

О зонной структуре Bi_2Te_3

© С.А. Немов^{1,2,4}, Ю.В. Улашкевич³, А.А. Рулимов^{1,¶}, А.Е. Демченко¹,
А.А. Аллаххах¹, И.В. Свешников⁴, М. Джафаров⁵

¹ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
195251 Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“,
197022 Санкт-Петербург, Россия

³ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

⁴ Забайкальский государственный университет,
672039 Чита, Россия

⁵ Азербайджанский технический университет,
Az-1148 Гянджа, Азербайджан

¶ E-mail: rulimov@gmail.com

(Поступила в Редакцию 20 декабря 2018 г.

В окончательной редакции 24 декабря 2018 г.

Принята к публикации 28 декабря 2018 г.)

На кристаллах $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$, выращенных методом Чохральского, измерены температурные зависимости электропроводности, коэффициентов Холла, термоэдс и поперечного эффекта Нернста–Эттингсгаузена в интервале температур 77–450 К и спектр пропускания в диапазоне 400–5250 см^{-1} при комнатной температуре. Показано, что для объяснения температурных зависимостей параметра рассеяния и отношения термоэдс к температуре необходимо учитывать сложное строение валентной зоны и вклад тяжелых дырок в явления переноса. Сделанные оценки зонных параметров в рамках двухзонной модели дают значения эффективной массы дырок порядка массы свободного электрона и энергетического зазора между неэквивалентными экстремумами порядка нескольких сотых эВ. На спектре поглощения, полученном из пропускания, в диапазоне частот $\nu \geq 1000 \text{ см}^{-1}$ наблюдается резкий подъем поглощения, обусловленный непрямыми межзонными переходами с запрещенной зоной $E_g \approx 0.14 \text{ эВ}$. Спектр поглощения, рассчитанный из данных по отражению с помощью соотношений Крамерса–Кронига, находится в согласии с измеренным.

DOI: 10.21883/FTP.2019.05.47547.05

1. Введение

Полупроводниковые материалы на основе теллурида висмута в настоящее время широко используются для создания термоэлектрических преобразователей энергии, работающих в интервале температур $T = 200\text{--}600 \text{ К}$. В то же время актуальной остается задача улучшения характеристик подобных термоэлектрических материалов, что предполагает всестороннее исследование их физических (в том числе оптических) свойств. Исследуя оптические функции, можно в ряде случаев получить информацию о состоянии электронной подсистемы материала, не вдаваясь в конкретизацию картины механизмов рассеяния носителей заряда, обычно весьма сложную, чего не избежать при интерпретации данных, полученных при исследовании явлений переноса.

Значительный объем экспериментальных данных, выполненных к семидесятым годам прошлого века, по электрофизическим и оптическим свойствам полупроводниковых слоистых материалов на основе халькогенидов висмута и сурьмы систематизирован и обобщен в монографиях [1,2]. Однако зонная структура данных соединений до сих пор является дискуссионной. Это связано с тем, что температурные зависимости элек-

тропроводности $\sigma(T)$ и коэффициента термоэдс $\alpha(T)$ не отличаются какими-либо особенностями и имеют вид, характерный для участия в кинетических явлениях одного сорта носителей тока (однозонная модель). Коэффициент Нернста–Эттингсгаузена $Q(T)$ также не имеет ярко выраженных аномалий. Поэтому экспериментальные данные по кинетическим явлениям ($\sigma(T)$, $\alpha(T)$, $Q(T)$) допускают их качественное и количественное описание в рамках однозонной модели валентной зоны. В частности, это приближение используется для оценки зонных параметров в четверных твердых растворах $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_3$ [3] и Bi_2Te_3 [4], а также при расчете термоэлектрических параметров приборов.

Отметим, что исключение составляют данные по температурной зависимости коэффициента Холла $R(T)$, который характеризуется значительным ростом (в 1.5–2 раза) в диапазоне температур 77–300 К [1,2,4]. Традиционно в физике полупроводников подобный рост коэффициента Холла с температурой связывается с перераспределением легких и тяжелых дырок между основным и дополнительным экстремумами валентной зоны. Однако данное объяснение не является единственным. К вышеописанному росту R может приводить увеличение холл-фактора, обусловленное непараболичностью закона дисперсии и уменьшением степени вырож-

дения электронного газа. Подобный эффект, в частности, наблюдается в соединении PbSe [5]. Ряд металлов также характеризуется зависимостью коэффициента Холла от температуры при неизменной концентрации электронов.

В настоящей работе мы провели совместный анализ наших и литературных данных по явлениям переноса и оптическим свойствам p -Bi₂Te₃.

2. Кристаллы и эксперимент

Кинетические коэффициенты и спектры пропускания $T(\nu)$ измерялись по стандартным методикам на кристаллах p -Bi₂Te₃, выращенных методом Чохральского [6]. Экспериментальные измерительные методики подробно описаны в работах [6–8].

Полученные нами экспериментальные данные по кинетическим явлениям и оптическим свойствам близки к опубликованным ранее [1,4,9]. Существенные новые результаты представлены на рисунках.

3. Обсуждение результатов

3.1. Явления переноса

На наш взгляд, экспериментальные данные по термоэдс позволяют делать выбор между однозонной и двухзонной моделями энергетического спектра валентной зоны Bi₂Te₃. В самом деле, для вырожденных образцов p -типа проводимости коэффициент термоэдс описывается выражением

$$\alpha = \frac{k_0 \pi^2 k_0 T}{e \cdot 3 \mu} (r + 1), \tag{1}$$

в котором k_0 — постоянная Больцмана; e — модуль заряда электрона; T — абсолютная температура; r — параметр рассеяния — показатель степени в энергетической зависимости времени релаксации $\tau(\varepsilon) \propto \varepsilon^{r-1/2}$; μ — химический потенциал, связанный с концентрацией носителей тока p (дырков в образцах p -типа) соотношением

$$\mu = \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{2/3} \frac{h^2}{2m^*} p^{2/3}, \tag{2}$$

где h — постоянная Планка; m^* — эффективная масса.

Химический потенциал вырожденных полупроводников слабо изменяется в интервале температур 100–300 К в соответствии с формулой

$$\mu = \mu_0 \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_0 T}{\mu_0} \right)^2 \right], \tag{3}$$

где μ_0 — значение химического потенциала, экстраполированное к 0 К.

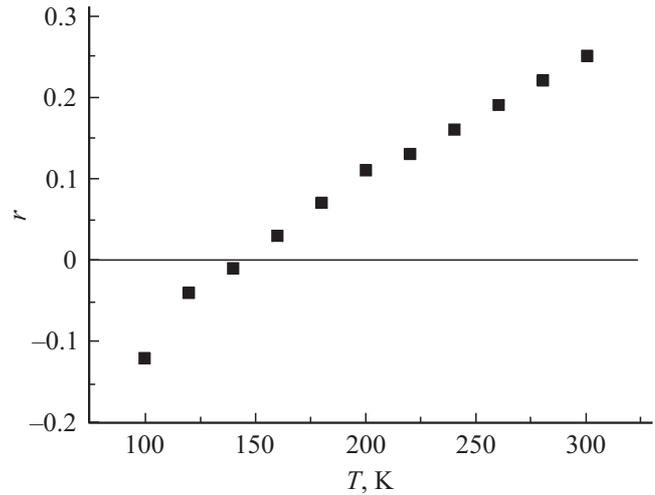


Рис. 1. Температурная зависимость параметра рассеяния r в кристалле p -Bi₂Te₃ с концентрацией дырок $p \approx 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Величина p определялась из большей компоненты тензора Холла R_{321} при $T = 77 \text{ К}$.

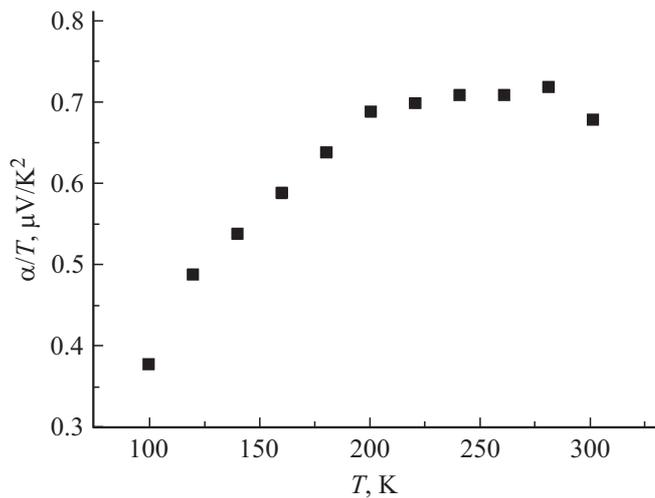


Рис. 2. Температурная зависимость отношения коэффициента термоэдс к температуре (α/T) в кристалле p -Bi₂Te₃ с концентрацией дырок $p \approx 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

Из (1) получаем отношение

$$\frac{\alpha}{T} = \frac{k_0^2 \pi^2 (r + 1)}{e \cdot 3 \mu(T)}, \tag{4}$$

которое слабо зависит от температуры. Дело в том, что из данных по поперечному эффекту Нернста–Эттингсгаузена следует, что доминирующий механизм рассеяния носителей тока в Bi₂Te₃ в интервале температур 77–400 К — это рассеяние на длинноволновых акустических фононах. Для этого механизма рассеяния параметр $r = 0$. Расчет параметра r для кристалла с холловской концентрацией дырок $p = 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ из комбинации четырех кинетических коэффициентов по

формуле:

$$\frac{r - 0.5}{r + 1} = \frac{Q}{R\sigma\alpha}, \quad (5)$$

где σ — удельная электропроводность, дает значения близкие к нулю в исследованном диапазоне температур (см. рис. 1), что подтверждает доминирующий характер акустического механизма рассеяния.

Однако следует отметить, что наблюдаемый на рис. 1 рост с температурой параметра рассеяния не может быть объяснен в предположении, что в явлениях переноса участвует один сорт носителей тока. Таким образом, необходимо учитывать сложное строение валентной зоны и вклад по крайней мере второго сорта дырок в кинетические явления. В пользу этого вывода свидетельствует также наблюдаемый на рис. 2 значительный рост отношения α/T с температурой.

Оценки параметров тяжелых дырок были сделаны из данных по кинетическим коэффициентам по формулам для двухзонной модели методом, описанным в работе [7]. Эффективная масса плотности состояний тяжелых дырок (m^*) оказалась примерно равной массе свободного электрона (m_0), т.е. $m^* \approx m_0$, а энергетический зазор между неэквивалентными экстремумами $\Delta E_v \approx 0.02$ эВ.

3.2. Спектр поглощения

Экспериментальная картина по спектрам поглощения Bi_2Te_3 сложная [1,10], допускающая несколько вариантов интерпретаций. Поэтому мы предприняли попытку измерить непосредственно поглощение тонкой пластинки кристалла теллурида висмута, полученной на скотче при обновлении поверхности скола. Один из таких спектров представлен на рис. 3. Так как даже наиболее тонкая пластинка получилась достаточно толстой, в спектральной области выше 2200 cm^{-1} наблюдается полное поглощение, поэтому спектр приведен в редуцированном виде. Выбросы, наблюдаемые в спектре ниже

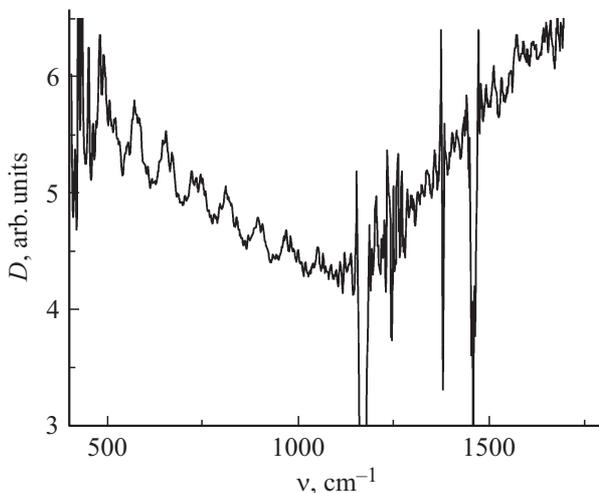


Рис. 3. Спектр поглощения $D = f(\nu)$ тонкой пластинки исследуемого кристалла $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3 : \text{Sn}$ на скотче.

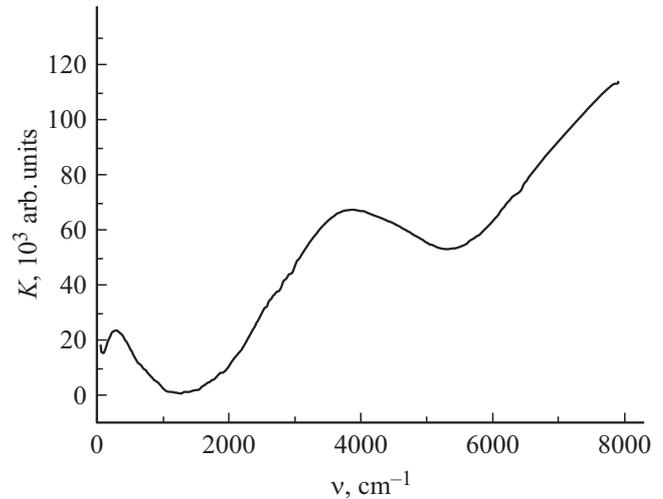


Рис. 4. Расчетный спектр поглощения в виде $K = f(\nu)$, вычисленный с помощью соотношения Крамерса–Кронига из спектра отражения из работы [9], совместно с „пришитым“ спектром отражения из работы [11].

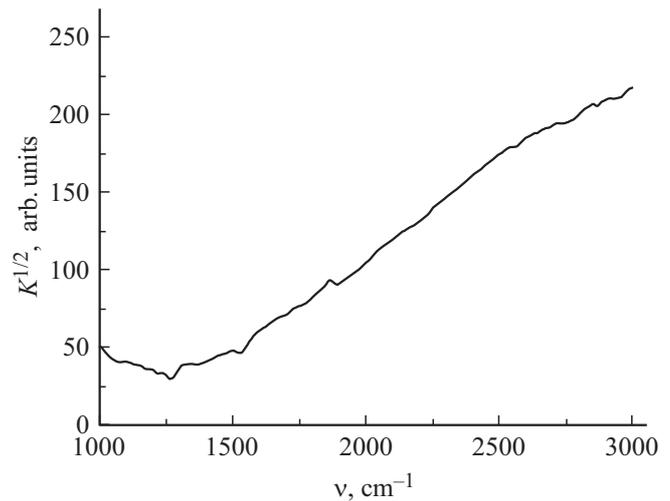


Рис. 5. Зависимость квадратного корня из поглощения $K = f(\nu)$ от ν .

указанной частоты, относятся к неполной компенсации полос скотча и могут быть устранены.

Спектр пропускания имеет типичный для полупроводников вид с максимумом в районе 1100 cm^{-1} . В области более высоких частот наблюдается резкий спад пропускания, соответствующий фундаментальному поглощению теллурида висмута, обусловленному межзонными переходами. При $\nu < 1100 \text{ cm}^{-1}$ происходит уменьшение пропускания, обусловленное свободными носителями.

В работе [9] был получен спектр отражения кристалла $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3 : \text{Sn}$ в широком интервале частот $50\text{--}7900 \text{ cm}^{-1}$. Расширить эту область до 12 эВ можно, если „пришить“ к этому спектру спектр отражения, полученный в работе [11]. Это позволяет с помощью преобразования Крамерса–Кронига вычислить спектр поглощения кри-

сталла (рис. 4). На рис. 3 и 4 наблюдается подобие расчетного и экспериментального спектров поглощения, что свидетельствует о корректности выполненных экспериментов и расчетов. Для непрямых межзонных переходов наблюдается линейная зависимость между частотой и квадратным корнем из поглощения (рис. 5), экстраполяция которой к нулевому поглощению позволяет определить величину запрещенной зоны E_g . Для спектра на рис. 4 эта величина оказалась равной 0.14 эВ, что близко к величине, указанной в работе [1]. Детальный анализ края фундаментального поглощения указывает также на наличие прямых оптических переходов с энергией 0.21 эВ, что подтверждает сложную структуру зонного спектра Bi_2Te_3 .

4. Заключение

Таким образом, выполненное в настоящей работе исследование явлений переноса свидетельствует о сложном строении валентной зоны Bi_2Te_3 . В рамках двухзонной модели сделаны оценки эффективной массы тяжелых дырок $m^* \approx m_0$ и энергетического зазора между экстремумами легких и тяжелых дырок $\Delta E_v \approx 0.02$ эВ.

Полученные нами данные по поглощению подтверждают, что наблюдаются как непрямые межзонные переходы с запрещенной зоной около 0.14 эВ, так и прямые с энергией 0.21 эВ, что также свидетельствует в пользу сложной структуры зон в Bi_2Te_3 .

Экспериментально измеренный спектр поглощения находится в согласии с расчетным, полученным с помощью соотношений Крамерса–Кронига из данных по отражению $R(\nu)$.

Список литературы

- [1] Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов. *Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3* (М., Наука, 1972).
- [2] Б.М. Гольцман, З.М. Дашевский, В.И. Кайданов, Н.В. Коломоец. *Пленочные термоэлементы: физика и применение* (М., Наука, 1985).
- [3] Л.Н. Лукьянова, В.А. Кутасов, П.П. Константинов. *ФТТ*, **47** (2), 224 (2005).
- [4] М.К. Житинская, В.И. Кайданов, С.А. Немов. Деп. в ВИНТИ, 1976, № 3628-76, с. 23.
- [5] Ю.И. Равич, Б.А. Ефимова, И.А. Смирнов. *Методы исследования полупроводниковых материалов в применении к халькогенидам свинца PbTe , PbSe и PbS* (М., Наука, 1968).
- [6] С.А. Немов, Г.Л. Таранасов, В.И. Прошин, М.К. Житинская, Л.Д. Иванова, Ю.В. Гранаткина. *ФТП*, **43**, 1629 (2009).
- [7] С.А. Немов, Н.М. Благих, А. Аллаххях, Л.Д. Иванова, М.Б. Джафаров, А.Е. Демченко. *ФТТ*, **58** (11), 2208 (2016).
- [8] С.А. Немов, Ю.В. Улашкевич, А.В. Поволоцкий, И.И. Хламов. *ФТП*, **50**, 1343 (2016).
- [9] С.А. Немов, Ю.В. Улашкевич, А.А. Аллаххях. *ФТП*, **51**, 1346 (2017).
- [10] А.Н. Вейс. *Термоэлектрики и их применения* (СПб., Изд-во ФТИ им. А.И. Иоффе, 2006).
- [11] V.V. Sobolev et al. *Phys. Status Solidi B*, **30**, 349 (1968).

Редактор А.Н. Смирнов

Features of the Bi_2Te_3 band structure

S.A. Nemov^{1,2,4}, Yu.V. Ulashkevich³, A.A. Rulimov¹, A.E. Demchenko¹, A.A. Allahkhah¹, I.V. Sveshnikov⁴, M. Dzhaferov⁵

¹ Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, 195251 St. Petersburg, Russia

² St. Petersburg Electrotechnical University „LETI“, 197022 St. Petersburg, Russia

³ Ioffe Institute, 194021 St. Petersburg, Russia

⁴ Zabaikal'skii State University, 672039 Chita, Russia

⁵ Azerbaijan Technical University, Az-1148 Ganja, Azerbaijan

Abstract The temperature dependences of electrical conductivity, the Hall, the Seebeck and the Nernst–Ettingshausen transverse effect coefficients in the temperature range from 77 to 450 K as well as the transmission spectrum in the frequency range 400–5250 cm^{-1} at room temperature were measured in p - Bi_2Te_3 crystals synthesized by the Czochralski method. It was shown that it is necessary to take into account the complex structure of the valence band and the contribution of heavy holes to explain the temperature dependences of the scattering parameter and the ratio between thermopower and temperature. Estimates of the band parameters made in the two-band model showed that m^* (effective mass of holes) value is of the order of m_0 (the free electron mass) value and the energy gap between the nonequivalent extrema is of the order of several hundredths of eV. On the absorbance spectrum obtained from the transmittance a sharp increase in the absorption due to indirect interband transitions with the band gap $E_g \approx 0.14$ eV is observed in the frequency range $\nu \geq 1000$ cm^{-1} . The absorbance spectrum calculated from the reflection data using the Kramers–Kronig relations is in agreement with the measured one.