

---

**НАНОМАТЕРИАЛЫ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО  
И КОНСТРУКЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ**


---

УДК 537.9, 53.043

**МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНАЯ  
ТУННЕЛЬНАЯ ПРОВОДИМОСТЬ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ  
ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ (Bi, Sb, Sn, Ge)<sub>2</sub>(Te, Se)<sub>3</sub>**
© 2021 г. Л. Н. Лукьянова<sup>1,\*</sup>, И. В. Макаренко<sup>1</sup>, О. А. Усов<sup>1</sup><sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

\*E-mail: lidia.lukyanova@mail.ioffe.ru

Поступила в редакцию 25.11.2020 г.

После доработки 11.12.2020 г.

Принята к публикации 21.12.2020 г.

Проведено исследование морфологии межслоевой поверхности и спектров дифференциальной туннельной проводимости в твердых растворах (Bi, Sb, Sn, Ge)<sub>2</sub>(Te, Se)<sub>3</sub> методами сканирующей туннельной микроскопии и сканирующей туннельной спектроскопии. Систематизированы поверхностные дефекты, связанные с искажениями поверхностных электронных состояний в результате замещения атомов и с образованием собственных дефектов, формирующихся в процессе роста твердых растворов. Определено положение точки Дирака и ее флуктуации относительно среднего значения, обнаружены уровни примесных поверхностных дефектов и рассчитана их энергия в зависимости от состава твердого раствора, величины коэффициента Зеебека и параметра мощности. Рассчитана поверхностная концентрация фермионов Дирака и установлены составы, в которых возрастает вклад поверхностных состояний за счет роста концентрации фермионов и вследствие увеличения скорости Ферми и подвижности фермионов в поверхностном слое.

DOI: 10.1134/S1992722321030134

**ВВЕДЕНИЕ**

Твердые растворы (ТР) на основе теллурида висмута являются высокоэффективными термоэлектрическими материалами [1, 2], кроме того, эти термоэлектрики относятся к трехмерным топологическим изоляторам с аномальными свойствами топологических поверхностных состояний фермионов Дирака [3, 4]. Для рассматриваемых сильных топологических изоляторов характерны линейная дисперсия и сильная связь между спином и импульсом, препятствующие обратному рассеянию фермионов на немагнитных примесях и дефектах [5].

Перспективность топологических явлений для практического применения в термоэлектричестве была показана в [5–7], что стимулирует изучение аномальных свойств топологических поверхностных состояний фермионов Дирака в термоэлектриках. По оценкам в рамках теории теплового квантового поля в топологических материалах на основе Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> в [8] было получено аномальное увеличение коэффициента Зеебека, связанное с локальным теплообменом вдоль градиента температуры при появлении электронно-дырочных пар Швингера на горячей стороне термоэлектрика. Расчетная величина термоэлектрической эффективности составляла  $ZT = 2.7$ , что

коррелирует с экспериментальными результатами [9] для сверхрешеток *p*-типа Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>.

В [6, 7] рост коэффициента Зеебека и эффективности объясняли усилением энергетической зависимости спектрального распределения длин свободного пробега фононов и электронов, что связано с сильным спин-орбитальным взаимодействием и линейной дисперсией электронов в топологических изоляторах. Повышение эффективности за счет увеличения подвижности, обусловленное эффектом сверхтекучести топологического экситонного конденсата в топологических материалах на основе Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> и Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, было теоретически предсказано в [10] и экспериментально получено в [11] в (Bi, Sb)<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. Максимальное увеличение параметра мощности в 2.5–3 раза за счет роста подвижности в субмикронных слоях ТР на основе Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> при высоких давлениях 3–4 ГПа наблюдалось в области изоструктурных топологических фазовых переходов [12].

Настоящая работа посвящена исследованию топологических поверхностных состояний фермионов Дирака методами сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) и сканирующей туннельной спектроскопии (СТС) в анизотропных слоистых твердых растворах *p*-типа (Bi, Sb, Sn, Ge)<sub>2</sub>(Te, Se)<sub>3</sub> при различных величинах коэффи-

**Таблица 1.** Коэффициент Зеебека и параметр мощности термоэлектриков *p*-типа

Образец	Состав	Коэффициент Зеебека <i>S</i> , мкВ К <sup>-1</sup>	Параметр мощности <i>S</i> <sup>2</sup> $\sigma \times 10^{-6}$ Вт см <sup>-1</sup> К <sup>-2</sup>
1	Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	213	29
2	Bi <sub>1.98</sub> Sn <sub>0.02</sub> Te <sub>3</sub>	254	24
3	Bi <sub>1.96</sub> Sn <sub>0.02</sub> Ge <sub>0.02</sub> Te <sub>3</sub>	172	23
4	Bi <sub>0.85</sub> Sb <sub>1.15</sub> Te <sub>2.94</sub> Se <sub>0.06</sub>	257	31
5	Bi <sub>0.4</sub> Sb <sub>1.6</sub> Te <sub>2.94</sub> Se <sub>0.06</sub>	170	49

циента Зеебека *S* и параметра мощности *S*<sup>2</sup> $\sigma$ , где  $\sigma$  – удельная электропроводность.

**ОБРАЗЦЫ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ МЕТОДАМИ СТМ/СТС**

Слитки ТР (Bi, Sb)<sub>2</sub>(Te, Se)<sub>3</sub> и (Bi, Sn, Ge)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> выращены методом направленной кристаллизации, который применяется для получения многокомпонентных термоэлектриков однородного состава. Образцы для исследований были вырезаны из монокристаллических блоков объемных слитков вдоль межслоевых плоскостей Ван-дер-Ваальса (0001), ориентированных по оси роста, перпендикулярной кристаллографической оси *c*<sub>3</sub> (табл. 1). Все образцы кристаллизуются в ромбоэдрической структуре с пр. гр.  $R\bar{3}m(D_{3d}^5)$ . Кристаллическая структура теллурида висмута и рассматриваемых ТР представляет собой анизотропные слои, состоящие из пятислойных пакетов, или квинтетов, разделенных щелями Ван-дер-Ваальса. Атомные слои в квинтете Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> чередуются в последовательности –Te(1)–Bi–Te(2)–Bi–Te(1)–. В твердых растворах Bi<sub>2-x</sub>Sb<sub>x</sub>Te<sub>3-y</sub>Se<sub>y</sub> атомы Sb замещают атомы Bi, атомы Se замещают атомы Te(2) или Te(1). В составах Bi<sub>2-x-y</sub>Sn<sub>x</sub>Ge<sub>y</sub>Te<sub>3</sub> атомы Sn и Ge замещают Bi. В отличие от непрерывной системы ТР Bi<sub>2-x</sub>Sb<sub>x</sub>Te<sub>3-y</sub>Se<sub>y</sub> с неограниченной растворимостью компонентов атомы Sn и Ge имеют ограниченную растворимость в Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>.

Образец 4 в табл. 1 с высоким коэффициентом Зеебека был легирован избыточным Te и оптимизирован для области температур ниже комнатной. Образец 5, легированный галогенидом металла CdCl<sub>2</sub>, имел оптимальные термоэлектрические свойства для температур выше комнатной. Другие образцы из табл. 1 легированы CdCl<sub>2</sub> и CdBr<sub>2</sub>.

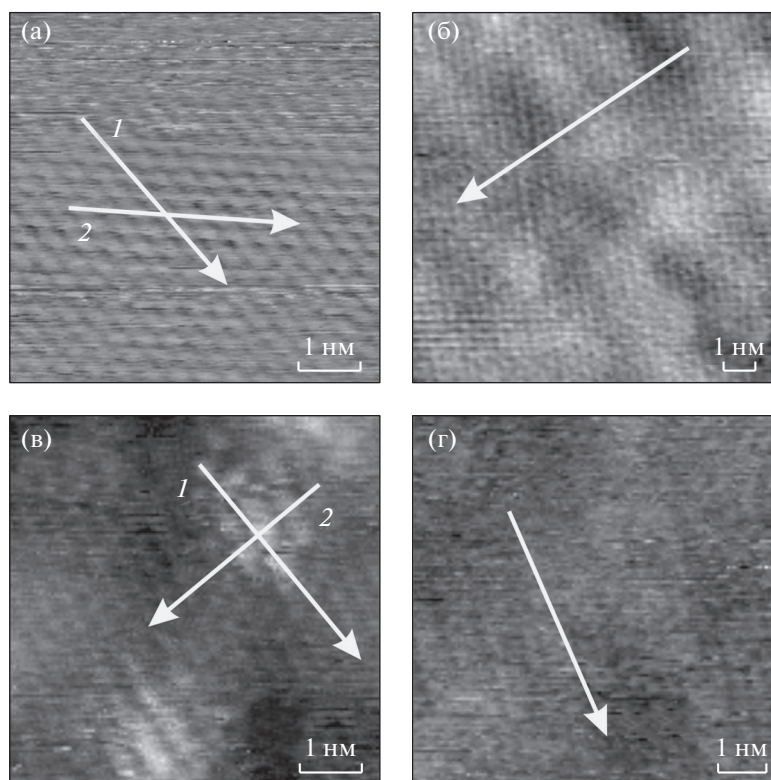
Монокристаллические образцы из табл. 1 исследовали методами СТМ/СТС с помощью сканирующего туннельного микроскопа GPI-300 (ИОФ РАН, Москва), укомплектованного высоко-

ковакуумным модулем (ФТИ им. А.Ф. Иоффе). Измерения морфологии поверхности и дифференциальной туннельной проводимости методами СТМ/СТС выполнены с помощью вольфрамовых зондов в высоковакуумной камере при давлении  $2.4 \times 10^{-7}$  Па и комнатной температуре. Измерения методом СТМ проводили в режиме постоянного тока с включенной обратной связью с разрешением 0.05 Å. Спектры дифференциальной туннельной проводимости *dI<sub>t</sub>/dU* в зависимости от напряжения *U* измеряли методом СТС в режиме постоянной высоты зонда над поверхностью образца с отключенной обратной связью при напряжении модуляции 5–10 мВ, частоте 7 кГц и разрешении 1.5 мВ.

**МОРФОЛОГИЯ МЕЖСЛОЕВОЙ ПОВЕРХНОСТИ: АНАЛИЗ ИЗОБРАЖЕНИЙ И БЫСТРОЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ФУРЬЕ**

Изображения морфологии межслоевой поверхности (0001) исследовали для Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> и твердых растворов различного состава (табл. 1). Самое четкое изображение морфологии поверхности (0001) получено для Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (рис. 1а). Замещения атомов в подрешетках Bi и Te и легирование ТР приводят к искажению кристаллической решетки и размытию изображений (рис. 1). Несмотря на размытость изображений, морфология поверхности (0001) характеризуется ГПУ-структурой, что экспериментально подтверждается в составах на основе Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> в [13].

В твердых растворах Bi<sub>0.85</sub>Sb<sub>1.15</sub>Te<sub>2.94</sub>Se<sub>0.06</sub> и Bi<sub>1.96</sub>Sn<sub>0.02</sub>Ge<sub>0.02</sub>Te<sub>3</sub> на изображениях поверхности (0001) наблюдаются темные и светлые пятна различной интенсивности (рис. 1б, 1в). Такой характер поверхности связан с искажениями поверхностных электронных состояний при неравномерном распределении кулоновского потенциала [14] как в результате замещения атомов в подрешетках Bi и Te, так и с образованием собственных дефектов, формирующихся в процессе роста ТР.



**Рис. 1.** Изображения морфологии поверхности (0001)  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (а) и твердых растворов  $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{1.15}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$  (б),  $\text{Bi}_{1.96}\text{Sn}_{0.02}\text{Ge}_{0.02}\text{Te}_3$  (в),  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$  (г). Стрелками показаны направления, по которым были определены профили поверхности, приведенные на рис. 2.

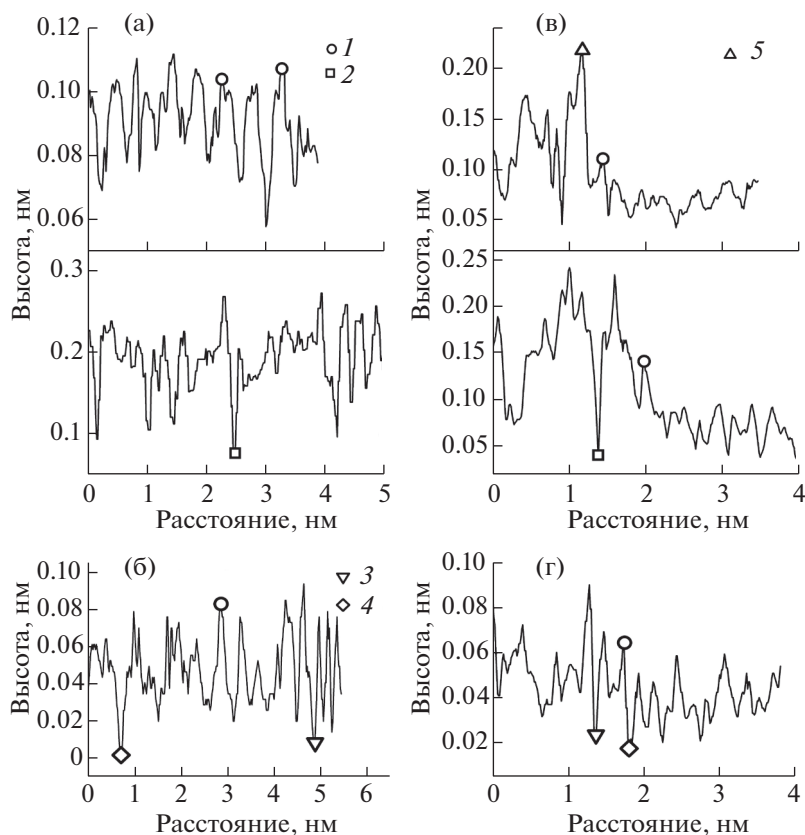
В качестве параметров, характеризующих искажения поверхностных электронных состояний, использовали средние значения по высоте  $H_M$  и среднеквадратичные отклонения по высоте  $H_S$  в распределении атомов на поверхности (0001), которые определяли из гистограмм рельефа поверхности;  $H_M$  и  $H_S$ , нм:  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  – 0.078, 0.015 и 0.189, 0.003;  $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{1.15}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$  – 0.012 и 0.046,  $\text{Bi}_{1.96}\text{Sn}_{0.02}\text{Ge}_{0.02}\text{Te}_3$  – 0.038, 0.012 и 0.077, 0.046;  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$  – 0.06 и 0.017. Увеличение  $H_M$  и  $H_S$  на гистограммах для  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (а) и  $\text{Bi}_{1.96}\text{Sn}_{0.02}\text{Ge}_{0.02}\text{Te}_3$  (в) соответствует профилям, полученным вдоль стрелок 1 на рис. 1.

В твердом растворе  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$  (рис. 1г) с высоким параметром мощности и при большом количестве замещенных атомов в подрешетке Bi, чем в  $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{1.15}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$  (рис. 1б), пятна не были обнаружены. При этом параметры искажений поверхностных электронных состояний на гистограммах в  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$  меньше по сравнению с в  $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{1.15}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$ , что можно объяснить частичной компенсацией дефектов при сильном легировании галогенидом металла  $\text{CdCl}_2$ .

На рис. 2 приведены профили поверхности (0001) с атомным разрешением, на которых в виде выступов и провалов более отчетливо видны ис-

кажения в распределении высот между соседними атомами вдоль выбранных направлений, вызванных влиянием примесных и собственных дефектов. Обычно качественная идентификация дефектов проводится путем прямого сравнения изображений дефектов, полученных СТМ на бинарных материалах при низких температурах, с расчетными изображениями этих дефектов [15]. В исследуемых термоэлектриках *p*-типа наиболее вероятно образование нейтральных примесных дефектов замещения  $\text{Sb} \rightarrow \text{Bi}$ , собственных акцепторных антиструктурных дефектов висмута на местах теллура  $\text{Bi}_{\text{Te}}$  и вакансий теллура  $V_{\text{Te}}$ .

Для твердых растворов  $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{1.15}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$  и  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$  (рис. 2б, 2г) были обнаружены антиструктурные дефекты  $\text{Bi}_{\text{Te}}$  с выступами на профилях 0.04 нм и нейтральные примесные дефекты замещения  $\text{Sb} \rightarrow \text{Te}$  и  $\text{Se} \rightarrow \text{Te}$  с глубиной провалов 0.05–0.06 нм. Характер наблюдаемых дефектов согласуется с оценками величины провала в геометрической модели на основе атомных радиусов Bi, Sb и Te и глубиной провала на профилях, полученных для состава  $\text{BiSbTeSe}_2$  [16]. Однако, несмотря на одинаковый характер дефектов на профилях поверхности (0001), величи-



**Рис. 2.** Профили поверхности (0001) в исследованных материалах. Обозначения а–г как на рис. 1. 1 – антиструктурный дефект  $\text{Bi}_{\text{Te}}$ , 2 – вакансия  $\text{Te}$  ( $V_{\text{Te}}$ ), 3 – примесный дефект замещения  $\text{Se} \rightarrow \text{Te}$ , 4 – примесный дефект замещения  $\text{Sb} \rightarrow \text{Bi}$ , 5 – адатом.

ны  $H_M$  и  $H_S$  (рис. 1) в составе  $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{1.15}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$  ниже, чем в  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$  (рис. 1б, 1г).

Энергия образования вакансий в ТР выше, чем антиструктурных дефектов  $\text{Bi}_{\text{Te}}$  [17], тем не менее вакансии  $\text{Te}$  ( $V_{\text{Te}}$ ) были обнаружены в  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_{1.96}\text{Sn}_{0.02}\text{Ge}_{0.02}\text{Te}_3$  с ограниченной растворимостью  $\text{Sn}$  и  $\text{Ge}$  в подрешетке  $\text{Bi}$  (рис. 2а, 2в). Кроме того, на профилях в этом составе обнаружены адатомы в виде выступов над поверхностью (0001) высотой около 0.1 нм. Такие адатомы могут быть образованы как атомами замещения, так и атомами легирующей примеси (рис. 2в). Вакансии и адатомы на профилях (рис. 2) в образцах  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (а) и  $\text{Bi}_{1.96}\text{Sn}_{0.02}\text{Ge}_{0.02}\text{Te}_3$  (в) приводят к росту величин  $H_M$  и  $H_S$  практически в 2 раза.

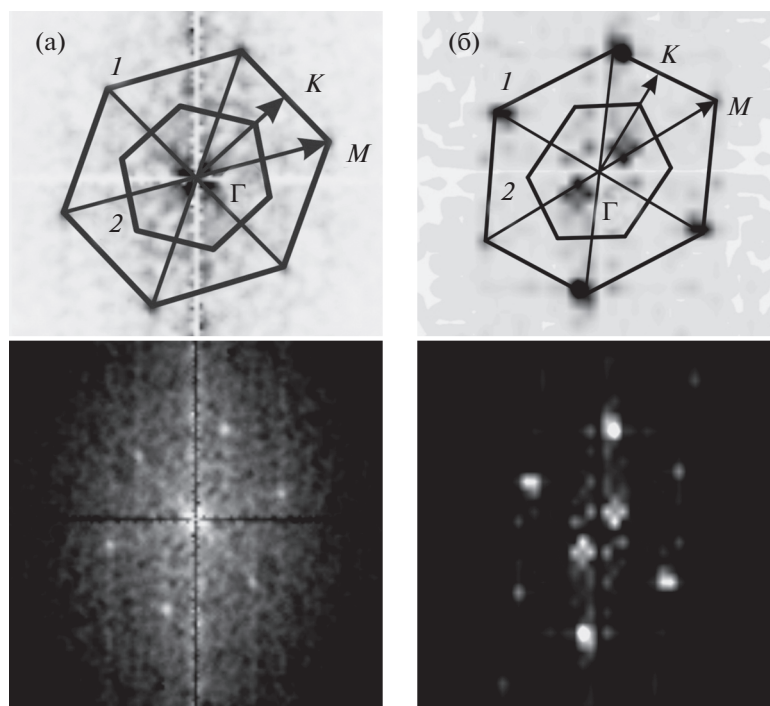
В результате быстрого преобразования Фурье изображений морфологии поверхности (0001) ТР (табл. 1) были получены интерференционные картины с центром в точке  $\Gamma$  зоны Бриллюэна, связанные с возбуждением квазичастиц при рассеянии поверхностных электронов на дефектах. Показаны также два возможных направления ГМ и ГК, связанные с рассеянием поверхностных электронов на дефектах, которые используются

для определения дисперсии  $E(k)$  и скорости дираковских фермионов [14, 18].

Фурье-образы морфологии поверхности (0001), зона Бриллюэна и основные направления рассеяния фермионов ГМ и ГК, построенные на рис. 3, имеют аналогичный вид для всех образцов из табл. 1. Кроме спектральных компонент первого порядка обнаружены компоненты второго и более высокого порядка для твердого раствора  $\text{Bi}_{1.96}\text{Sn}_{0.02}\text{Ge}_{0.02}\text{Te}_3$  (рис. 3б) с ограниченной растворимостью атомов  $\text{Sn}$  и  $\text{Ge}$  в подрешетке  $\text{Bi}$ .

### СПЕКТРЫ СТС

В материалах  $p$ -типа энергию точки Дирака  $E_D$  определяли по пересечению касательной к линейной части  $dI_1/dU$  и оси  $U$  в соответствии с [19]. Зависимости  $dI_1/dU$  от  $U$  в различных точках поверхности (0001) образца показали наличие флуктуаций  $\Delta E_D$  энергии точки Дирака  $E_D$  по сравнению со средним значением  $\langle E_D \rangle$ . Слабые флуктуации наблюдались в  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и ТР с малым количеством замещенных атомов  $\text{Bi}_{1.98}\text{Sn}_{0.02}\text{Te}_3$  (рис. 4, кривые 1, 2), в которых соотношения



**Рис. 3.** Быстрое преобразование Фурье образа морфологии поверхности (0001) в твердых растворах  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$  (а) и  $\text{Bi}_{1.96}\text{Sn}_{0.02}\text{Ge}_{0.02}\text{Te}_3$  (б); на вставках 1 – обратная решетка, 2 – зона Бриллюэна с центром в точке  $\Gamma$  и основные направления ГМ и ГК, связанные с рассеянием поверхностных электронов на дефектах.

$\Delta E_D / \langle E_D \rangle$  составляли 4 и 1.5% соответственно. С повышением количества замещенных атомов в ТР флуктуации точки Дирака возрастали до 5% в составе  $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{1.15}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$  и до 9% в  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$  (рис. 4, кривые 4, 5). Флуктуации  $\Delta E_D / \langle E_D \rangle$  в составе  $\text{Bi}_{1.96}\text{Sn}_{0.02}\text{Ge}_{0.02}\text{Te}_3$  с ограниченной растворимостью Sn и Ge достигали 10.5%, несмотря на меньшее количество замещенных атомов, чем в твердых растворах  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$  (рис. 4, кривые 3–5). Высокий уровень флуктуаций точки Дирака в твердых растворах  $\text{Bi}_{1.96}\text{Sn}_{0.02}\text{Ge}_{0.02}\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$  согласуется с данными, полученными при исследовании профилей изображений морфологии поверхности и анализе дефектов. Именно в этих образцах с низким коэффициентом Зеебека (табл. 1) и, следовательно, высокой концентрацией носителей заряда возрастают величины провалов и выступов атомов на изображениях профилей, а также средние высоты  $H_M$  и среднеквадратичные отклонения  $H_S$  на гистограммах рельефа поверхности (0001), что связано с увеличением примесных дефектов замещения и собственных антиструктурных дефектов (рис. 1в, 1г).

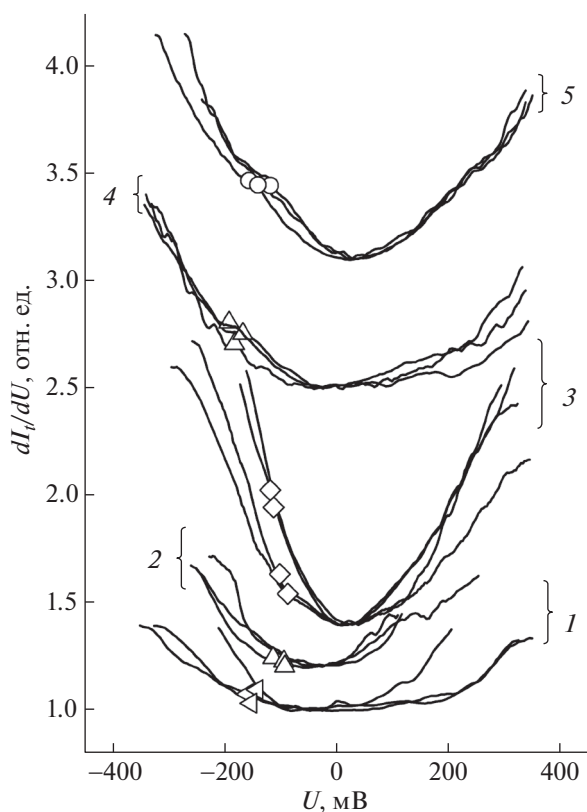
Кроме флуктуаций энергии точки Дирака на нормированных зависимостях дифференциальной туннельной проводимости от напряжения были обнаружены пики  $p_i$ , соответствующие поверхностным уровням, образованным дефекта-

ми. Энергия уровня дефекта  $E_p(E_D)$  определяется относительно энергии точки Дирака  $E_D$  и равна  $E_p(E_D) = E_p - E_D$ , поскольку, как показано в [20], энергия поверхностных примесных уровней, измеренных относительно точки Дирака, не зависит от положения уровня Ферми.

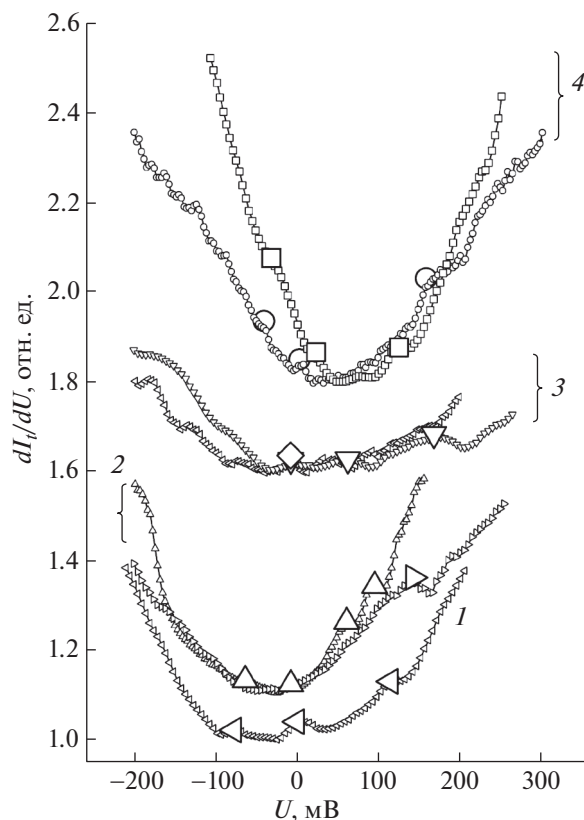
На величину энергии и положение уровней оказывает влияние состав ТР. В  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_{1.98}\text{Sn}_{0.02}\text{Te}_3$  с малым количеством замещенных атомов только в подрешетке Bi (рис. 4, кривые 1, 2) энергии уровней  $E_p$  находятся в интервалах 80–270 и 25–235 мэВ соответственно, а флуктуации точки Дирака слабые (рис. 4, кривые 1, 2). В многокомпонентном твердом растворе  $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{1.15}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$  с высоким коэффициентом Зеебека энергии уровней возрастали до 170–390 мэВ, а флуктуации  $E_D$  составляли около 5% (рис. 4, кривые 4). При увеличении количества замещенных атомов в составе  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$  с высоким параметром мощности энергии и интервал энергий уровней значительно уменьшались до 10–70 мэВ, при этом флуктуации точки Дирака возрастали до 9% (рис. 4, кривые 5).

Вклад поверхностных состояний в термоэлектрические свойства исследованных материалов определяли по величине поверхностной концентрации фермионов  $n_s$ . В расчетах  $n_s$  использовали величины и флуктуации энергии точки Дирака,





**Рис. 4.** Нормированная дифференциальная туннельная проводимость  $dI_T/dU$  в зависимости от напряжения  $U$ , измеренная на межслоевой поверхности (0001) в  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (1),  $\text{Bi}_{1.98}\text{Sn}_{0.02}\text{Te}_3$  (2),  $\text{Bi}_{1.96}\text{Sn}_{0.02}\text{Ge}_{0.02}\text{Te}_3$  (3),  $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{1.15}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$  (4),  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$  (5). Точки на кривых 1–5 показывают положение энергии  $E_D$  для спектров, измеренных в различных точках поверхности (0001).



**Рис. 5.** Нормированная дифференциальная туннельная проводимость  $dI_T/dU$  в зависимости от напряжения  $U$ , измеренная на поверхности (0001) в  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (1),  $\text{Bi}_{1.98}\text{Sn}_{0.02}\text{Te}_3$  (2),  $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{1.15}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$  (3),  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$  (4). Точки на кривых 1–4 показывают положение пиков, соответствующих поверхностным примесным уровням дефектов.

приведенные на рис. 4. Скорость Ферми  $v_F$ , необходимую для определения  $n_s$ , оценивали по данным для  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и твердого раствора  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$  в соответствии с [21]. Поверхностная концентрация фермионов Дирака  $n_s$  определена как  $n_s = k_F^2/4\pi$ , где волновой вектор  $k_F = |E_D|/v_F$  (табл. 2).

Скорость Ферми  $v_F$  возрастает в ТР с ростом количества замещенных атомов по сравнению с  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , что объясняется ростом подвижности фермионов в поверхностном слое, особенно в составе  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$  с высоким параметром мощности, оптимизированном для температур выше комнатной [22]. Наибольшая поверхностная кон-

**Таблица 2.** Усредненные параметры поверхностных фермионов Дирака в исследованных термоэлектриках, полученные с учетом флуктуаций энергии точки Дирака

Образец	Состав	$E_D$ , мэВ	$v_F$ , $10^5$ м/с	$k_F$ , $\text{нм}^{-1}$	$n_s$ , $10^{12}$ $\text{см}^{-2}$
1	$\text{Bi}_2\text{Te}_3$	-149	3.3	0.591	2.8
2	$\text{Bi}_{1.98}\text{Sn}_{0.02}\text{Te}_3$	-97	3.3	0.387	1.2
3	$\text{Bi}_{1.96}\text{Sn}_{0.02}\text{Ge}_{0.02}\text{Te}_3$	-108	3.35	0.431	1.5
4	$\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{1.15}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$	-178	3.66	0.709	4.0
5	$\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$	-140	3.82	0.541	2.45

центрация фермионов  $n_s$  получена в твердом растворе  $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{1.15}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$  с оптимальными термоэлектрическими свойствами для температур ниже комнатной при высоком коэффициенте Зеебека [23]. Рост  $n_s$  указывает на увеличение влияния поверхностных фермионов на термоэлектрические свойства в этом составе. Отметим, что в твердом растворе  $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{1.15}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$  энергия  $E_D$  была максимальной, а флуктуации точки Дирака уменьшались по сравнению с  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$  (рис. 4, кривые 4, 5).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Морфология межслоевой поверхности (0001) Ван-дер-Ваальса, измеренная с атомным разрешением, и дифференциальная туннельная проводимость  $dI_t/dU$  исследованы методами сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии в многокомпонентных твердых растворах  $(\text{Bi}, \text{Sb})_2(\text{Te}, \text{Se})_3$  и  $(\text{Bi}, \text{Sn}, \text{Ge})_2\text{Te}_3$  в зависимости от состава.

На изображениях морфологии поверхности (0001) обнаружены примесные дефекты замещения  $\text{Sb} \rightarrow \text{Bi}$ ,  $\text{Se} \rightarrow \text{Te}$  и собственные антиструктурные дефекты  $\text{Bi}_{\text{Te}}$ , вакансии теллура  $V_{\text{Te}}$  и поверхностные адатомы, которые связаны с искажениями поверхностных электронных состояний и формируются в процессе роста термоэлектриков.

Из анализа спектров дифференциальной туннельной проводимости  $dI_t/dU$  в зависимости от напряжения  $U$  определено положение точки Дирака  $E_D$  и установлены флуктуации энергии  $E_D$  относительно среднего значения. На зависимостях  $dI_t/dU$  от  $U$  обнаружены уровни примесных поверхностных дефектов, рассчитана их энергия для различных составов ТР  $p$ -типа.

Показано, что флуктуации энергии  $E_D$  возрастают в ТР с увеличением количества замещенных атомов  $\text{Sb} \rightarrow \text{Bi}$ . Однако, несмотря на малое замещение атомов, в составе  $\text{Bi}_{1.96}\text{Sn}_{0.02}\text{Ge}_{0.02}\text{Te}_3$  наблюдался высокий уровень флуктуаций  $E_D$ . Рост флуктуаций точки Дирака в этом составе сопровождался увеличением средней высоты  $H_M$  и среднеквадратичных отклонений  $H_S$  на гистограммах рельефа поверхности (0001), что указывает на рост дефектов в ТР с ограниченной растворимостью Sn и Ge.

Рассчитана поверхностная концентрация фермионов Дирака и установлены составы, в которых возрастает вклад поверхностных состояний за счет роста поверхностной концентрации фермионов в твердом растворе  $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{1.15}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$  с оптимальными свойствами для температур ниже комнатной. В составе  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$ , оптимизированном для температур выше комнатной с

высоким параметром мощности, влияние поверхностных состояний фермионов Дирака на термоэлектрические свойства определяется увеличением скорости Ферми, что указывает на рост подвижности фермионов в поверхностном слое.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-08-00464).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nolas G.S., Sharp J., Goldsmid H.J.* Thermoelectrics: Basic Principles and New Materials Developments. New York: Springer, 2001. 295 p.
2. *Rowe D.M.* // Modules, Systems, and Applications in Thermoelectrics / Ed. Rowe D.M. Boca Raton; FL: CRC Press, 2012. P. 23-1.
3. *Hasan M.Z., Kane C.L.* // Rev. Mod. Phys. 2010. V. 82. P. 3045. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.82.3045>
4. *Веденев С.И.* // Успехи физ. наук. 2017. Т. 187. С. 411. <https://doi.org/10.3367/UFNe.2017.01.038053>
5. *Xu N., Xu Y., Zhu J.* // npj Quant. Mater. 2017. V. 2. P. 51. <https://doi.org/10.1038/s41535-017-0054-3>.
6. *Heremans J., Cava R., Samarth N.* // Nat. Rev. Mater. 2017. V. 2. P. 17049. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2017.49>
7. *Liu T.-H., Zhou J., Li M. et al.* // Proc. Natl. Acad. Sci. 2018. V. 115. P. 879. <https://doi.org/10.1073/pnas.1715477115>
8. *Baldomir D., Failde D.* // Sci. Rep. 2019. V. 9. P. 6324. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-42744-3>
9. *Venkatasubramanian R., Siivola E., Colpitts T., O'quinn B.* // Nature. 2001. V. 413. P. 597. <https://doi.org/10.1038/35098012>
10. *Seradjeh B., Moore J.E., Franz M.* // Phys. Rev. Lett. 2009. V. 103. P. 066402. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.103.066402>
11. *Hou Y., Wang R., Xiao R. et al.* // Nat. Commun. 2019. V. 10. P. 5723. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-13711-3>
12. *Коробейников И.В., Морозова Н.В., Лукьянова Л.Н. и др.* // Физика и техника полупроводников. 2019. Т. 53. С. 741. <https://doi.org/10.21883/FTP.2019.06.47719.28>
13. *Lau Y.C., Akiyama R., Hirose H.T. et al.* // J. Phys. Mater. 2020. V. 3. P. 034001. <https://doi.org/10.1088/2515-7639/ab7e0c>
14. *Beidenkopf H., Roushan P., Seo J. et al.* // Nat. Phys. 2011. V. 7. P. 939. <https://doi.org/10.1038/nphys2108>
15. *Dai J., West D., Wang X. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2016. V. 117. P. 106401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.117.106401>
16. *Nam H., Xu Y., Miotkowski I. et al.* // J. Phys. Chem. Solids. 2019. V. 128. P. 251. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2017.10.026>

17. *Scanlon D.O., King P.D.C., Singh R.P. et al.* // *Adv. Mater.* 2012. V. 24. P. 2154.  
<https://doi.org/10.1002/adma.201200187>
18. *He X., Li H., Chen L., Wu K.* // *Sci. Rep.* 2015. V. 5. P. 8830.  
<https://doi.org/10.1038/srep08830>
19. *Chen M., Peng J.-P., Zhang H.-M. et al.* // *Appl. Phys. Lett.* 2012. V. 101. P. 081603.  
<https://doi.org/10.1063/1.4747715>
20. *Edmonds M.T., Collins J.L., Hellerstedt J. et al.* // *Sci. Adv.* 2017. V. 3. P. eaao6661.  
<https://doi.org/10.1126/sciadv.aao6661>
21. *Zhang J., Chang C.Z., Zhang Z. et al.* // *Nat. Commun.* 2011. V. 2. P. 574.  
<https://doi.org/10.1038/ncomms163910.1038/ncomms1639>
22. *Lukyanova L.N., Kutasov V.A., Konstantinov P.P., Popov V.V.* // *Modules, Systems, and Applications in Thermoelectrics* / Ed. Rowe D.M. Boca Raton, FL: CRC Press, 2012. P. 7-1.
23. *Kutasov V.A., Lukyanova L.N., Vedernikov M.V.* // *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano* / Ed. Rowe D.M. Boca Raton; FL: CRC Press, 2006. P. 37-1.