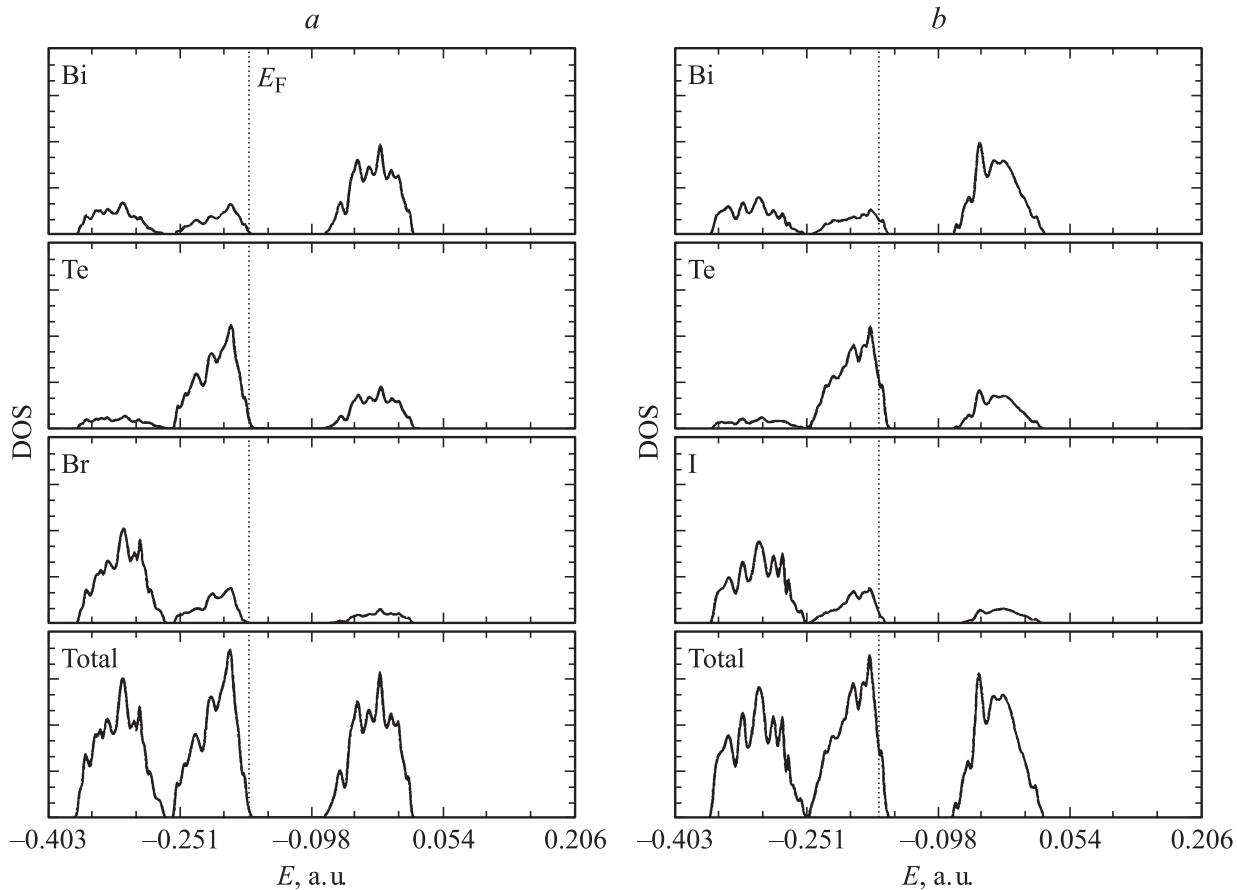


Рис. 1. Рассчитанная плотность состояний вблизи уровня Ферми E_F для BiTeBr (a) и BiTeI (b).

Для проведения измерений эффекта Холла и температурных зависимостей сопротивления образец помещался в гелиевый криостат в специальной вставке. Регулировать температуру образца можно было, изменяя его положение в криостате над уровнем жидкого гелия. Температура определялась с помощью термопары медь-железо или медь-константан, сигнал с которой регистрировался цифровым ампервольтметром.

Термоэлектрические измерения проводились в специальном криостате, причем исследуемый образец находился в вакуумной камере. Образец помещался внутрь теплового экрана. Температура образца измерялась угольным термометром сопротивления. Температурный градиент создавался резистивным нагревателем и измерялся термопарами на эталоне с известным коэффициентом теплопроводности и на образце.

3. Расчеты зонной структуры

Расчет электронной структуры выполнялся в рамках зонной модели на уровне теории функционала плотности (DFT) с помощью гибридного функционала B3LYP (обменная часть — функционал Becke 3, корреляционная часть — GGA-функционал Lee, Yang & Parr); для описания химически инертных электронов внутренних

оболочек использовались квазирелятивистские псевдопотенциалы: для атомов Te и I — группы Штутгарт-Дрезден (известные также как потенциалы Штолля-Прейса [17]), для Bi, Br — потенциалы Хэя-Уодта [18]. Валентные оболочки атомов описывались рекомендованными для соответствующих псевдопотенциалов базисными наборами качества DZ. Расчеты выполнялись с использованием пакета CRYSTAL98 [9,20].

3.1. Зонная структура Bi-Te-X

Рассчитанные кривые общей и парциальной плотности состояний приведены на рис. 1, a для BiTeBr и на рис. 1, b для BiTeI . Все значения энергий даются в системе атомных единиц Хартри ($1 \text{ a.u.} = 1 \text{ Хартри} = 27.211 \text{ эВ}$). Заряды на атомах, рассчитанные по схеме Малликена, приведены в табл. 2.

Таблица 2. Рассчитанные малликеновские заряды атомов BiTeX

Элемент	BiTeBr	BiTeI
Bi	+0.56	+0.37
Te	-0.23	-0.285
X	-0.33	-0.085

Все вклады в электронную плотность вблизи уровня Ферми обусловлены p -состояниями висмута, теллура и галогенов (s -состояния лежат значительно ниже по энергии). Вклады каждого из трех атомов в соединениях находятся в одном и том же энергетическом диапазоне и в целом сравнимы по величине. Наибольший вклад в валентную зону вносят атомы теллура, в зону проводимости — атомы висмута. По совокупности информации о зонной структуре и зарядах атомов характер связей Bi-Te и Bi-X в обеих фазах можно оценить как преимущественно ковалентный; поляризация связи атомами неметалла не является ярко выраженной. Данные расчетов указывают на то, что BiTeI и BiTeBr являются полупроводниками, при этом рассчитанное значение ширины запрещенной зоны завышено по сравнению с экспериментальным. Это объясняется комбинацией типичного завышения данного параметра, связанного с расчетами методом DFT в базе АО, реализованным в пакете CRYSTAL98, и отклонениями в реальных кристаллах от идеально упорядоченного строения, которое моделируется расчетами. Отметим, что рассчитанная ширина запрещенной зоны для BiTeI на $\sim 0.1-0.2$ эВ меньше, чем для BiTeBr , что согласуется с известными экспериментальными данными.

На рис. 2 приведены дисперсионные кривые, на которых можно видеть расчетные положения краев зон в различных особых точках обратного пространства. Относительные положения минимумов и максимумов зон указывают на то, что обе фазы являются непрямозонными полупроводниками.

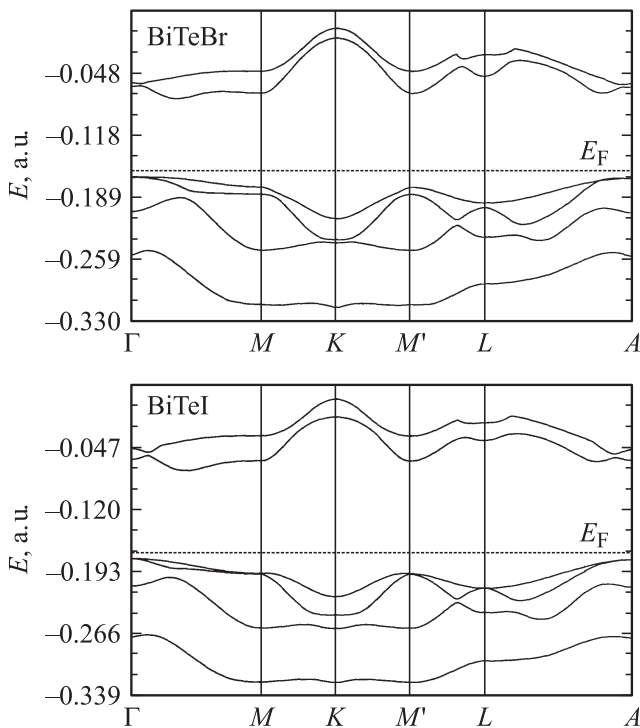


Рис. 2. Дисперсионные кривые вблизи уровня Ферми для BiTeBr (вверху) и BiTeI (внизу).

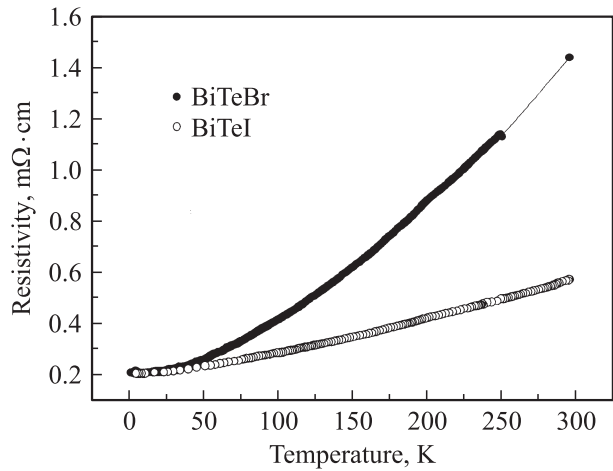


Рис. 3. Температурные зависимости удельного сопротивления BiTeI и BiTeBr .

4. Результаты измерений и их обсуждение

4.1. Электрофизические свойства BiTeI и BiTeBr

На рис. 3 представлены зависимости удельного сопротивления BiTeBr и BiTeI от температуры. При комнатной температуре величины удельного сопротивления для BiTeBr примерно в 2.7 раза больше, чем для BiTeI . По мере уменьшения температуры проводимость увеличивается, причем для BiTeBr значительно быстрее. Наблюдаемые зависимости показывают, что при комнатных температурах преобладает рассеяние электронов на фононах.

Для определения концентраций и подвижностей электронов в кристаллах BiTeI и BiTeBr были проведены измерения эффекта Холла как при комнатной температуре, так и при температуре жидкого азота в магнитных полях до 0.7 Тл. Коэффициент Холла отрицателен, т. е. образцы обладают электронной проводимостью. Предполагается, что n -тип проводимости полупроводников BiTeI обусловлен точечными антиструктурными дефектами I_{Te} (атом I в позиции Te), которые являются донорами и увеличивают электронную проводимость [5].

Зависимость эдс Холла от величины магнитной индукции была линейна во всем исследованном интервале магнитных полей, что свидетельствует о существовании только одной группы носителей заряда. Концентрации n^{300} , n^{77} и подвижности μ^{300} , μ^{77} электронов в BiTeI и BiTeBr при температурах 300 и 77 К, определенные по измерениям сопротивления и эффекта Холла, представлены в табл. 3.

4.2. Термоэлектронные свойства BiTeI и BiTeBr

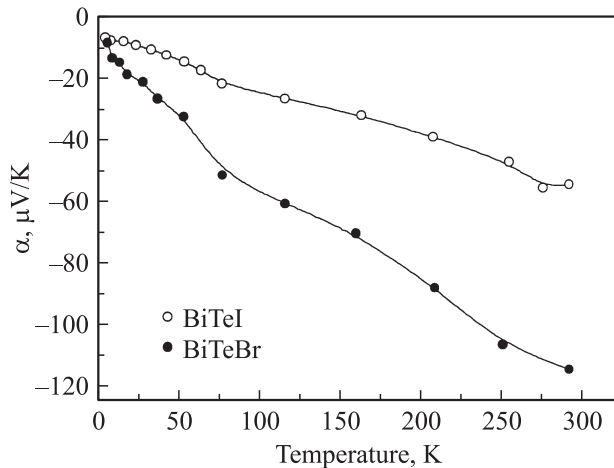
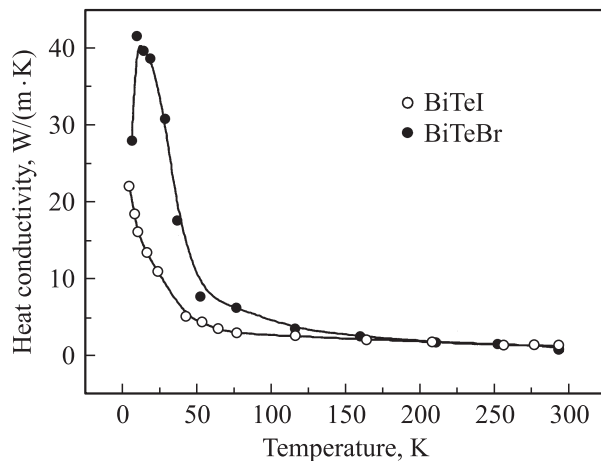
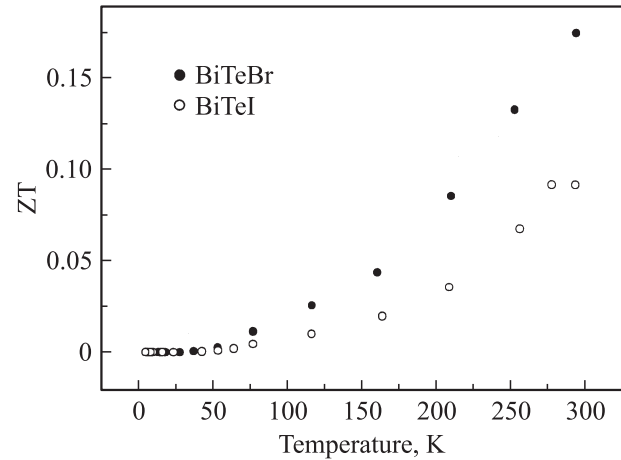
На рис. 4 изображены температурные зависимости коэффициента Зеебека α . Коэффициент Зеебека в обоих

Таблица 3. Концентрация и подвижность носителей заряда в BiTeX при 77 и 300 К

Образец	$n^{300}, 10^{19} \text{ см}^{-3}$	$n^{77}, 10^{19} \text{ см}^{-3}$	$\mu^{300}, \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$	$\mu^{77}, \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$
BiTeI	4.6	4.6	242	528
BiTeBr	1.4	1.3	310	1450

кристаллах отрицателен, что подтверждает ранее сделанные по данным измерений эффекта Холла выводы о том, что основными носителями заряда в этих кристаллах являются электроны. С понижением температуры значения α стремятся к нулю, а при комнатной температуре они равны -55 и -115 мкВ/К для кристаллов BiTeI и BiTeBr соответственно.

На рис. 5 приведены зависимости коэффициента теплопроводности от температуры. При комнатной температуре коэффициенты теплопроводности обоих кристаллов очень близки. Видно, что при низких температурах теплопроводность возрастает, причем больших значений достигает для BiTeBr, что может быть объяснено более

**Рис. 4.** Температурные зависимости коэффициента Зеебека α BiTeI и BiTeBr.**Рис. 5.** Температурные зависимости коэффициента теплопроводности BiTeI и BiTeBr.**Рис. 6.** Температурные зависимости безразмерной термоэлектрической эффективности BiTeI и BiTeBr.

низкой концентрацией точечных дефектов, рассеивающих фононы при низких температурах в этих кристаллах. Такое предположение согласуется с более низкой концентрацией электронов в кристаллах BiTeBr.

Приведенные данные позволяют рассчитать температурные зависимости безразмерной термоэлектрической эффективности, которые представлены на рис. 6. При температурах, близких к комнатной, значение ZT для BiTeBr почти в 2 раза превосходит значение для BiTeI.

Термоэлектрическая эффективность монокристалла BiTeBr превышает термоэлектрическую эффективность монокристалла BiTeI и при низких температурах, что связано главным образом с существенно большим значением коэффициента Зеебека в этом кристалле при сопоставимой теплопроводности и электропроводности. Отметим также, что безразмерная термоэлектрическая эффективность BiTeBr при комнатной температуре сопоставима с термоэлектрической эффективностью кристаллического теллурида висмута.

5. Заключение

Таким образом, для исследованных образцов BiTeI, BiTeBr была теоретически рассчитана электронная структура, а также получены экспериментальные температурные зависимости коэффициентов Зеебека, проводимости, коэффициента теплопроводности и безразмерной термоэлектрической эффективности. Качественно электронное строение и физические свойства обоих теллуридов висмута очень близки. При этом термоэлек-

трическая эффективность BiTeBr при комнатной температуре значительно превышает термоэлектрическую эффективность BiTeI главным образом за счет большего коэффициента Зеебека при сравнимой электропроводности. Важно отметить, что термоэлектрическая эффективность BiTeBr сопоставима с таковой для кристаллов теллурида висмута, который сейчас является базовым материалом для изготовления термоэлектрических преобразователей, работающих при температурах, близких к комнатной. В этом контексте новые данные, полученные в настоящей работе, являются весьма актуальными и могут открыть перспективу повышения эффективности существующих термоэлектрических приборов.

Авторы выражают благодарность Б.А. Поповкину, принимавшему участие в выполнении данной работы. Авторы благодарят Б.И. Сапарова за помощь в подготовке образцов и выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку (грант РФ-09-03-12296-офи_м).

Список литературы

- [1] E. Dönges. *Zh. Anorg. Allgm. Chem.*, **265**, 56 (1951).
- [2] J. Horak, H. Rodot. *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, **267**, 363 (1968).
- [3] Д.В. Чепур, Я.А. Горак, Д.Ш. Ковач, И.Д. Туряница, А.Н. Борец, И.И. Яцкович. *Изв. АН СССР. Неорг. матер.*, **6** (2), 385 (1970).
- [4] Н.Р. Валитова, В.А. Алешин, Б.А. Поповкин, А.В. Новоселова. *Изв. АН СССР. Неорг. матер.*, **12** (2), 225 (1976).
- [5] N.T. Dich, P. Lostak, J. Horak. *Czech. J. Phys. B*, **28**, 1297 (1978).
- [6] P. Lostak, J. Horak, A. Vasko, Tat Dich Nguyen. *Phys. Status Solidi A*, **59**, 311 (1980).
- [7] Л.В. Онопко, В.В. Онопко, Д.В. Чепур, Н.И. Довгошей, И.Д. Туряница, Н.Ф. Заячковская. *Изв. АН СССР. Неорг. матер.*, **10** (6), 1137 (1974).
- [8] M. Matyas, J. Horak, B. Klubickova. *Phys. Status Solidi A*, **61**, 419 (1980).
- [9] A.V. Shevelkov, E.V. Dikarev, R.V. Shpanchenko, B.A. Popovkin. *J. Sol. St. Chem.*, **114**, 379 (1995).
- [10] Г.Д. Пуга, А.Н. Борец, Д.В. Чепур. *ФТП*, **8** (6), 1151 (1974).
- [11] J. Horak. *J. Phys. (Paris)*, **31**, 121 (1970).
- [12] Т.Ю. Попик, О.В. Спенник, Р.Р. Пуга, Ю.В. Попик. *J. Optoelectron. and Adv. Mat.*, **2** (2), 171 (2000).
- [13] J. Horak, L. Tichy, P. Lostak. *Phys. Stat. Solidi A*, **63**, 407 (1981).
- [14] J. Horak, P. Lostak, L. Jansa, P. Matousek. *Phys. Status Solidi A*, **89**, 493 (1985).
- [15] А.Н. Борец, Г.Д. Пуга, Д.В. Чепур. *ФТТ*, **15**, 1884 (1973).
- [16] L.V. Onopko, V.V. Onopko, D.V. Chepur, N.I. Devgoshei. *Izv. Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Fizika*, **12**, 149 (1972).
- [17] G. Igel-Mann, H. Stoll, H. Preuss. *Mol. Phys.*, **65**, 1321 (1988).
- [18] P.J. Hay, W.R. Wadt. *J. Chem. Phys.*, **82**, 284 (1985).
- [19] C. Pisani, R. Dovesi, C. Roetti. *HF ab-initio treatment of crystalline system. Le ture notes in Chemistry* (Springer, Berlin, 1988) vol. 48.

- [20] V.R. Saunders, R. Dovesi, C. Roetti, M. Causa, N.M. Harrison, R. Orlando, C.M. Zicovich-Wilson. *CRYSTAL98* (University of Torino, Torino, 1998).

Редактор Т.А. Полянская

Galvanomagnetic, thermoelectric properties and electronic structure monocrystalline BiTeBr and BiTeI

V.A. Kulbachinskii, V.G. Kytin, Z.V. Lavrukhhina, A.N. Kuznetsov, A.V. Shevelkov

Lomonosov Moscow State University,
119991 Moscow, Russia

Abstract Single crystals BiTeI and BiTeBr were synthesized by Bridgmen method. There galvanomagnetic and thermoelectric properties were investigated. Both semiconductors have *n*-type conductivity. Figure of merit for BiTeBr essentially higher than for BiTeI mainly due to higher value of Seebeck coefficient. For both crystals by density functional theory band structure was calculated. Calculations showed that they are semiconductors with not direct energy gap.