

НАНОМАТЕРИАЛЫ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО И КОНСТРУКЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ

УДК 538.93

ЗАРЯДОВОЕ СОСТОЯНИЕ МЕДИ В ТЕРМОЭЛЕКТРИКЕ $Sb_{2-x}Cu_xTe_3$

© 2021 г. В. А. Кульбачинский^{1,2,3,*}, В. Г. Кытин¹, Е. А. Константинова¹¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия² Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия³ Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 25.11.2020 г.

После доработки 25.11.2020 г.

Принята к публикации 14.12.2020 г.

Представлены результаты исследования электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и термоэлектрических свойств в интервале температур $77 < T < 350$ К монокристаллических образцов $Sb_{2-x}Cu_xTe_3$ ($x = 0, 0.01, 0.07, 0.10$), синтезированных методом Бриджмена. Измерения ЭПР показывают, что атомы меди в исследованных образцах скорее всего находятся в бесспиновом состоянии Cu^{+1} . Концентрация дырок, проводимость сильно возрастают, а коэффициент Зеебека незначительно уменьшается при легировании Sb_2Te_3 медью. Теплопроводность образцов, легированных Cu, несколько выше, чем у исходного Sb_2Te_3 . В результате термоэлектрическая эффективность ZT возрастает с увеличением содержания Cu при $T > 300$ К.

DOI: 10.1134/S1992722321030110

ВВЕДЕНИЕ

Термоэлектрические материалы Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 являются объектом фундаментальных исследований для лучшего понимания их термоэлектрических свойств и их связи со структурой, точечными дефектами, легированием [1]. Стимулом для таких исследований является применение этих материалов в термоэлектрических устройствах при комнатных температурах. Sb_2Te_3 — известный термоэлектрический материал [1], а также известный топологический изолятор [2, 3]. Однако эффективность термоэлектрического материала ограничена его низким значением термоэлектрической эффективности $ZT = \sigma S^2 T / \kappa$, где σ — проводимость, S — коэффициент Зеебека, κ — теплопроводность. Эффективный метод тонкой подгонки транспортных свойств, а именно σ , S и κ , заключается в легировании Sb_2Te_3 [4–6]. Sb_2Te_3 — слоистый кристалл, имеющий ромбоэдрическую структуру и пр. гр. $R\bar{3}m - D_{3d}^5$ с осями симметрии второго C_2 и третьего C_3 порядка. Кристаллическая решетка образована периодически упорядоченными слоями, лежащими в плоскости, перпендикулярной оси C_3 . Каждый слой состоит из пяти атомных плоскостей (квинтетов), образующих последовательность $Te1-Sb-Te2-Sb-Te1$. Здесь $Te1$ и $Te2$ — атомы Te в различных положениях. В каждом отдельном слое атомы похожи и образуют плоскую гексагональную решетку. Ато-

мы каждого последующего слоя расположены над центрами треугольников, образованных атомами предыдущего слоя, т.е. атомы $Te1$ и Sb занимают октаэдрические позиции в структуре тетрадимита. Химическая связь внутри квинтетов является ковалентно-ионной. Между квинтетами существуют сравнительно большое расстояние и слабая связь, создаваемая силами Ван-дер-Ваальса. Это отвечает за анизотропию проводимости, термоэдс и другие свойства монокристаллов. Кристаллы Sb_2Te_3 имеют высокую концентрацию дырок из-за наличия большого количества заряженных точечных дефектов. Монокристаллы Sb_2Te_3 имеют различные типы дефектов: вакансии Sb и Te , атомы в междоузлиях, антиструктурные Sb_{Te} (атом Sb в положении Te) дефекты Te_{Sb} (атом Te в положении Sb), примесные антиструктурные дефекты, примесные атомы в междоузельных позициях и т.д. Поскольку антиструктурные дефекты заряжены отрицательно, Sb_2Te_3 , выращенный в стехиометрических условиях, всегда обладает проводимостью p -типа и имеет высокую концентрацию дырок. Слабая полярность связей $Sb-Te$ способствует образованию антиструктурных дефектов. Изменение полярности связей, вызванное легированием или смещением стехиометрии, приводит к изменению концентрации антиструктурных дефектов. Если предположить, что заряд антиструктурных дефектов компенсируется дырками, любое изменение концентрации анти-

структурных дефектов будет соответствовать изменению концентрации дырок. Легирование Sb_2Te_3 оказывает сильное влияние на концентрацию точечных дефектов и, следовательно, концентрацию носителей заряда. Поэтому легирование элементами определенных групп периодической Таблицы элементов им. Д.И. Менделеева может иметь донорный или акцепторный эффект не в зависимости от номера группы, а в результате влияния легирующего элемента на полярность связи. В качестве примера можно привести элемент III группы индий, обладающий донорным эффектом в Sb_2Te_3 [7].

Цель настоящей работы – исследовать влияние легирования Cu на электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) и термоэлектрические свойства монокристаллов $p-Sb_{2-x}Cu_xTe_3$ в интервале температур 77–350 К.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Исследованы монокристаллические образцы p -типа теллурида сурьмы (Sb_2Te_3), легированные медью, выращенные методом Бриджмена из поликристаллических материалов. Сначала синтезировали поликристаллические образцы из 99.999% чистых элементов в стехиометрическом соотношении в кварцевой ампуле. В стехиометрический поликристалл для легирования добавляли медь, чтобы впоследствии образцы имели состав $Sb_{2-x}Cu_xTe_3$ ($x = 0, 0.01, 0.07, 0.10$). После приготовления поликристалла необходимого состава выращивали монокристаллы. Выращенные монокристаллы освобождали из кварцевой ампулы и кололи в жидком азоте перпендикулярно оси C_3 , которая после выращивания всегда была перпендикулярна продольной оси слитка. Образцы для измерений в форме параллелепипеда со средним размером $1 \times 1 \times 5$ мм³ с длинной осью, направленной вдоль оси C_2 , вырезали с помощью электроэрозионного метода. Токвые и потенциальные выводы к образцу делали из медной проволоки диаметром 30 мкм, в качестве припоя использовали сплав $Bi + 4\% Sb$. Исследовали монокристаллические образцы $p-Sb_2Te_3$, легированного медью. Измерения ЭПР проводили для получения информации о зарядовом состоянии атомов Cu в $Sb_{2-x}Cu_xTe_3$. Как правило, медь может находиться в состоянии Cu^{+1} или Cu^{+2} в химических соединениях. Ионы Cu^{+1} имеют нулевой спин, в то время как ионы Cu^{+2} имеют спин 1/2 и соответствующий магнитный момент. Для измерений ЭПР были подготовлены образцы площадью ~4 мм² и толщиной ~0.1 мкм. Измерения ЭПР проводили с использованием спектрометра Bruker E500 X-диапазона. Микроволновая частота была близка к 9 ГГц. При такой частоте глубина скин-слоя близка к 2 мкм для кристаллов с

2 ат. % Cu, что превышает толщину чешуек, приготовленных для измерения ЭПР. Для получения спектров ЭПР пять образцов с различным содержанием меди с описанными выше размерами были помещены в резонатор спектрометра. Не для всех исследованных образцов был обнаружен сигнал. Общий объем, который может вносить вклад в сигнал ЭПР, близок к 0.07 мм³ для образца с содержанием 10% Cu при условии, что микроволновое излучение проникает в каждый образец с обеих сторон. Для образца с 2 ат. % Cu в этом объеме содержится около 1.7×10^{18} ионов меди. Чувствительность используемого спектрометра ЭПР составляет 10^{11} спин/Гс. Это означает, что либо доля ионов Cu^{+2} очень мала, либо релаксация спина ионов Cu^{+2} происходит нереально быстро. Даже если ширина линии ЭПР составляет 1000 Гс, доля ионов Cu^{+2} составляет менее 0.01%. Таким образом, атомы меди в исследованных образцах $Sb_{2-x}Cu_xTe_3$ ($x = 0, 0.01, 0.07, 0.10$) наиболее вероятно находятся в бесспиновом состоянии Cu^{+1} .

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Эффект Шубникова–де Гааза. Зонная структура кристаллов Sb_2Te_3 имеет две зоны проводимости (1 – нижняя зона проводимости (LCB), 2 – верхняя зона проводимости (UCB)) и две валентные зоны (3 – зона легких дырок (LHV), 4 – зона тяжелых дырок (NHV)). Особенность кристалла в том, что точки экстремумов зоны находятся внутри первой зоны Бриллюэна. Наличие зоны тяжелых дырок следует как из расчетов, так и из экспериментальных данных [7, 8]. Более того, потолок зоны легких дырок расположен над потолком зоны тяжелых дырок примерно на 0.03 эВ [9]. Кроме того, поверхностные состояния дают конус Дирака в спектре [10]. Обе валентные зоны в Sb_2Te_3 имеют шесть эллипсоидов поверхности Ферми, которые центрированы в плоскости симметрии. Во всех образцах наблюдался эффект Шубникова–де Гааза, позволивший рассчитать энергию Ферми E_F дырок, концентрацию легких дырок P_{sdh} и квантовую подвижность μ_q дырок в зависимости от величины x в $Sb_{2-x}Cu_xTe_3$ [11, 12]. Величины для исследованных в данной работе образцов приведены в табл. 1.

Как хорошо видно из таблицы, медь оказывает сильное акцепторное действие, концентрация дырок заметно увеличивается при легировании медью Sb_2Te_3 .

Температурные зависимости сопротивления исследуемых образцов $Sb_{2-x}Cu_xTe_3$ приведены на рис. 1а. Для всех образцов сопротивление R уменьшается с понижением температуры и насы-

щается при низких температурах. В интервале 100–300 К зависимость $R(T)$ подчиняется степенному закону с показателем степени $m = 1.2$ для образца Sb_2Te_3 . Отклонение от $m = 1.5$, характерного для рассеяния на фонах, скорее всего связано с вкладом рассеяния на ионизированных примесях. Показатель степени практически не изменяется при легировании Cu до максимальных изученных концентраций. Отметим, что для других примесей ситуация иная. В качестве примера приведем температурные зависимости сопротивления для монокристаллов $\text{Sb}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Te}_3$ [13]. С увеличением содержания олова показатель степени сильно уменьшается и при $x = 0.0075$ равен $m = 0.6$ [13], что соответствует увеличению вклада рассеяния на примесях (рис. 1б).

Термоэлектрические свойства. В работе исследованы монокристаллы $\text{Sb}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Te}_3$ ($x = 0, 0.01, 0.07, 0.10$). На рис. 2а приведены температурные зависимости коэффициента Зеебека S для монокристаллов образцов $\text{Sb}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Te}_3$. Коэффициент Зеебека S положительный, поскольку кристаллы имеют проводимость p -типа. Видно, что с понижением температуры значение S уменьшается. Наибольшее значение S наблюдается выше комнатной температуры. С увеличением легирования медью коэффициент Зеебека уменьшается во всем интервале температур. График температурной зависимости теплопроводности κ (рис. 2б) показывает, что при легировании Cu теплопроводность κ вблизи комнатной температуры практически не изменяется в $\text{Sb}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Te}_3$ вплоть до $x = 0.07$. При снижении температуры ниже 150 К значение κ становится меньше, чем в нелегированном образце. Такое поведение объясняется тем, что рассеяние фононов на примесях, с одной стороны, играет важную роль в легированном медью образце при низких температурах, что снижает теплопроводность решетки. С другой стороны, концентрация носителей заряда увеличивается, что вносит больший вклад в электронную

Таблица 1. Частота осцилляций Шубникова–де Гааза F , энергия Ферми E_F , концентрация легких дырок P_{SdH} и квантовая подвижность μ_q для $\text{Sb}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Te}_3$ [11, 12]

Состав	F , Тл	E_F , мэВ	P_{SdH} , 10^{19}см^{-3}	μ_q , $\text{см}^2/\text{В с}$
Sb_2Te_3	54.6	103.4	3.39	1100
$\text{Sb}_{1.99}\text{Cu}_{0.01}\text{Te}_3$	73.6	139.4	5.31	890
$\text{Sb}_{1.97}\text{Cu}_{0.03}\text{Te}_3$	78.3	148.3	5.83	1050
$\text{Sb}_{1.95}\text{Cu}_{0.05}\text{Te}_3$	79.0	149.6	5.90	860
$\text{Sb}_{1.93}\text{Cu}_{0.07}\text{Te}_3$	84.0	159.1	6.47	1000
$\text{Sb}_{1.90}\text{Cu}_{0.10}\text{Te}_3$	134.3	254.4	13.09	630

теплопроводность. Эти два процесса приводят к такой зависимости $\kappa(T)$: с увеличением легирования до $x = 0.10$ концентрация носителей заряда становится большой, и электронная часть играет существенную роль в теплопроводности, что приводит к увеличению значения κ в образце с $x = 0.10$. На рис. 3а приведены температурные зависимости электропроводности σ в образцах монокристалла $\text{Sb}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Te}_3$. При измерениях учитывали эффект Пельтье, возникающий в термоэлектрических материалах при прохождении тока и изменении кажущегося сопротивления. Графики показывают, что, во-первых, проводимость сильно возрастает при легировании и, во-вторых, с понижением температуры проводимость увеличивается во всех образцах. Металлический тип зависимости $\sigma(T)$ связан с высокой концентрацией дырок и вырождением энергетического спектра. Как видно из рис. 1а, построенного в логарифмическом масштабе, преобладает рассеяние на фонах. На рис. 3б приведена температурная зависимость безразмерной термоэлектрической эффективности ZT , рассчитанной по данным трех предыдущих графиков. Значения ZT увеличиваются с температурой, достигая ~ 0.22 при $T = 325$ К в чистом Sb_2Te_3 . Легирование медью приводит к

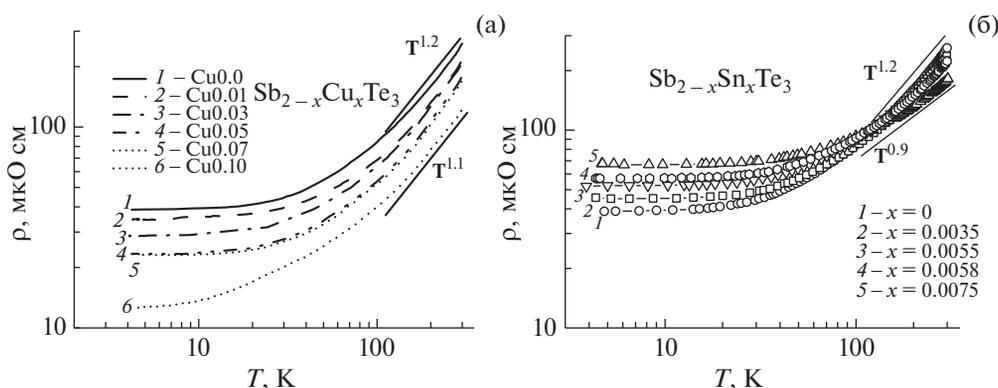


Рис. 1. Температурные зависимости сопротивления для монокристаллов $\text{Sb}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Te}_3$ (а) и $\text{Sb}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Te}_3$ [13] (б).

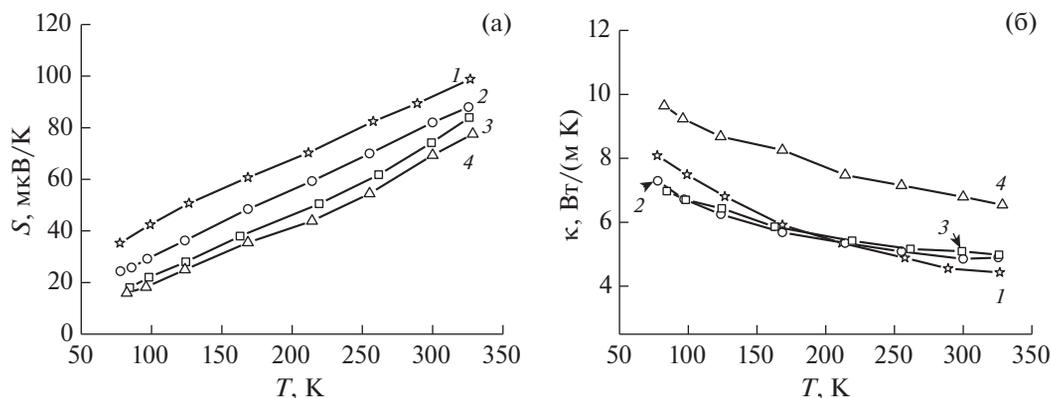


Рис. 2. Температурные зависимости термоэдс S (а) и теплопроводности κ (б) для монокристаллов $Sb_{2-x}Cu_xTe_3$ с различными x (1 – 0, 2 – 0.01, 3 – 0.07, 4 – 0.10).

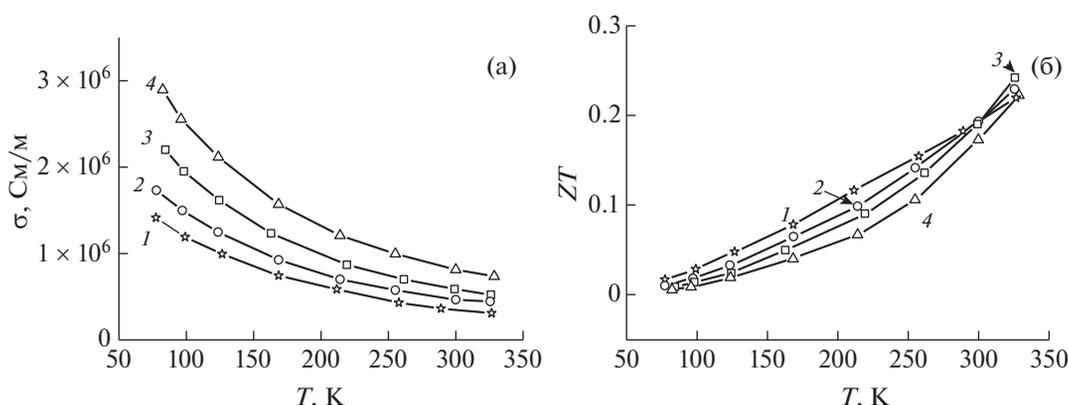


Рис. 3. Температурные зависимости проводимости σ (а) и безразмерной термоэлектрической эффективности ZT (б) для монокристаллов $Sb_{2-x}Cu_xTe_3$ с различными x : 1 – 0, 2 – 0.01, 3 – 0.07, 4 – 0.10.

увеличению ZT при температуре 330 К до 0.24 при $x = 0.07$. Если вспомнить, что $ZT = S^2\sigma T/\kappa$, становится ясно, что причина увеличения термоэлектрической эффективности заключается в сильном увеличении проводимости σ (рис. 2б) с небольшим уменьшением термоэдс S (рис. 2а) и относительно незначительным увеличением теплопроводности κ (рис. 2б) при $x < 0.07$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, замена сурьмы на медь оказывает акцепторный эффект в теллуриде сурьмы. По данным ЭПР атомы меди в исследованных образцах скорее всего находятся в бесспиновом состоянии Cu^{+1} . Легирование Sb_2Te_3 медью практически не изменило механизм рассеяния носителей, близкий к рассеянию на фононах при $T > 100$ К. То есть ионы Cu не сильно увеличивают рассеяние по сравнению с другими примесями, например оловом. Электропроводность сильно возрастает при легировании Cu , термоэдс немно-

го уменьшается, теплопроводность увеличивается только при максимальном содержании Cu . Это приводит к росту термоэлектрической эффективности при легировании при $T > 300$ К.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Scherrer H., Scherrer S. // Macro to Nano Handbook / Ed. Rowe D.M. London; New York: CRC Press, Taylor and Francis Group, 2006.
2. Wang G., Zhu X., Wen J. et al // Nano Res. 2010. V. 3. P. 874. <https://doi.org/10.1007/s12274-010-0060-2>
3. Jiang Y., Wang Y., Chen M. et al. // Phys. Rev. Lett. 2012. V. 108. P. 016401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.016401>
4. Snyder G.J., Toberer E.S. // Nature Mater. 2008. V. 7. P. 105. <https://doi.org/10.1038/nmat2090>
5. Kulbachinskii V.A., Kudryashov A.A., Kytin V.G. // Semiconductors. 2015. V. 49. P. 767. <https://doi.org/10.1063/1.4983693>

6. *Tarasov P.M., Kulbachinski V.A., Kytin V.G.* // JETP. 2007. V. 105. P. 21.
<https://doi.org/10.1134/S1063776107070060>
7. *Kulbachinskii V.A., Dashevskii Z.M., Inoue M. et al.* // Phys. Rev. B. 1995. V. 52. P. 10915.
<https://doi.org/10.1134/S1063776107070060>
8. *Thonhauser T., Scheidemantel T.J., Sofo J.O. et al.* // Phys. Rev. B. 2003. V. 68. P. 085201.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.68.085201>
9. *Kulbachinskii V.A., Miura N., Nakagawa H. et al.* // J. Phys.: Condens. Matter. 1999. V. 11. P. 5273.
<http://iopscience.iop.org/0953-8984/11/27/304>
10. *Qi X.-L., Zhang S.-C.* // Rev. Mod. Phys. 2011. V. 83. P. 1057.
<https://doi.org/10.1103/RevModPhys.83.1057>
11. *Кульбачинский В.А., Зиновьев Д.А., Маслов Н.В., Кытин В.Г.* // ЖЭТФ. 2019. Т. 155. № 6. С. 1091.
<https://doi.org/10.1134/S0044451019060130>
12. *Исмаилов Ж.Т., Кульбачинский В.А.* // Bulletin of the Karaganda University. "Physics" series. 2020. № 1 (97). С. 26.
<https://doi.org/10.31489/2020Ph1/26-34>
13. *Kulbachinskii V.A., Kaminsky A.Yu., Kindo K. et al.* // Phys. Status solidi. B. 2002. V. 229. P. 1467.
[https://doi.org/10.1002/1521-3951\(200202\)229:3<1467::AID-PSSB1467>3.0.CO;2-T](https://doi.org/10.1002/1521-3951(200202)229:3<1467::AID-PSSB1467>3.0.CO;2-T)