

Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку данного исследования в рамках гранта № 94-02-05867. Исследование, представленное в данной публикации, частично финансировано Международным научным фондом (грант N RFR000).

### Список литературы

- [1] Лифшиц И.М., Пушкарлов Х. Письма в ЖЭТФ 11, 9, 456 (1970).
- [2] Косевич А.М. ФНТ 4, 7, 902 (1978).
- [3] Воронов В.П., Косевич А.М. ФНТ 6, 3, 371 (1980).
- [4] Молоцкий М.И., Ростовцев В.С. ФТТ 24, 9, 2564 (1982).
- [5] Варданян Р.А., Киракосян Г.Г., Кравченко В.Я. ФТТ 30, 12, 3565 (1988).
- [6] Гольдфарб М.В., Молоцкий М.И., Шмурак С.З. ФТТ 32, 8, 2398 (1990).
- [7] Шикин В.Б., Шикина Н.И. ФТТ 30, 5, 1297 (1988).
- [8] Кусов А.А., Клиггер М.И., Закревский В.А. ФТТ 31, 7, 67 (1989).
- [9] Колюбякин А.И., Осипьян Ю.А., Шевченко С.А. ЖЭТФ 77, 3(9), 975 (1979).
- [10] Колюбякин А.И., Осипьян Ю.А., Шевченко С.А. ЖЭТФ 93, 7, 248 (1987).
- [11] Гончаров В.А., Осипьян Ю.А., Шевченко С.А. ФТТ 29, 7, 1928 (1987).
- [12] Кадич А., Эделен Д. Калибровочная теория дислокаций и дисклинаций. М. (1987). 168 с.
- [13] Osipov V.A. Physica A175, 369 (1991).
- [14] Osipov V.A. J. Phys. A: Math. Gen. 26, 1375 (1993).
- [15] Osipov V.A. Phys. Lett. A193, 1, 97 (1994).
- [16] Владимиров В.И., Романов А.Е. Дисклинация в кристаллах. Л. (1986). 223 с.

УДК 631.315.592

© Физика твердого тела, том 37, № 9, 1995  
Solid State Physics, vol. 37, N 9, 1995

## О НЕПАРАБОЛИЧНОСТИ СПЕКТРА ЭЛЕКТРОНОВ В $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ И В ТВЕРДОМ РАСТВОРЕ $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$

*С.А.Алиев, Ш.С.Исмаилов, И.Г.Тагиев*

Институт физики академии наук Азербайджана,

370143, Баку, Азербайджан

(Поступило в Редакцию 23 июня 1994 г.

В окончательной редакции 15 марта 1995 г.)

В работе [1] теоретически рассмотрено взаимодействие зоны проводимости с валентной зоной в узкозонных полупроводниках с экстремумами, смещенными в  $k$ -пространстве ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и его аналоги), и показано, что оно приводит к непараболичности зон. Однако в отличие от кейновского спектра, справедливого для узкозонных полупроводников с экстремумами, расположенными в одних и тех же симметричных точках зоны Бриллюэна, в этом случае появляются нечетные по  $k$ -члены, начиная с кубического. В [2] нами сообщалось о непараболичности зоны проводимости  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

В данной работе анализируются результаты по исследованию концентрационных и температурных зависимостей эффективных масс электронов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и твердого раствора  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ . Проведено комплексное исследование термоэлектрических и термомангнитных

свойств  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  в интервале температур 80–300 К с концентрациями  $n = (0.6 \div 9.0) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  и  $(1.0 \div 12.7) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  соответственно. Образцы с высокой концентрацией были получены легированием стехиометрических составов до 0.1 mol.%  $\text{CdCl}_2$ .

На основании измерений эффекта Холла  $R$ , электропроводности  $\sigma$ , термоэдс  $\alpha$ , магнитотермоэдс  $\Delta\alpha$  и поперечного эффекта Нернста-Эттингсгаузена  $Q_{\perp}$  по известной методике определена эффективная масса плотности состояний на дне зоны проводимости  $m_{d_0}^*$  и на уровне Ферми  $m_d^*$ .

На рис. 1 представлена температурная (а) и концентрационная (б) зависимости эффективной массы  $m_d^*/m_0$ . Как видно, в  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$   $m_{d_0}^*$  от температуры почти не зависит. Концентрационная зависимость  $m_d^*(n)$  в представленных координатах ( $(m_d^*/m_0)^2$ ,  $n^{2/3}$ ) имеет линейный ход. По данным  $m_d^*(n)$  методом экстраполяции ( $n \rightarrow 0$ ) определены эффективная масса на дне зоны проводимости ( $m_{d_0}^* = 0.32m_0$ ) и ширина запрещенной зоны ( $\varepsilon_g = 0.15 \text{ eV}$ ). Их этих данных следует, что температурные зависимости  $m_d^*/m_0(T)$  и  $m_{d_0}^*/m_0(T)$  в  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  обусловлены постоянством  $\varepsilon_g(T)$ .

В [3] с помощью исследования тензоров электропроводности и гальваномангнитных коэффициентов определены отношения  $m_1/m_2$ ,  $m_1/m_3$  и  $m_2/m_3$  при различных концентрациях. Совместное использование этих данных с нашими результатами позволило вычислить составляющие эффективных масс для каждого эллипсоида. В частности, для образца с  $n = 1.5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  получено  $m_3/m_2 = 0.239$ ,  $m_1/m_3 = 0.236$ ,  $m_1/m_2 = 0.056$ ,  $m_d = 0.512m_0$ .

Используя эти значения в  $m_d = N^{2/3}(m_1m_2m_3)^{1/3}$ , выражая  $m_1$ ,  $m_2$  через  $m_3$ , мы получили  $m_3 = 0.155m_0$ ,  $m_2 = 0.648m_0$  и  $m_1 = 0.037m_0$ . Для образцов с  $n = 2.1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$   $m_3 = 0.165m_0$ ,  $m_2 = 0.676m_0$ ,  $m_1 = 0.036m_0$ .

Идентичные исследования проведены и для твердого раствора  $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ . Результаты представлены на рис. 2 в виде температурных и концентрационных зависимостей. Как видно, в твердом растворе в отличие от  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  эффективная масса с температурой слегка растет, причем это наиболее заметно в образцах с высокой концентрацией. Концентрационная зависимость в представленных координатах также имеет линейный ход. Для сравнения на этом рисунке приведены и данные для  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Очевиден и тот факт, что эффективная масса на уровне Ферми независимо от уровня заполнения зоны проводимости в твердом растворе значительно больше, чем в  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

Из данных  $m_d^*(n)$  определены температурные зависимости эффективной массы на дне зоны проводимости и ширины запрещенной зоны. Получено, что в системе Bi-Te-Se с увеличением содержания Se в твердом растворе возрастает ширина запрещенной зоны  $\varepsilon_g$ , причем она слегка увеличивается с температурой, что и приводит к соответствующим изменениям  $m_{d_0}^*(T)$  и  $m_d^*(T)$ . Это является одной из причин возрастания термоэлектрической эффективности  $z$  в твердых растворах  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2-x}\text{Se}_x$ .

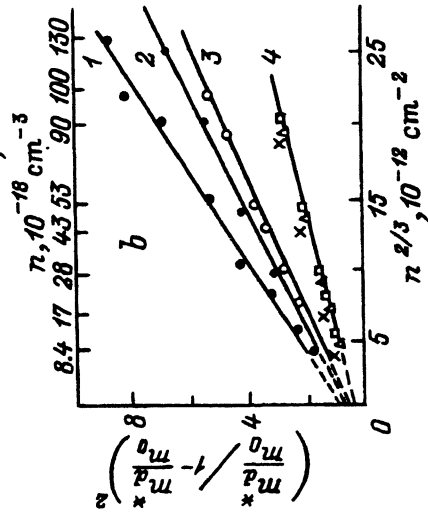
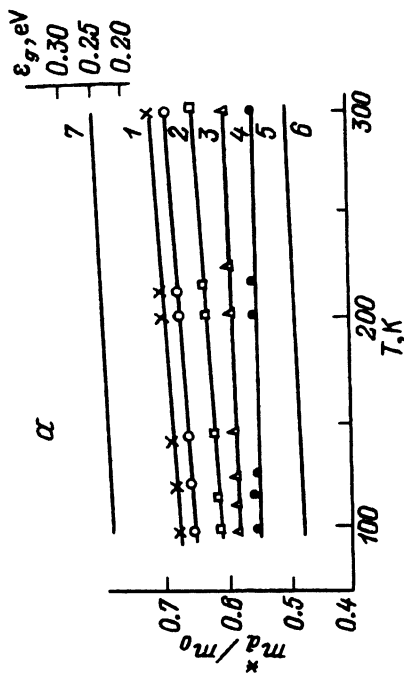


Рис. 2. Температурные (а) и концентрационные (б) зависимости эффективной массы носителей заряда в  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{SeO}_3$ .  
 а)  $n$  ( $10^{-19} \text{ cm}^{-3}$ ): 1 — 12.7, 2 — 10.3, 3 — 9, 4 — 5.3, 5 — 2.8, 6 —  $m_{d0}^*$ ; 7 —  $\epsilon_g$ . б)  $T$  (К): 1 — 300, 2 — 200, 3 — 100; 4 —  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

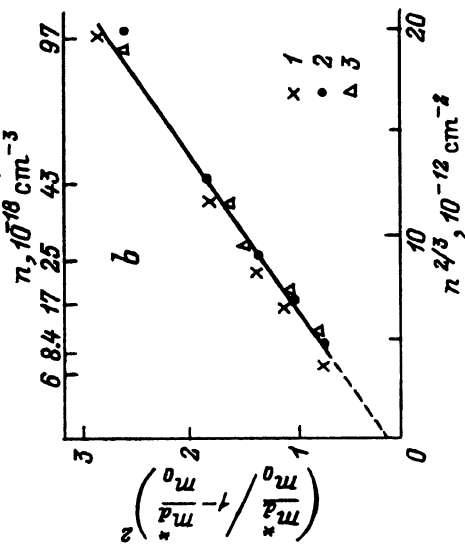
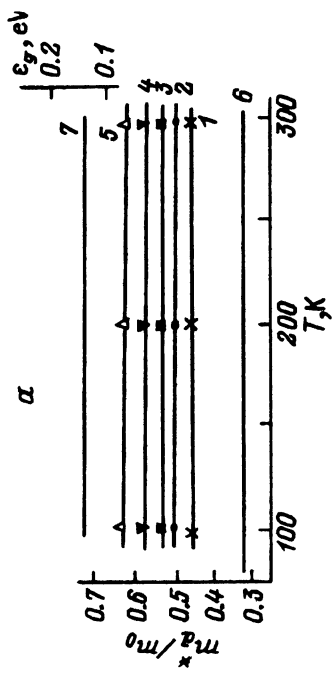


Рис. 1. Температурные (а) и концентрационные (б) зависимости эффективной массы носителей заряда в  $\text{Bi}_2\text{Te}_2$ .  
 а)  $n$  ( $10^{-18} \text{ cm}^{-3}$ ): 1 — 7.5, 2 — 16, 3 — 25, 4 — 43, 5 — 87, 6 —  $m_{d0}^*$ ; 7 —  $\epsilon_g$ . б)  $T$  (К): 1 — 100, 2 — 200, 3 — 300.

В [4] подробно обсуждается зависимость  $z$  от эффективной массы. Для этого вводится параметр  $\mu_0 \left(\frac{m^*}{m_0}\right)^{3/2}$  ( $\mu_0$  — подвижность), зависящий от механизма рассеяния и эффективной массы. Показано, что в приближении квадратичного закона дисперсии и рассеяния электронов на акустических фононах  $z \sim \left(\frac{m^*}{m_0}\right)^{-1}$ . Однако учет непараболичности спектра приводит к существенному изменению параметра  $\mu_0 \left(\frac{m^*}{m_0}\right)^{3/2}$  и вывода о механизме рассеяния. Так, в случае непараболического спектра при рассеянии на акустических фононах  $\mu_0 \left(\frac{m^*}{m_0}\right)^{3/2}$  от эффективной массы не зависит, а в случае рассеяния на полярных оптических и пьезоакустических фононах  $\mu_0 \left(\frac{m^*}{m_0}\right)^{3/2} \sim \left(\frac{m^*}{m_0}\right)^{1/2}$  [5]. В [6] показано, что в твердых растворах Bi-Te-Se в интервале температур 100–300 К данные о подвижности  $\mu_0(T, n)$ , термоэдс  $\alpha(T, n)$ , продольном  $\Delta\alpha(n, T)$  и поперечном  $\varepsilon_g(T, n)$  термомагнитных эффектах с учетом непараболичности зоны проводимости хорошо описываются при рассеянии на полярных оптических фононах.

Вызывают интерес температурные зависимости  $m_d^*(T)$ ,  $m_{d_0}(T)$  и  $\varepsilon_g(T)$ . Ранее аналогичные исследования были проведены для узкозонных полупроводников HgSe, CdHgTe, Ag<sub>2</sub>Te с кейновским законом дисперсии [7–9]. Во всех случаях было обнаружено уменьшение  $m^*$  и  $\varepsilon_g$  с температурой. Данные о температурной зависимости  $m^*$  и  $\varepsilon_g$  в твердых растворах на основе теллурида висмута обсуждаются в [10, 11]. Увеличение эффективной массы с ростом температуры наблюдалось в твердых растворах Bi<sub>2</sub>Te<sub>3-x</sub>Se<sub>x</sub> [10]. В [11] по данным температурной зависимости электропроводности и коэффициента термоэдс в приближении квадратичного закона дисперсии и рассеяния на акустических фононах определена  $m^*(T)$ . Показано, что рост  $m^*$  с температурой при увеличении состава ( $x$ ) сначала ослабевает, а затем  $m^*$  уменьшается с увеличением  $T$ . Предполагается, что при этом взаимодействие носителей заряда с фононами вызывает уменьшение ширины запрещенной зоны и связанной с ней эффективной массы, а возможная непараболичность закона дисперсии — увеличение усредненной по энергии эффективной массы с температурой. В настоящей работе  $m^*$  определялась по данным  $R_\infty$  и  $\alpha_\infty$  при классически сильном магнитном поле, обуславливающим независимость их от механизма рассеяния. Расчет проводился по формулам, справедливым при неквадратичном законе дисперсии. Как видно из рис. 2, в данном случае нет даже тенденции к изменению наклона  $m^*(T)$ . Возрастание  $m^*(T)$  можно было бы объяснить, как и в [11], действием сильной непараболичности. Однако хорошо известно, что в узкозонных полупроводниках между эффективной массой и шириной запрещенной зоны имеется прямая связь [12]. Этот вопрос подробно анализирован в [12] на примере халькогенидов свинца. Показано, что положительные температурные коэффициенты ширины запрещенной зоны и эффективных масс в халькогенидах свинца обусловлены тепловым расширением решетки и взаимодействием носителей заряда с фононами, если при этом взаимодействие валентной зоны и зоны проводимости вносит существенный вклад в  $\varepsilon_g$ . Для выявления преобладающего механизма температурной зависимости  $\varepsilon_g(T)$  и  $m^*(T)$  в твердых растворах BiTeSe необходимы дополнительные данные о сжимаемости, коэффициенте линейного расширения, о влиянии давления на  $\varepsilon_g$  и  $m^*$ .

Как известно, в случае непараболической зоны выявление энергетического спектра можно провести из анализа концентрационной зависимости  $m(n)$ . Из вышеприведенных экспериментальных данных нам не удалось выделить разницу между кейновской моделью и моделью, изложенной в [1]. Прежде всего это обусловлено тем, что эффективная масса, определенная по данной методике, является усредненной массой плотности состояний и тем, что по мере заполнения зоны анизотропия кинетических коэффициентов исчезает. Действительно, анизотропия проводимости, определенная по методике, изложенной в [1], при концентрациях  $n \geq 1 \cdot 10^{19}$  см оказалась ничтожно малой. Измерения  $R$  и  $\alpha$  в двух кристаллографических направлениях также не обнаружили анизотропии этих величин. Можно полагать, что при сильном заполнении зоны проводимости не только исчезает анизотропия кинетических коэффициентов, но несущественно отличаются энергетические спектры предложенного в [1] и кейновского типов. Для выявления тонкой структуры спектра необходимо получить данные о концентрационной зависимости составляющих тензора эффективной массы.

Из полученных нами данных однозначно следует, что действительно зона проводимости  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и твердого раствора  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  непараболическа, закон дисперсии, оцененной по концентрационной зависимости эффективной массы плотности состояний, близок к кейновскому.

#### Список литературы

- [1] Грязнов О.С., Игнатьев Р.Н., Мойжес Б.Я. ФТП 17, 6, 1138 (1983).
- [2] Алиев С.А., Кахраманов К.Ш., Исмаилов Ш.С., Селимзаде Р.И. Деп. в ВИНТИ, рег. № 1170-1183.
- [3] Schöder B., von Middendorff A., Köhler H., Landwehr G. Phys. Stat. Sol. (b) 59, 561 (1973).
- [4] Гольцман Б.М., Кудинов В.А., Смирнов И.А. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . М. (1972). 402 с.
- [5] Аскеров Б.М. Электронные явления переноса в полупроводниках. М. (1985). 301 с.
- [6] Алиев С.А., Кахраманов К.Ш., Исмаилов Ш.С., Агаев А.М. Деп. в ВИНТИ, рег. № 508-84.
- [7] Алиев С.А., Коренблит Л.Л., Шалыт С.С. ФТТ 7, 6, 974 (1965).
- [8] Алиев С.А., Гаджиев Т.Г., Алиев Э.М., Алиев М.И. Изв. АН АзССР. Сер. физ.-техн. и мат. наук, 6, 83 (1969).
- [9] Алиев С.А., Суюнов У.Х., Алиев М.И. Изв. АН АзССР. Сер. физ.-техн. и мат. наук, 1, 63 (1973).
- [10] Beckmann O., Bergvall P., Tripathi K. Ark. Fys. 28, 3, 215 (1965).
- [11] Гольцман Б.М., Иконникова Г.Н., Кутасов В.А., Равич Ю.И. ФТТ 27, 2, 542 (1985).
- [12] Равич Ю.А., Ефимова Б.А., Смирнов И.А. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца  $\text{PbTe}$ ,  $\text{PbSe}$ ,  $\text{PbS}$ . М. (1968). 351 с.