

АНОМАЛЬНОЕ УВЕЛИЧЕНИЕ ТЕРМОЭДС В ЛЕГИРОВАННЫХ ГАЛЛИЕМ МОНОКРИСТАЛЛАХ p - $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$

В. А. Кульбачинский, В. Г. Кытин, П. М. Тарасов*

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

Поступила в редакцию 22 июля 2009 г.

Исследовано влияние галлия на температурные зависимости ($5 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$) коэффициента Зеебека α , проводимости σ , коэффициента теплопроводности k и термоэлектрической эффективности Z монокристаллов смешанных полупроводников p - $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_2\text{Te}_3$. Концентрация дырок при легировании галлием уменьшается, т. е. он вызывает донорный эффект. Коэффициент Зеебека увеличивается аномально, т. е. значительно больше, чем должно быть при наблюдаемом уменьшении концентрации дырок. Это ведет к увеличению термоэлектрической эффективности. Наблюдаемые изменения коэффициента Зеебека указывают на заметное изменение плотности состояний в валентной зоне, вызванное легированием галлием.

1. ВВЕДЕНИЕ

Исследование смешанных кристаллов $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$, обладающих высокой термоэлектрической эффективностью $Z = \alpha^2\sigma/k$ (где σ и k — соответственно электро- и теплопроводность, α — коэффициент Зеебека) представляет большой интерес. Одним из способов достижения оптимальных величин параметров является введение различных легирующих примесей. Максимальному значению Z соответствует определенная концентрация носителей заряда, которая может изменяться в результате отклонения от стехиометрии или легирования кристалла.

До настоящего времени исследовалось влияние In и Sn на гальваномагнитные, термоэлектрические свойства и энергетический спектр смешанных кристаллов $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ в связи с необычным поведением этих примесей. Установлено, что введение элемента третьей группы Периодической системы индия в смешанные кристаллы p - $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_2\text{Te}_3$ [1, 2] вызывает уменьшение концентрации дырок, т. е. индий вызывает донорный эффект как в Sb_2Te_3 [3] и в Bi_2Te_3 [4]. Этот факт объясняется качественно [1] и количественно [2] взаимодействием введенного индия с антиструктурными заряженными точечными дефектами (наличие атомов Bi или Sb в позициях Te — соответственно Bi_{Te} или Sb_{Te}), от-

ветственными в $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ за исходную высокую концентрацию дырок. Индий замещает атомы висмута или сурьмы с образованием более полярной связи. Большая полярность связей в смешанных кристаллах $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$, легированных индием, приводит к уменьшению числа антиструктурных дефектов Bi_{Te} или Sb_{Te} , и, следовательно, к подавлению концентрации дырок. Более того, исследования под давлением показали, что индий формирует примесную зону, что проявляется в росте концентрации дырок под давлением [5].

В свете сказанного выше представляет большой интерес исследовать влияние галлия, элемента той же группы, что и индий, на гальваномагнитные и термоэлектрические свойства смешанных монокристаллов $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$. В настоящей работе исследуется влияние легирования элементом III группы Периодической системы галлием на термоэлектрические свойства монокристаллов p - $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_2\text{Te}_3$ в температурном интервале 5 К–300 К. Для получения концентрации дырок и их энергии Ферми использован эффект Шубникова–де Гааза при $T = 4.2 \text{ K}$ в магнитных полях до 30 Тл.

2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

В данной работе исследовались монокристаллические образцы $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_2\text{Te}_3$ p -типа как нелегированные, так и легированные галлием, выращен-

*E-mail: kulb@mig.phys.msu.ru

ные методом Бриджмена. Образцы для измерений с характерными размерами $1 \times 1 \times 5 \text{ мм}^3$ (с наибольшим размером вдоль оси c_2) после скалывания по плоскостям спайности, перпендикулярным оси c_3 кристалла, вырезались на электроэрозионном станке. Электрические контакты припаивались сплавом BiSb. При измерениях эффекта Холла ток протекал вдоль бинарной оси c_2 , магнитное поле было направлено вдоль оси c_3 . При измерениях термоэдс и теплопроводности градиент температуры и тепловой поток были направлены вдоль оси c_2 . Измерения проводились в вакууме (остаточное давление менее 10^{-5} мм рт. ст.) по четырехконтактной схеме. Градиент температуры создавался миниатюрным резистивным нагревателем и определялся по разности температур между двумя точками на образце, расположенными на расстоянии 2.5 мм друг от друга. Разность температур определялась по падению напряжения на дифференциальной термопаре. Градиент температуры вдоль образца считался постоянным. В тех же точках образца измерялась и разность потенциалов, необходимая для расчета коэффициента Зеебека. Калибровка с помощью кристаллов Bi_2Te_3 с известным коэффициентом Зеебека показала, что экспериментально максимальная ошибка составляла 5%. Поток тепла для измерения теплопроводности определялся по эталону известной теплопроводности, соединенному последовательно с образцом в процессе измерений. Градиент температуры в эталоне определялся с помощью дифференциальной термопары, как и на образце. В таблице приведены некоторые параметры для образцов смешанных кристаллов $p\text{-(Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3\{\text{Ga}\}$. Как видно в таблице, коэффициент Холла растет, т. е. холловская концентрация дырок уменьшается при легировании галлием.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Температурные зависимости сопротивления

При понижении температуры удельное сопротивление уменьшается и при низких температурах достигает насыщения для всех образцов (рис. 1). В температурном интервале 77 К–300 К удельное сопротивление зависит от температуры как $\rho \propto T^m$, где $m \approx 2$. Величина $m = 1.5$ соответствует при некоторых предположениях рассеянию на акустических фононах. Отклонение измеренной величины m от 1.5 может быть связано с температурной зависи-

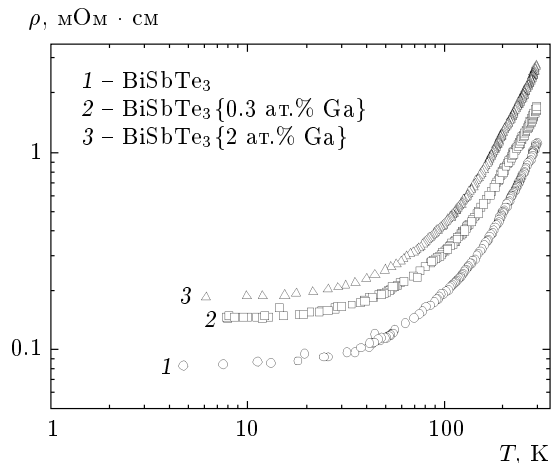


Рис. 1. Температурные зависимости сопротивления $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_2\text{Te}_3\{\text{Ga}\}$ в логарифмическом масштабе

мостью эффективной массы. Отметим, что легирование галлием не изменяет наклон зависимостей сопротивления от температуры. Увеличение содержания галлия в смешанных кристаллах BiSbTe_3 приводит к увеличению сопротивления при всех температурах (см. рис. 1) и коэффициента Холла (см. таблицу). Для определения концентрации легких дырок и энергии Ферми в работе использовался эффект Шубникова–де Гааза. В таблице приведены рассчитанные по частотам эффекта Шубникова–де Гааза значения энергий Ферми. Методика расчета энергии Ферми и концентрации дырок приведена в работах [6, 7]. Легирование галлием уменьшает основную частоту осцилляций и, следовательно, уменьшает концентрацию дырок в образцах, т. е. галлий действует как донор, хотя и является элементом III группы Периодической системы. Энергия Ферми также уменьшается с увеличением содержания галлия в $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_2\text{Te}_3$.

При введении галлия в решетку Bi_2Te_3 галлий может быть донором, если он 1) замещает атомы висмута в узлах решетки или 2) занимает междоузельные позиции, где он ионизован [8]. В первом случае подавление концентрации дырок происходит по тому же сценарию, как и при легировании индием теллуридов висмута, сурьмы или смешанных кристаллов $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ [1–5]. При росте кристалла из стехиометрического состава появляется избыток висмута. Это было установлено впервые в работе [9]. В объеме кристалла образуется недостаток атомов теллура в узлах решетки относительно стехиометрической концентрации, и этот недостаток и зани-

Таблица. Удельные сопротивления ρ^{300} , постоянная Холла R^{300} , подвижности μ^{300} и энергии Ферми E_F для монокристаллов p -($\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$) $_2\text{Te}_3$

№	Состав	ρ^{300} К, мОм·см	R^{300} К, см ³ /Кл	μ^{300} К, см ² /В·с	E_F , мэВ
1	($\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$) $_2\text{Te}_3$	1.13	0.19	1680	38.5
2	($\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$) $_2\text{Te}_3\{0.3 \text{ ат. \% Ga}\}$	1.73	0.24	1390	37.3
3	($\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$) $_2\text{Te}_3\{2 \text{ ат. \% Ga}\}$	2.74	0.25	910	34.7

мают атомы висмута. Для таких образцов с избытком висмута или сурьмы установлено, что они занимают позиции теллура, т. е. образует антиструктурные дефекты [10]. Именно слабая полярность связей Sb–Te или Bi–Te приводит к наличию большого числа отрицательно заряженных антиструктурных дефектов решетки типа Bi_{Te} или Sb_{Te} , поэтому образцы имеют большую концентрацию дырок. Замечая, например, висмут, галлий не имеет достаточно числа электронов на p -орбиталях, чтобы сформировать σ -связь как у Bi и Te. Оставаясь нейтральным, дефект замещения Ga_{Bi} (галлий на месте висмута) сам по себе не ведет к изменению концентрации дырок, но более низкая электроотрицательность галлия (1.81) по сравнению с висмутом (2.02) приводит к большей полярности связи между таким точечным дефектом и соседними атомами теллура. Поэтому формирование антиструктурных дефектов Bi_{Te} затруднено. Второй случай (междоузельное положение галлия) весьма вероятен, так как ионный радиус галлия намного меньше, чем у висмута. В этом случае при ионизации таких атомов концентрация дырок уменьшается [8].

3.2. Термоэлектрические свойства

Измерения термоэдс и теплопроводности монокристаллов ($\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$) $_2\text{Te}_3(\text{Ga})$ проводились в интервале температур 5 К–300 К. Температурный градиент был направлен вдоль оси c_2 . На рис. 2 приведены зависимости термоэдс α образцов, а на рис. 3 — теплопроводности k от температуры. Легирование галлием увеличивает коэффициент Зеебека α незначительно при легировании 0.3 ат. % галлия и почти в 2 раза при легировании 2 ат. % галлия. Теплопроводность k смешанных кристаллов ($\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$) $_2\text{Te}_3\{\text{Ga}\}$ изменяется незначительно, электрическое сопротивление растет (см. рис. 1). Все это приводит к тому, что значение безразмерной термоэлектрической эф-

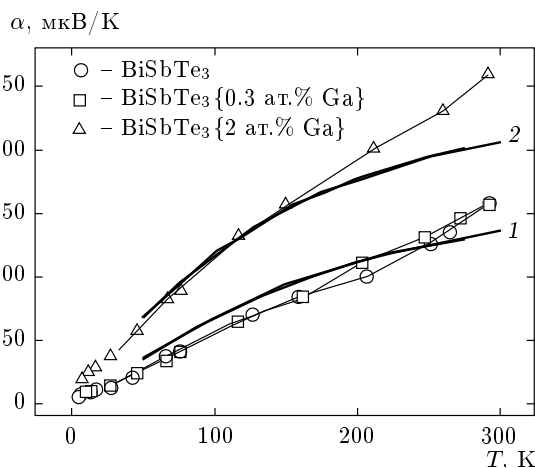


Рис. 2. Зависимость коэффициента Зеебека α от температуры. Точки — данные эксперимента, сплошные линии — расчет для рассеяния на акустических (1) и оптических (2) фононах для кристалла ($\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$) $_2\text{Te}_3$ (2 ат. % Ga)

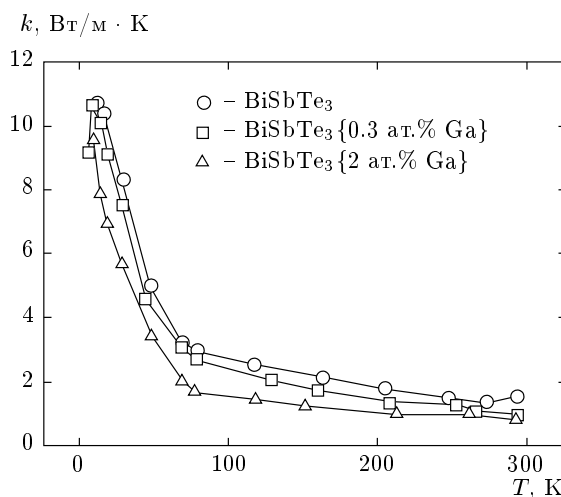


Рис. 3. Зависимость теплопроводности k от температуры

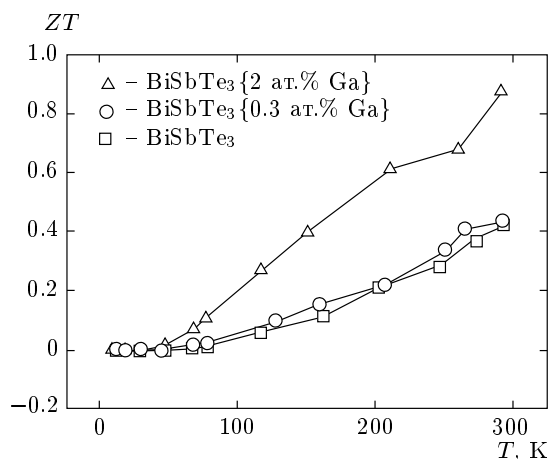


Рис. 4. Зависимость безразмерной термоэлектрической эффективности ZT от температуры

фektivности ZT существенно увеличивается при легировании галлием (рис. 4).

В простой модели при квадратичном законе дисперсии и изотропном времени релаксации [11]

$$\tau = \tau_0 E^r, \tag{1}$$

дифференциальная термоэдс α при произвольном вырождении имеет вид

$$\alpha(T) = \frac{k_B}{e} \left(\frac{(2r + 5)F_{r+3/2}(\eta)}{(2r + 3)F_{r+1/2}(\eta)} - \eta \right). \tag{2}$$

Здесь k_B — постоянная Больцмана, e — заряд электрона, $\eta = E_F/k_B T$, E_F — энергия Ферми, r — параметр рассеяния ($r = -1/2$ для рассеяния на акустических фононах, $r = 1/2$ для рассеяния на полярных оптических фононах, $r = 3/2$ для рассеяния на ионизированных примесях), интеграл Ферми

$$F_s(\eta) = \int_0^\infty \left[\frac{x^s}{e^{x-\eta} + 1} \right] dx. \tag{3}$$

Формула (2) упрощается при сильном вырождении или в случае собственной проводимости. Однако для исследованных образцов с энергиями Ферми 34–38 мэВ (см. таблицу) при комнатной температуре дырки находятся в промежуточном вырождении и для вычислений необходимо использовать непосредственно формулу (2).

Результаты расчетов приведены на рис. 2 для образца с максимальным содержанием галлия для двух разных механизмов рассеяния — для рассеяния на акустических фононах и на оптических. При комнатных температурах это наиболее вероятные механизмы рассеяния, что следует из температурных

зависимостей сопротивления (см. рис. 1): с уменьшением температуры сопротивление понижается по степенному закону, характерному для рассеяния на фононах. Из сравнения экспериментальной и теоретических зависимостей видно, что при комнатной температуре термоэдс, рассчитанная для рассеяния как на акустических фононах, так и на оптических, значительно меньше экспериментально наблюдаемой. Кроме того, как следует из эффекта Шубникова–де Гааза, уменьшение энергии Ферми при легировании $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_2\text{Te}_3$ 2 ат. % галлия составляет менее 14 %, концентрация дырок уменьшается незначительно, а соответствующее увеличение термоэдс при комнатной температуре составляет около 70 %, т. е. аномально большое. Аномально большое увеличение термоэдс приводит к существенному росту термоэлектрической эффективности (см. рис. 4) в области комнатных температур.

Согласно Мотту [12] термоэдс α может быть записана в виде

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B}{e} k_B T \left\{ \frac{d \ln \sigma(E)}{dE} \right\}_{E=E_F} = \\ &= \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B}{e} k_B T \left\{ \frac{1}{n} \frac{dn(E)}{dE} + \frac{1}{\mu} \frac{d\mu(E)}{dE} \right\}_{E=E_F}. \end{aligned} \tag{4}$$

Выражение (4) хотя и получено для случая сильного вырождения, качественно правильно отражает зависимость коэффициента Зеебека от энергетической зависимости электропроводности и при промежуточной степени вырождения. Из выражения (4) видно, что возрастание термоэдс при легировании галлием можно объяснить либо увеличением подвижности μ от энергии, либо увеличением зависимости концентрации носителей заряда $n(E)$ от энергии E по сравнению с обычной зависимостью при квадратичном законе дисперсии. Это реализуется, если введенная примесь образует резонансные состояния и локально увеличивает плотность состояний около уровня Ферми. Это может быть вызвано образованием примесной зоны с локализованными состояниями с большой эффективной массой при легировании галлием. Такое предположение согласуется также со значительным (более чем в два раза) увеличением сопротивления при легировании $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_2\text{Te}_3$ 2 ат. % галлия. Из температурной зависимости сопротивления видно, что рассеяние на фононах доминирует при комнатной температуре как в легированных 2 ат. % галлия, так и в нелегированных кристаллах $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_2\text{Te}_3$. В этом случае, при неизменной зонной структуре, относительное увеличение сопротивления при легиро-

вании галлием должно быть сопоставимо с относительным уменьшением концентрации дырок. Наблюдаемый большой рост сопротивления может быть объяснен перераспределением дырок в образовавшуюся примесную зону с большей эффективной массой.

Наиболее ярко резонансная примесная зона проявляется в теллуридах висмута, легированных оловом. Примесная зона увеличивает плотность состояний вблизи уровня Ферми и термоэдс, что приводит к росту термоэлектрической эффективности [13]. Увеличение термоэдс в связи с увеличением плотности состояний из-за образования примесных резонансных состояний наблюдалось недавно в PbTe , легированном галлием [14].

В $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_2\text{Te}_3\{\text{Ga}\}$ это не удивительно, поскольку для индия — элемента той же группы, образование примесных состояний в Bi_2Te_3 доказано экспериментально [4, 5].

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, исследование влияния легирования галлием на термоэлектрические свойства монокристаллов $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_2\text{Te}_3$ показало аномальный рост термоэдс при комнатной температуре и увеличение безразмерной термоэлектрической эффективности до 0.88. Для объяснения полученных результатов сделано предположение об образовании зоны примесных состояний в $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_2\text{Te}_3$ при легировании галлием.

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Lostak, J. Navratil, J. Sramkova, and J. Horak, *Phys. Stat. Sol. (a)* **135**, 519 (1993).
2. P. Lostak, S. Karamazov, and J. Horak, *Phys. Stat. Sol. (a)* **143**, 271 (1994).
3. V. A. Kulbachinskii, Z. M. Dashevskii, M. Inoue, M. Sasaki, H. Negishi, W. X. Gao, P. Lostak, J. Horak, and A. de Visser, *Phys. Rev. B* **52**, 10915 (1995).
4. С. А. Азоу, В. А. Кульбачинский, Г. А. Миронова, С. Я. Скипидаров, *ФТП* **24**, 283 (1990).
5. N. B. Brandt and V. A. Kulbachinskii, *Semicond. Sci. Technol.* **7**, 907 (1992).
6. V. A. Kulbachinskii, N. Miura, H. Nakagawa, C. Draschar, and P. Lostak, *J. Phys. C* **11**, 5273 (1999).
7. V. A. Kulbachinskii, A. Yu. Kaminskii, R. A. Lunin, K. Kindo, Y. Narumi, K. Suga, S. Kawasaki, M. Sasaki, N. Miyajima, P. Lostak, and P. Hajek, *Semicond. Sci. Technol.* **17**, 1133 (2002).
8. J. Navratil, P. Lostak, and J. Horak, *Crystal Res. Technol.* **26**, 675 (1991).
9. C. Satterwaite and R. Ure, *Phys. Rev.* **108**, 1164 (1957).
10. G. R. Miller and Che-Yu-Li, *J. Phys. Chem. Sol.* **26**, 173 (1965).
11. А. И. Ансельм, *Введение в теорию полупроводников*, Москва, Наука (1978).
12. M. Cutler and N. E. Mott, *Phys. Rev.* **181**, 1336 (1969).
13. V. A. Kulbachinskii, H. Negishi, M. Sasaki, Y. Gimán, M. Inoue, P. Lostak, and J. Horak, *Phys. Stat. Sol. (b)* **199**, 505 (1997).
14. J. P. Heremans, V. Jovovic, E. S. Toberer, A. Saramat, K. Kurosaki, A. Charoenphakdee, S. Yamanaka, and G. J. Snyder, *Science* **321**, 554 (2008).