

# Электрофизические свойства и электронная структура теллурида сурьмы, легированного оловом

© И.В. Гасенкова, М.К. Житинская\*, С.А. Немов\*, Л.Д. Иванова\*\*

Институт электроники Национальной академии наук Белоруссии,  
Минск, Белоруссия

\* Санкт-Петербургский государственный технический университет,  
195251 Санкт-Петербург, Россия

\*\* Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,  
117911 Москва, Россия

(Поступила в Редакцию 3 октября 2001 г.  
В окончательной редакции 24 декабря 2001 г.)

Исследовано влияние атомов Sn на электрофизические свойства и рентгеновские фотоэлектронные (РФЭ) спектры монокристаллов  $Sb_2Te_3$ , выращенных методом Чохральского.

Показано, что характер температурных зависимостей кинетических коэффициентов существенным образом определен строением валентной зоны, состоящей из двух валентных подзон. Сделанные оценки значений эффективных масс плотности состояний дырок и зазора между экстремумами валентной зоны в  $Sb_2Te_3:Sn$  согласуются с данными для нелегированного оловом  $Sb_2Te_3$ .

В РФЭ спектрах монокристаллов  $Sb_2Te_3:Sn$  не наблюдается значительных сдвигов основных уровней и перераспределения электронной плотности в валентной зоне.

Влияние атомов олова на электрические свойства  $Sb_2Te_3$  исследовалось в ряде работ [1–3]. Установлено [1,2], что Sn обладает сильным акцепторным действием в этом соединении. В [3] были обнаружены необычные свойства олова в  $Sb_2Te_3$ , а именно отрицательное магнетосопротивление, аномалии в температурной зависимости коэффициента Холла и его зависимость от приложенного магнитного поля. Связаны ли эти аномалии с особенностями в энергетическом спектре, в работе не сообщалось.

В статье [4] мы показали, что комплексное изучение кинетических коэффициентов: электропроводности, Холла, Зеебека и Нернста–Эттингсгаузена, а также рентгеновских фотоэлектронных спектров (РФЭ) позволяет сделать достаточно обоснованный вывод о наличии или отсутствии особенностей в энергетическом спектре соединения.

В настоящей работе представлены результаты изучения влияния Sn на явления переноса и на спектры РФЭ монокристаллов  $Sb_2Te_3$ .

## 1. Образцы

Монокристаллы  $Sb_2Te_3$  были выращены методом Чохральского с использованием плавающего тигля для подпитки растущего кристалла жидким расплавом по технологии, разработанной в Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова [5]. Этот метод позволяет получать кристаллы высокого качества и достаточно больших размеров в заданных кристаллографических направлениях. Концентрационная однородность образцов оценивалась по локальным значениям коэффициента термоэдс на поверхности монокристаллов. Разброс значений термоэдс не превышал 2–3%. Эксперимент

проводился на образцах двух типов: стехиометрического состава и легированных гетеровалентной примесью Sn. Кристаллы получали из компонентов: Te, Sb, Sn, содержащих 99.9999 wt.% основного вещества. Содержание примесей оценивалось с помощью химического анализа. Все выращенные кристаллы обладали дырочной проводимостью.

## 2. Эксперимент и обсуждение результатов

2.1. Кинетические эффекты. На каждом из исследованных образцов  $Sb_2Te_3$  были измерены следующие независимые компоненты тензоров переноса: Зеебека  $S_{11}$  и  $S_{33}$ , Холла  $R_{123}$  и  $R_{321}$ , Нернста–Эттингсгаузена  $Q_{123}$  и электропроводности  $\sigma_{11}$  и  $\sigma_{33}$ . Измерения проводились в интервале температур 77–350 К. Концентрация носителей заряда, как и ранее, определялась из большей компоненты тензора Холла  $R_{321}$  при температуре 77 К по формуле

$$p = (eR_{321})^{-1}. \quad (1)$$

Согласно нашим данным, примесь олова проявляет сильное акцепторное действие в  $Sb_2Te_3$ , что согласуется с результатами работ [1,2].

Наблюдаемые картины температурных зависимостей кинетических коэффициентов в  $Sb_2Te_3:Sn$  качественно подобны результатам, полученным для нелегированного  $Sb_2Te_3$ . Поэтому экспериментальные данные для кристаллов с оловом могут быть интерпретированы так же как и для стехиометрического  $Sb_2Te_3$ , т.е. при обсуждении результатов необходимо учесть сложное строение валентной зоны и участие в явлениях переноса по крайней мере двух сортов носителей заряда с заметно отличающимися подвижностями.

Введение примеси олова дало возможность продвигать уровень Ферми в глубь валентной зоны по энергетической шкале на величину  $\Delta\varepsilon_F \sim 0.1$  eV по сравнению с нелегированными Sn образцами. При этом основные закономерности в кинетических явлениях остались прежними. На концентрационных зависимостях холловской подвижности и коэффициента Зеебека не наблюдалось ярких эффектов, характерных для межзонного или резонансного рассеяния, однако в связи с увеличением концентрации дырок имеются некоторые количественные отличия.

Полученные нами данные по комплексу кинетических коэффициентов позволили сделать оценку величины эффективной массы плотности состояний на уровне Ферми  $m_d^*(\varepsilon_F)$  и параметра рассеяния  $r$  ( $r$  — показатель степени в зависимости времени релаксации от энергии  $\tau(\varepsilon) \sim \varepsilon^{r-1/2}$ ). Оценка  $m_d^*(\varepsilon_F)$  и  $r$  проводилась по формулам для однозонной модели с использованием совокупности четырех измеренных кинетических коэффициентов

$$m_d^*(\varepsilon_F) = A(S_{11} - Q_{123}/R_{123}\sigma_{11}), \quad (2)$$

$$Q_{123}/R_{123}\sigma_{11}S_{11} = (r - 1/2)/(r + 1), \quad (3)$$

где  $A = (3/\pi)^{2/3}h^2/TP^{2/3}e/k_0$ ,  $\sigma_{11}$ ,  $S_{11}$  — электропроводность и коэффициент Зеебека в направлении, перпендикулярном тригональной оси,  $Q_{123}$ ,  $R_{123}$  — коэффициенты Нернста–Эттингсгаузена и Холла, измеренные в магнитном поле, ориентированном вдоль тригональной оси  $c_3$ . Эти формулы справедливы для вырожденной статистики носителей заряда и их использование в данном случае оправдано тем, что образцы имели высокую концентрацию дырок. По данным измерений коэффициента Холла она составляла  $(1.2-4.0)10^{20}$  cm<sup>-3</sup>.

Расчитанные по однозонной модели значения  $m_d^*$  изменяются от величины  $(0.8-0.9)m_0$  ( $m_0$  — масса свободного электрона), характерной для Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> ( $p = 1.2 \cdot 10^{20}$  cm<sup>-3</sup>), до  $0.6m_0$  для Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>:Sn ( $p = 3.7 \cdot 10^{20}$  cm<sup>-3</sup>). В этой модели найденные из (2) величины  $m_d^*$  имеют промежуточные значения между эффективными массами легких и тяжелых дырок. Это уменьшение можно объяснить в рамках двухзонной модели продвижением уровня Ферми  $\varepsilon_F$  в глубь дополнительного экстремума валентной зоны и возможным проявлением влияния межзонного рассеяния или непараболичности зон. Параметр рассеяния  $r$ , рассчитанный по формуле (3), для образцов с оловом имел отрицательное значение. Это также может указывать и на влияние межзонного рассеяния, и на непараболичность зоны. В пользу существования дополнительного экстремума в валентной зоне Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> с меньшей эффективной массой дырок свидетельствуют не только наши данные, но и результаты работ [6–9].

Из имеющихся данных по анизотропии коэффициента Зеебека мы смогли оценить величину энергетического зазора между основным и дополнительным экстремумами  $\Delta\varepsilon_v$  аналогично тому, как это было сделано в нашей

работе [6]. В области температур, когда вклад дырок второй зоны  $p_2$  в проводимость только начинается, т.е. когда  $\nu = p_2/p_0 \ll 1$ , формула для анизотропии коэффициента Зеебека принимает вид, экспоненциально зависящий от величины энергетического зазора между двумя валентными подзонами,

$$\Delta S \sim \nu \sim \exp(-\Delta\varepsilon_v/k_0T).$$

$p_0 = p_1 + p_2$  — полная концентрация дырок.

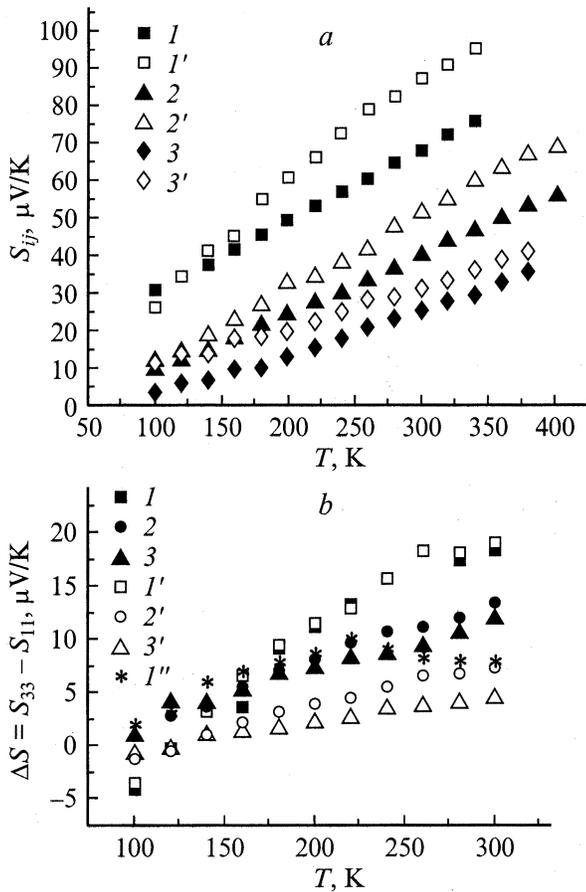
Найденная величина энергетического зазора  $\Delta\varepsilon_v$  в Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>:Sn практически не отличалась от  $\Delta\varepsilon_v$ , определенного для Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, и составила также  $\Delta\varepsilon_v \sim 0.1$  eV. Таким образом, оценки параметров энергетического спектра из экспериментальных данных по кинетическим коэффициентам свидетельствуют об отсутствии (в отличие от Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>) заметного влияния примеси Sn на энергетический спектр Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>.

2.2. Электронная структура по данным рентгеновских фотоэлектронных спектров. Вывод об отсутствии резонансных состояний Sn, сделанный на основе данных по кинетическим коэффициентам, нуждается в независимой проверке. В связи с этим для изучения особенностей в распределении полной плотности электронных состояний атомов в валентной зоне нелегированного и легированного оловом Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> были получены рентгеновские фотоэлектронные спектры валентной зоны на электронном спектрометре ЭС 2401 с использованием Mg K <sub>$\alpha$</sub> -излучения. Распределение валентных электронов в легированном оловом Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> практически такое же, как и в нелегированном теллуриде сурьмы. В формировании потолка валентной зоны Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> основной вклад вносят 5p<sub>3/2</sub>-состояния Te и 5p-состояния Sb, они локализованы при энергии 1.7 eV. (Te5p<sub>1/2</sub> + Sb5p)-состояния сосредоточены при энергии 3.4 eV, имеют наибольшую интенсивность (главный максимум) и составляют с указанным выше максимумом полосу шириной порядка 5 eV. При введении атомов олова в образовании потолка валентной зоны участвуют и 5p-состояния Sn. Однако, это не приводит ни к сдвигу состояний относительно уровня Ферми (положение максимумов спектра Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>:Sn соответствует той же энергии, что и в Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>), ни к изменению их плотности.

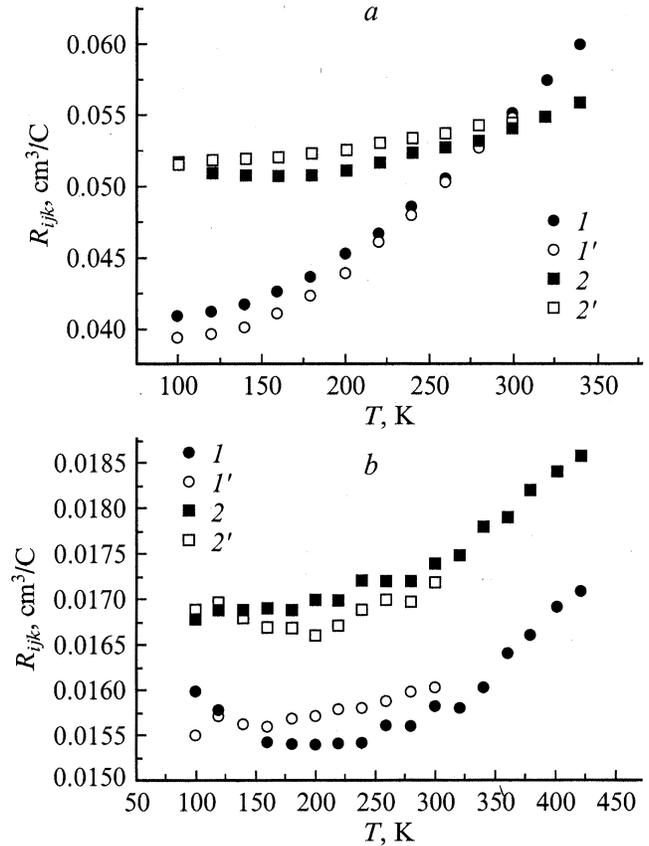
Спектры остовных уровней в Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> представлены узкими пиками с энергией связи ( $E_b$ ), равной 538.6 eV для Sb 3d<sub>3/2</sub> (ширина пика на половине высоты (ШПВ) = 1.3 eV),  $E_b = 529.4$  eV для Sb 3d<sub>5/2</sub> (ШПВ = 2.1 eV),  $E_b = 573.0$  eV для Te 3d<sub>5/2</sub> (ШПВ = 1.5 eV),  $E_b = 583.3$  eV для Te 3d<sub>3/2</sub> (ШПВ = 1.4 eV). Спектры Te 4d с ШПВ = 3.2 eV были разложены на два максимума: один соответствовал Te 4d<sub>5/2</sub> с  $E_b = 40.3$  eV, другой — Te 4d<sub>3/2</sub> с  $E_b = 41.7$  eV. Аналогичное разложение спектров Sb 4d (ШПВ = 2.6 eV) дало значение максимумов Sb 4d<sub>5/2</sub> и Sb 4d<sub>3/2</sub>, равное 33.1 и 34.2 eV соответственно. Данные по энергиям связи приведены относительно уровня C 1s = 284.6 eV. Заметных химических сдвигов остовных

уровней, изменения формы спектров и их уширения при введении примеси олова не наблюдалось. Энергии связи в  $\text{Sb}_2\text{Te}_3:\text{Sn}$  указанных выше уровней остались неизменными с учетом воспроизводимости значений энергии связи 0.1–0.2 eV.

2.3. Анизотропия коэффициентов Зеебека и Холла. Как уже указывалось выше, введение Sn позволило продвинуть уровень Ферми  $\varepsilon_F$  в глубь валентной зоны, где влияние дополнительного экстремума на кинетические коэффициенты должно было проявиться более четко. Экспериментально наблюдалось изменение анизотропии коэффициента Зеебека (рис. 1) и изменение соотношения между компонентами тензора Холла (рис. 2). В рамках модели с дополнительным, более легким экстремумом и с учетом смешанного механизма



**Рис. 1.** *a* — температурные зависимости компонент коэффициента Зеебека  $S_{11}$  ( $I-3$ ) и  $S_{33}$  ( $I'-3'$ ) для образцов  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  с различной исходной концентрацией дырок  $p$ ,  $\text{cm}^{-3}$ :  $1.21 \cdot 10^{20}$  ( $I, I'$ ),  $2.58 \cdot 10^{20}$  ( $2, 2'$ ),  $3.68 \cdot 10^{20}$  ( $3, 3'$ ); *b* — температурные зависимости анизотропии коэффициента Зеебека  $\Delta S = S_{33} - S_{11}$ .  $I-3$  — экспериментальные данные,  $I'-3'$  — рассчитанные в предположении двухзонной модели,  $I''$  — результаты расчета по однозонной модели с учетом анизотропии рассеяния и непараболичности зоны (из работы [10]). Использованная двухзонная модель имела следующие параметры:  $\Delta\varepsilon_v \sim 0.1$  eV,  $m_{d1}^* = 0.3m_0$ ,  $m_{d2}^* = 0.9m_0$ ,  $b_a = 0.9$ ,  $b_c = 0.5$ ,  $A_a^{(2)} = 0.83$ ,  $A_c^{(2)} = 0.76$ ,  $\chi_c = 1.1$ ,  $\chi_a = 1.2$ .



**Рис. 2.** Температурные зависимости компонент коэффициента Холла  $R_{123}$  ( $\mathbf{j} \perp \mathbf{c} \parallel \mathbf{B}$ ) ( $I, I'$ ) и  $R_{321}$  ( $\mathbf{j} \perp \mathbf{c} \perp \mathbf{B}$ ) ( $2, 2'$ ) для двух образцов  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  с концентрацией дырок  $p$ ,  $\text{cm}^{-3}$ :  $1.21 \cdot 10^{20}$  (*a*) и  $2.58 \cdot 10^{20}$  (*b*);  $I, 2$  — эксперимент,  $I', 2'$  — теоретические значения, рассчитанные по двухзонной модели.

рассеяния находят объяснение наблюдаемое изменение как абсолютной, так и относительной величины анизотропии термоэдс с ростом температуры и концентрации дырок и отсутствие пересечения компонент тензора Холла  $R_{123}$  и  $R_{321}$  в образце с самой высокой концентрацией дырок. Расчеты проводились по формулам (14P) и (17P), приведенным в пункте 3.2 нашей работы [6],

$$\Delta S = S_c - S_a = [S^{(1)} - S^{(2)}]v(1-v) \times (b_c - b_a) / \{[(1-v)b_c + v][(1-v)b_a + v]\},$$

$$R_c = [A_c^{(1)}/p_0][(1-v)b_a^2 + v/\chi_c] / [(1-v)b_a + v]^2,$$

$$R_a = [A_a^{(1)}/p_0][(1-v)b_c b_a + v/\chi_a] / \{[(1-v)b_c + v] \times [(1-v)b_a + v]\}.$$

Здесь индекс  $c$  относится к тригональной оси кристалла, индекс  $a$  — к направлению в плоскости скола кристалла. Введены следующие обозначения:  $v = p_2/p_0$  — отношение концентрации дырок во второй зоне к полной концентрации в обеих зонах; если  $p_0 = p_1 + p_2$ , то  $p_1/p_0 = 1 - v$ ;  $b_a = u_a^{(1)}/u_a^{(2)}$ ;  $b_c = u_c^{(1)}/u_c^{(2)}$  — отно-

шения подвижностей дырок первой и второй зон в направлении плоскости скола и в перпендикулярном направлении соответственно;  $\chi_c = A_c^{(1)}/A_c^{(2)}$ ;  $\chi_a = A_a^{(1)}/A_a^{(2)}$ ;  $A_c^{(1)}$ ,  $A_c^{(2)}$ ,  $A_a^{(1)}$ ,  $A_a^{(2)}$  — структурные Холл-факторы для первой и второй зон при  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$  (индекс  $c$ ) и  $\mathbf{H} \perp \mathbf{c}$  (индекс  $a$ ).

На рис. 1 представлены экспериментальные данные по термоэдс  $S_{11}$  и  $S_{33}$  и ее абсолютной ( $\Delta S$ ) анизотропии, на рис. 2 — температурные зависимости компонент коэффициента Холла для образцов  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , стехиометрического и легированного оловом, и их сравнение с рассчитанными значениями. Изменение анизотропии термоэдс и соотношения между компонентами тензора Холла с ростом концентрации дырок связано с продвижением уровня Ферми в дополнительный экстремум валентной зоны и с изменением его относительного влияния. Из рис. 1 видно, что и экспериментальные и теоретические зависимости демонстрируют уменьшение величины  $\Delta S$  с увеличением концентрации дырок. Функция, описывающая  $\Delta S$  в рамках двухзонной модели (формула 14Р из [6]), имеет максимум при соотношении основных и дополнительных дырок  $\nu$ , равном  $\nu^2/(1+\nu)^2 = b_a b_c$ . Смещение значения  $\nu$  в сторону меньших или больших значений приводит к уменьшению  $\Delta S$ , что и наблюдается на эксперименте. Наблюдаемое различие между экспериментальными и рассчитанными значениями можно объяснить тем, что в наших расчетах учитывалось лишь влияние двухзонности на анизотропию термоэдс. Если же учесть анизотропию термоэдс, связанную с влиянием смешанного механизма рассеяния, как это было сделано в [10], то согласие между теорией и экспериментом станет значительно лучше.

Кроме того, при увеличении концентрации дырок  $p$  возрастает относительная роль более изотропного акустического рассеяния. Поясним это обстоятельство более подробно. Поскольку в случае смешанного механизма рассеяния и вырожденной статистики обратная величина наблюдаемой (суммарной) подвижности равна сумме вкладов обратных парциальных подвижностей, определяемых различными механизмами рассеяния, с ростом концентрации дырок парциальный вклад примесного рассеяния остается постоянным, а вклад в подвижность, обусловленный акустическим рассеянием дырок, изменяется по закону  $u_{ac} \sim p^{-1/3}$ . На заметную роль акустического рассеяния в исследованных образцах с Sn указывает и температурная зависимость холловской подвижности  $u \sim T^{-\nu}$  с показателем степени  $\nu$ , близким к 1.

Сделанные нами оценки показывают, что улучшения согласия расчетов с экспериментом можно достичь, если предположить заметную непараболичность дополнительного легкого экстремума валентной зоны с величиной параметра непараболичности  $\lambda = d \ln m^*/d \ln p \approx 0.3$ .

Таким образом, в работе подтверждено, что олово в теллуриде сурьмы является глубоким акцептором. Это

позволило провести исследования зонного спектра в  $\text{Sb}_2\text{Te}_3:\text{Sn}$  при энергии Ферми  $\epsilon_F$ , продвинутой примерно на  $\sim 0.1$  eV в глубь валентной зоны по сравнению с нелегированным  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ . При этом существенных изменений параметров энергетических зон не наблюдалось. Полученные данные по анизотропии коэффициентов Зеебека и Холла подтвердили существование легкого дополнительного экстремума в валентной зоне.

Отсутствие особенностей в электронной структуре  $\text{Sb}_2\text{Te}_3:\text{Sn}$  в отличие от  $\text{Bi}_2\text{Te}_3:\text{Sn}$  указывает на то, что электронная структура валентной зоны  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  не изменяется при легировании атомами олова и, следовательно, не содержит резонансных состояний Sn.

## Список литературы

- [1] J. Horak, P. Lostak, M. Matyas. Phys. Stat. Sol. (b) **129**, 381 (1985).
- [2] Л.Д. Иванова, Ю.В. Гранаткина, Ю.А. Сидоров. Неорганические материалы **34**, 34 (1998).
- [3] П.Н. Шеров, Е.И. Шведков, Н.В. Тимофеева. Неорганические материалы **26**, 2, 275 (1990).
- [4] И.В. Гасенкова, М.К. Житинская, С.А. Немов, Т.Е. Свечникова. ФТТ **41**, 11, 1969 (1999).
- [5] Л.Д. Иванова, С.А. Бровикова, Г. Зуссманн, П. Ренсхаус. Неорганические материалы **31**, 6, 739 (1995).
- [6] М.К. Житинская, С.А. Немов, Л.Д. Иванова. ФТТ **44**, 1, 41 (2002).
- [7] A. Middendorf, K. Dietrich, G. Landwehr. Solid State Commun. **13**, 443 (1973).
- [8] И.А. Смирнов, А.А. Андреев, В.А. Кутасов. ФТТ **10**, 6, 1782 (1968).
- [9] B. Rönlund, O. Beckman, H. Levy. J. Phys. Chem. Sol. **26**, 1281 (1965).
- [10] M. Stordeur. Phys. Stat. Sol. (b) **124**, 439, 799 (1984).