

03,09

Ширина запрещенной зоны и тип оптических переходов на пороге межзонного поглощения в твердых растворах на основе теллурида висмута

© А.Н. Вейс¹, Л.Н. Лукьянова², В.А. Кутасов²

¹ Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, Санкт-Петербург, Россия

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: alnveis@mail.ru, lidia.lukyanova@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 12 апреля 2012 г.)

Проведены исследования спектров оптического поглощения в многокомпонентных твердых растворах *n*- и *p*-типа на основе халькогенидов висмута и сурьмы с замещениями атомов в обеих подрешетках Bi_2Te_3 . Установлено, что во всех исследованных твердых растворах, как и в исходном соединении Bi_2Te_3 , на пороге межзонного поглощения при $T = 300\text{ K}$ реализуются прямые разрешенные переходы. Ширина запрещенной зоны E_g в твердых растворах $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$ слабо возрастает с ростом содержания замещенных атомов в подрешетках Bi и Te. Эти замещения атомов не приводят к увеличению E_g по сравнению с составом $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$. Из анализа спектров оптического поглощения следует, что рассматриваемые твердые растворы являются слабовырожденными, что подтверждается проведенными ранее исследованиями термоэлектрических и гальваномангнитных свойств. Установлено, что в зоне проводимости твердого раствора $\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.15}\text{S}_{0.15}$ находится дополнительный экстремум, расположенный выше основного на расстоянии не более 0.1 eV.

Работа поддержана проектом Российского фонда фундаментальных исследований № 10-08-00695а.

1. Введение

Твердые растворы на основе халькогенидов висмута и сурьмы с замещениями атомов в подрешетках теллурида висмута являются высокоэффективными термоэлектриками в интервале температур 80–550 K и широко используются для создания ветвей термоэлектрических охладителей и термогенераторов. В последнее время интерес к этим соединениям усилился в связи с наноструктурированием объемных материалов с целью получения термоэлектриков $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$ с повышенной термоэлектрической эффективностью. Топологические переходы [1–3] под высоким давлением, обнаруженные в рассматриваемых материалах, и необычные свойства топологических изоляторов [4,5] открывают новые области применения халькогенидов висмута и сурьмы. В то же время зонная структура большинства твердых растворов до сих пор исследована недостаточно.

Известно, что твердые растворы на основе теллурида висмута, как и исходное соединение Bi_2Te_3 , являются узкощелевыми полупроводниками. Ширина запрещенной зоны E_g в некоторых из них неоднократно определялась с помощью различных экспериментальных методов, однако согласие полученных при этом результатов не всегда является удовлетворительным. Так, например, в теллуриде висмута по данным оптических измерений [6–9] ширина запрещенной зоны составляет 0.125–0.16 eV; согласно результатам расчета

зонного спектра, $E_g = 0.049\text{--}0.16\text{ eV}$ [10–14], однако методом туннельной спектроскопии было получено значение $E_g = 0.20\text{ eV}$ [15]. В системе твердых растворов $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ наблюдается увеличение E_g при возрастании доли второго компонента. Наибольшая величина E_g обнаружена вблизи состава $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ [8], в котором $E_g = 0.29\text{ eV}$, при дальнейшем росте y величина E_g уменьшается и составляет в Bi_2Se_3 0.15–0.16 eV. В то же время, согласно данным теоретического расчета [16], ширина запрещенной зоны в селениде висмута равна 0.30 eV. В $p\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ ширина запрещенной зоны незначительно увеличивается вплоть до $x = 1.8$ (до 0.17–0.18 eV), после чего наблюдается резкое возрастание величины E_g [17,18], которая в Sb_2Te_3 достигает значения 0.29 eV. Однако из туннельных экспериментов следует, что в Sb_2Te_3 $E_g = 0.25\text{ eV}$ [15].

Данные, перечисленные выше, позволяют считать, что всесторонние исследования твердых растворов, в частности исследование спектров оптического поглощения, позволяющих определить ширину запрещенной зоны и тип оптических переходов на пороге межзонного поглощения, по-прежнему представляют значительный интерес.

Настоящая работа посвящена исследованию спектров оптического поглощения в многокомпонентных твердых растворах *n*- и *p*-типа, в том числе и с замещениями атомов в обеих подрешетках теллурида висмута, в которых оптическая ширина запрещенной зоны E_g ранее не определялась.

Характеристики исследованных образцов

Номер образца	Состав	$n_H, p_H, 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	$d, \mu\text{m}$	ϵ_∞	E_g, eV
1	$n\text{-Bi}_{1.84}\text{Sb}_{0.16}\text{Te}_{2.88}\text{Se}_{0.06}\text{S}_{0.06}$	2.0	2.00, 2.66	53 ± 3	0.189, 0.190
2	$n\text{-Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$	2.0	2.35, 2.36, 2.70	57 ± 6	0.228, 0.236, 0.236
3	$p\text{-Bi}_{0.75}\text{Sb}_{1.25}\text{Te}_{2.91}\text{Se}_{0.09}$	8.5	1.82, 2.10, 2.50, 3.13	70 ± 8	0.225, 0.236, 0.239, 0.247
4	$n\text{-Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.15}\text{S}_{0.15}$	27.5	2.49, 4.13	41 ± 3	0.224, 0.240

Примечание. Величины высокочастотной диэлектрической проницаемости ϵ_∞ определены при помощи расчета спектров коэффициента отражения в исследованных образцах по методу Кухарского и Субашиева [19].

2. Образцы и методика эксперимента

Использованные в работе образцы были выращены методом направленной кристаллизации и обладали проводимостью n - и p -типа. Необходимые концентрации свободных носителей заряда были получены посредством добавления избыточного теллура в твердые растворы p -типа и галогенидов металлов в материалы n -типа проводимости. Характеристики исследованных образцов представлены в таблице.

Исследование спектров коэффициента поглощения α было проведено при комнатной температуре в конфигурации, в которой вектор напряженности электрического поля световой волны был перпендикулярен оси симметрии третьего порядка. Необходимые для исследований тонкие образцы с площадью поверхности, не меньшей $1 \times 1 \text{ mm}^2$, были выколоты из слитков. Толщина образцов d определялась исходя из положения интерференционных экстремумов в спектрах коэффициента прозрачности. Все исследования были выполнены с использованием нескольких сколов (не менее чем двух) одного и того же состава. Это позволяет повысить достоверность результатов, получаемых в исследованиях, и минимизировать влияние возможных неоднородностей состава образцов на результаты измерений.

3. Оптические переходы на пороге межзонного поглощения

Спектральные зависимости коэффициента поглощения в твердых растворах $p\text{-Bi}_{0.75}\text{Sb}_{1.25}\text{Te}_{2.91}\text{Se}_{0.09}$ и $n\text{-Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.15}\text{S}_{0.15}$ при $T = 300 \text{ K}$ показаны на рис. 1. Отметим, что экспериментальные результаты, полученные на различных сколах, оказались близкими. Их различие при фиксированных значениях энергий квантов света $h\nu$ в подавляющем большинстве точек не превосходило 8%. Поэтому при анализе спектров $\alpha(h\nu)$ были использованы экспериментальные данные, усредненные по всем сколам каждого из исследованных составов. На рис. 2 показаны спектральные зависимости коэффициента поглощения в области края фундаментальной полосы в твердых растворах $n\text{-Bi}_{1.84}\text{Sb}_{0.16}\text{Te}_{2.88}\text{Se}_{0.06}\text{S}_{0.06}$, $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$, $p\text{-Bi}_{0.75}\text{Sb}_{1.25}\text{Te}_{2.91}\text{Se}_{0.09}$, $n\text{-Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.15}\text{S}_{0.15}$, построенные в координатах $\alpha^{1/2} - h\nu$, обычно применяемых

для анализа экспериментальных данных в непрямозонных полупроводниках. Эти зависимости были выделены из экспериментальных спектров $\alpha(h\nu)$ посредством вычитания составляющих, связанных со свободными носителями заряда. Для сравнения на этом же рисунке представлены экспериментальные данные для Bi_2Te_3 и $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$, полученные авторами [8]. Из рис. 2 видно, что при $\alpha < 1.2 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ экспериментальные зависимости действительно спрямляются в координатах $\alpha^{1/2} - h\nu$. Однако при больших значениях α экспериментальные точки располагаются ниже прямых, экстраполирующих зависимости $\alpha^{1/2}(h\nu)$ в коротковолновую область спектра. Эта особенность оптического поглощения исследованных твердых растворов сближает

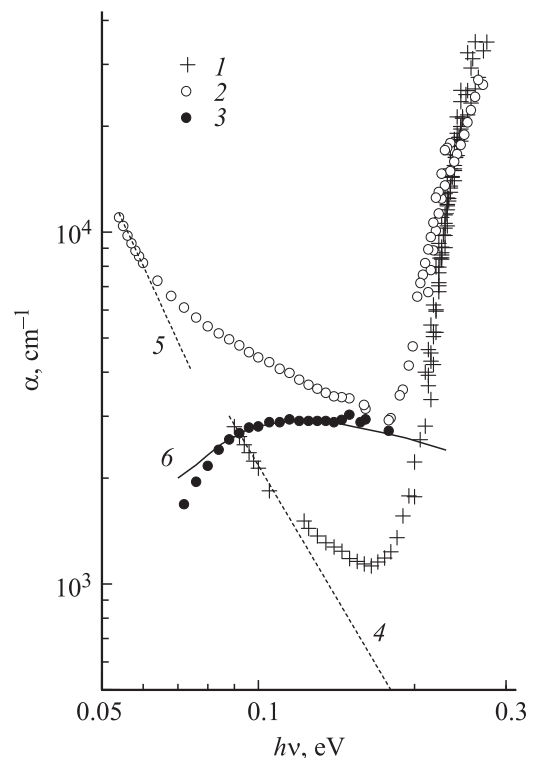


Рис. 1. Спектральные зависимости коэффициента поглощения α (1, 2) и спектр дополнительного поглощения α_{add} (3) в $p\text{-Bi}_{0.75}\text{Sb}_{1.25}\text{Te}_{2.91}\text{Se}_{0.09}$ (1) и $n\text{-Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.15}\text{S}_{0.15}$ (2, 3) при $T = 300 \text{ K}$. 4, 5 — экстраполяция спектров поглощения 1, 2 в коротковолновую область спектра соответственно, 6 — расчет α_{add} по теории Хаги и Кимуры.

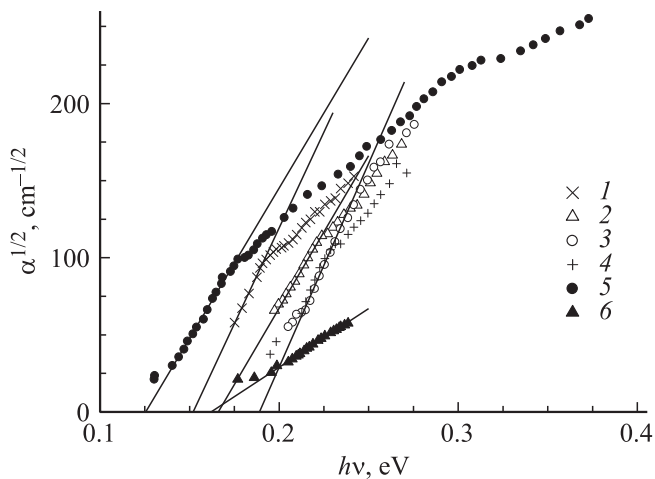


Рис. 2. Спектральные зависимости коэффициента поглощения α в области края фундаментальной полосы в n - $\text{Bi}_{1.84}\text{Sb}_{0.16}\text{Te}_{2.88}\text{Se}_{0.06}\text{S}_{0.06}$ (1), $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ (2, 6), p - $\text{Bi}_{0.75}\text{Sb}_{1.25}\text{Te}_{2.91}\text{Se}_{0.09}$ (3), n - $\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.15}\text{S}_{0.15}$ (4), Bi_2Te_3 (5) при $T = 300$ К. Точки — эксперимент, линии — экстраполяция начальных участков спектров в коротковолновую область. 1–4 — наши данные, 5, 6 — данные [8].

полученные в них данные с результатами для Bi_2Te_3 и $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ [20] и данными для халькогенидов свинца [21].

Прежде всего обращает на себя внимание высокая скорость возрастания значений α в исследованных твердых растворах, намного превышающая ее величины в таких типичных непрямозонных полупроводниках, как Si, Ge, GaP и 6H-SiC. В них при превышении энергий квантов света над порогом межзонных оптических переходов на 30–40 meV значения α не превосходят единиц cm^{-1} , тогда как в Bi_2Te_3 и исследованных твердых растворах, как видно из рис. 3, они достигают тысяч cm^{-1} . Более того, в Bi_2Te_3 и $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ величины отсечек прямых $\alpha^{1/2}(hv)$ на оси абсцисс и значения α в области так называемых „непрямых“ переходов варьируются от образца к образцу, а сами зависимости $\alpha(hv)$ спрямляются не только в координатах для непрямых разрешенных переходов, но и в координатах $\ln \alpha - hv$, соответствующих формуле Урбаха

$$\alpha = A \exp \frac{-\gamma(E_g - hv)}{kT}, \quad (1)$$

где A и γ — подгоночные параметры.

В этом отношении наиболее показательными являются данные [7]. Из рис. 3 видно, что при представлении их в урбаховских координатах исчезает излом на зависимости $\alpha^{1/2}(hv)$, который интерпретировался в рамках непрямых межзонных переходов, происходящих с излучением и поглощением фонона, а сама зависимость $\alpha(hv)$ превращается в прямую.

Все это позволяет предполагать, что начальные участки спектров поглощения как в соединениях $A_2B_3^6$ и

твердых растворах на их основе, так и в халькогенидах свинца связаны с „хвостами“ плотности локализованных состояний, простирающимися в глубь запрещенной зоны. Отсюда следует, что анализ края собственного поглощения в соединениях $A_2B_3^6$ и твердых растворах на их основе, проводимый с целью определения типа оптических переходов на пороге межзонного поглощения, нужно начинать с рассмотрения тех участков экспериментальных спектров, которые неаддитивны к экстраполяционным прямым $\alpha^{1/2}(hv)$ (рис. 2).

Выполненный анализ показал (рис. 4), что экспериментальные зависимости во всех исследованных твердых растворах спрямляются в координатах $\alpha^2 - hv$. Это свидетельствует о том, что в исследованных твердых растворах на пороге межзонного поглощения при $T = 300$ К реализуются прямые разрешенные оптические переходы. При построении рис. 4 были использованы данные, усредненные по всем сколам каждого из исследованных образцов. Для того чтобы получить представление о величинах погрешностей в значениях

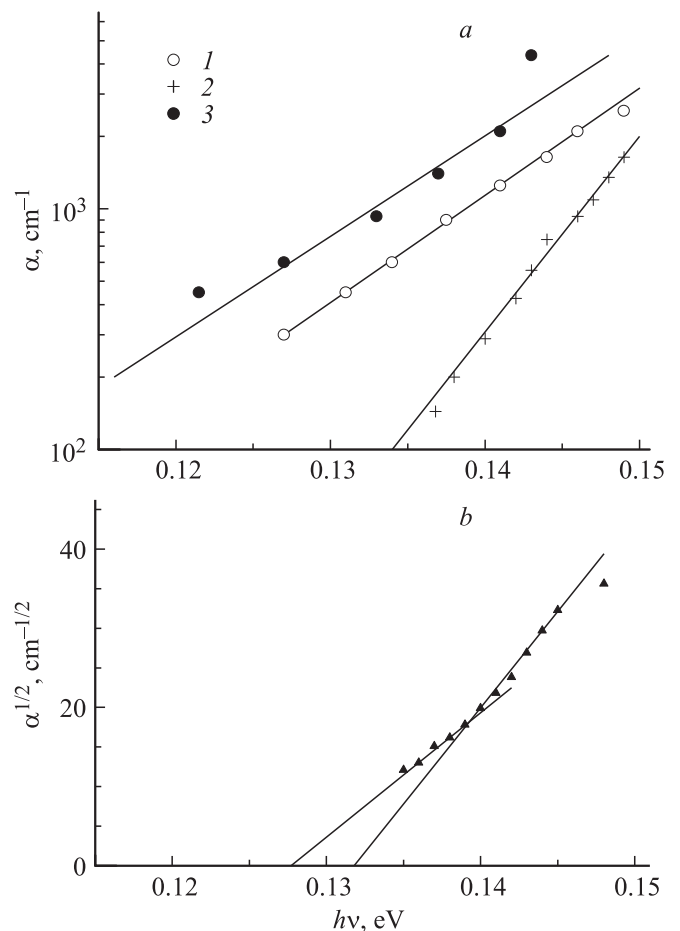


Рис. 3. Спектральные зависимости коэффициента поглощения α в области края фундаментальной полосы в Bi_2Te_3 ($T = 300$ К), построенные в урбаховских координатах (а) и в координатах для непрямых межзонных переходов (б). 1 — данные [8], 2 — [7], 3 — [22].

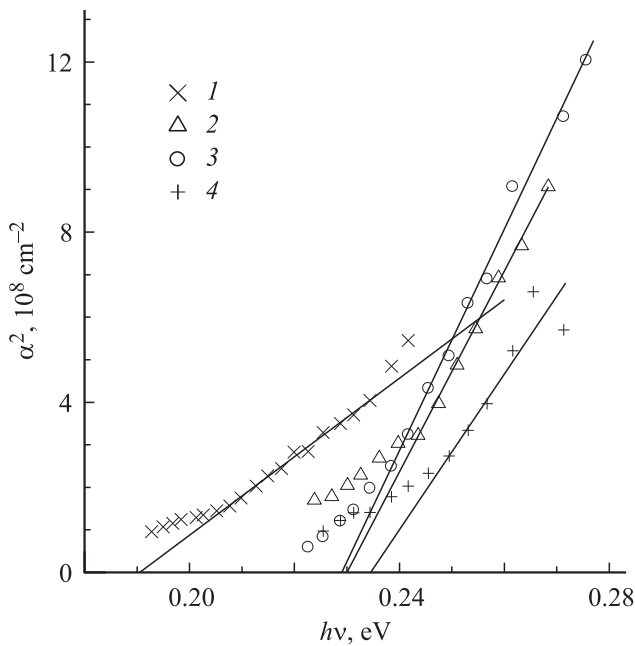


Рис. 4. Спектральные зависимости коэффициента поглощения α в области края фундаментальной полосы в $n\text{-Bi}_{1.84}\text{Sb}_{0.16}\text{Te}_{2.88}\text{Se}_{0.06}\text{S}_{0.06}$ (1), $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ (2), $p\text{-Bi}_{0.75}\text{Sb}_{1.25}\text{Te}_{2.91}\text{Se}_{0.09}$ (3), $n\text{-Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.15}\text{S}_{0.15}$ (4) при $T = 300\text{ K}$, построенные в координатах для прямых разрешенных переходов. Точки — эксперимент, линии — экстраполяция в длинноволновую область спектра.

ширины запрещенной зоны, построение зависимостей $\alpha^2(h\nu)$ было выполнено для каждого из исследованных сколов в отдельности. Соответствующие данные приведены в таблице. Результаты для $p\text{-Bi}_{0.75}\text{Sb}_{1.25}\text{Te}_{2.91}\text{Se}_{0.09}$, полученные в большем числе сколов, были усреднены методами математической статистики с использованием распределения Стьюдента. Оказалось, что в $p\text{-Bi}_{0.75}\text{Sb}_{1.25}\text{Te}_{2.91}\text{Se}_{0.09}$ $E_g = 0.238 \pm 0.015\text{ eV}$ с надежностью $s = 0.95$.

Полученные в работе новые данные позволяют проследить некоторые закономерности в изменении свойств твердых растворов на основе теллурида висмута при замещениях элементов в катионной и анионной подрешетках. Прежде всего отметим, что ширина запрещенной зоны в многокомпонентном составе с меньшим суммарным числом замещенных атомов оказалась больше, чем в $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ [17,18], а значение E_g в $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ — близким к известным данным для этого состава [8]. Необходимо отметить также, что величины E_g , определенные в твердых растворах $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$ (образцы № 1, 4 в таблице), как и в многокомпонентном составе p -типа, оказались более высокими, чем в $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.3}\text{S}_{0.3}$ [23], в котором в соответствии с данными, полученными при исследовании температурных зависимостей термоэлектрических свойств в области примесной и собственной проводимости, ширина запрещенной зоны при $T = 300\text{ K}$ равна 0.18 eV . В этих

системах ($n\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$) наблюдается слабое увеличение E_g с ростом содержания замещенных атомов в подрешетках Bi и Te, как и в $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ [8] (образцы № 1, 2, 4 в таблице).

Отметим также, что эффективная масса плотности состояний в многокомпонентных твердых растворах, содержащих серу, ниже, чем в системе твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$, при близком суммарном замещении атомов в подрешетках Bi_2Te_3 [24,25].

4. Оптическое поглощение в твердом растворе $n\text{-Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.15}\text{S}_{0.15}$

Необычность данных, представленных в таблице, состоит в том, что столь простым способом, как построение зависимостей $\alpha^2(h\nu)$, удалось определить ширину запрещенной зоны не только в образцах с низкими холловскими концентрациями электронов n_H , но и в твердом растворе $n\text{-Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.15}\text{S}_{0.15}$ с более высокой концентрацией электронов. Как правило, частотные зависимости коэффициента поглощения для прямых разрешенных переходов в образцах с высокими концентрациями свободных носителей заряда описываются более сложным выражением

$$\alpha = \alpha_0 \left[1 + \exp \frac{E_g + \mu \left(\frac{m_{dn}}{m_{dp}} + 1 \right) - h\nu}{\left(1 + \frac{m_{dn}}{m_{dp}} \right) kT} \right]^{-1}, \quad (2)$$

где α_0 — коэффициент поглощения в образце с невырожденным газом свободных носителей заряда, m_{dp} и m_{dn} — величины эффективных масс плотности состояний для потолка валентной зоны и дна зоны проводимости соответственно, μ — химический потенциал. Полученный результат может свидетельствовать о том, что, несмотря на достаточно высокую величину n_H , степень вырождения газа свободных электронов в этом образце невелика.

Для того чтобы убедиться в этом, был проведен расчет коэффициента поглощения в $n\text{-Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.15}\text{S}_{0.15}$ с использованием формулы (2). Необходимые для этого значения α_0 были определены при помощи линейной экстраполяции значений E_g и величин α_0 при $h\nu = E_g + 0.05\text{ eV}$, полученных усреднением результатов для Bi_2Te_3 , содержащихся в [8,20], и данных настоящей работы для $\text{Bi}_{1.84}\text{Sb}_{0.16}\text{Te}_{2.88}\text{Se}_{0.06}\text{S}_{0.06}$. При этом в соответствии с выводами работы [20] считалось, что незначительное различие образцов по составу катионной подрешетки не повлияет заметным образом на конечный результат. Таким образом, было получено, что в „чистом“ $\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.15}\text{S}_{0.15}$ с низкой концентрацией свободных носителей заряда величина E_{g0} должна находиться в диапазоне $0.21\text{--}0.255\text{ eV}$, а величина коэффициента поглощения при $h\nu = E_g + 0.05\text{ eV}$ — в диапазоне $19\,600\text{--}34\,000\text{ cm}^{-1}$.

Отметим, что экспериментальные значения α в образце № 4 твердого раствора с высокой концентрацией носителей заряда, как это следует из формулы (2),

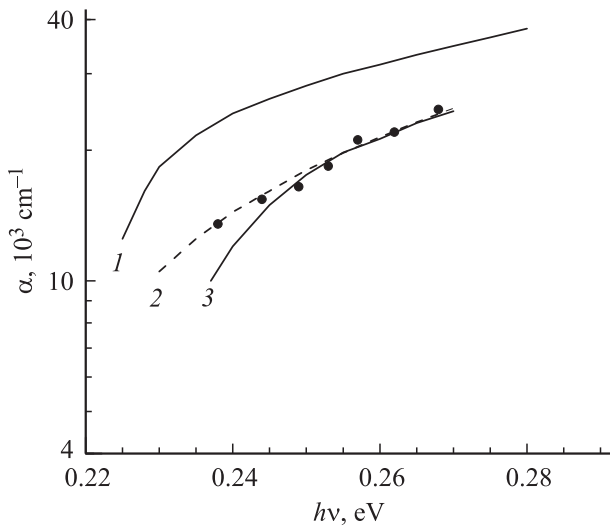


Рис. 5. Спектральные зависимости коэффициента поглощения α в $n\text{-Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.15}\text{S}_{0.15}$ (образец № 4, см. таблицу) при $T = 300$ К. Точки — эксперимент, линии — расчет: 1 — спектр поглощения в образце с низкой концентрацией электронов, полученный при помощи экстраполяции данных для Bi_2Te_3 и $\text{Bi}_{1.84}\text{Sb}_{0.16}\text{Te}_{2.88}\text{Se}_{0.06}\text{S}_{0.06}$ к $y = z = 0.15$; 2, 3 — зависимости $\alpha(h\nu)$, рассчитанные по формуле (2) при значениях $(1 + m_{dn}/m_{dp})$, равных 2 и 1 соответственно.

не могут располагаться выше, чем α_0 . Действительно, преобразуя формулу (2), получим для α_0

$$\alpha_0 = \alpha \left[1 + \exp \frac{E_g + \mu \left(\frac{m_{dn}}{m_{dp}} + 1 \right) - h\nu}{\left(1 + \frac{m_{dn}}{m_{dp}} \right) kT} \right]. \quad (3)$$

Отсюда следует, что $\alpha_0 > \alpha$. Это накладывает дополнительное ограничение на возможные величины коэффициента поглощения в „чистом“ материале и показывает, что в твердых растворах $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$ ($x \approx 0.2$) с низкими концентрациями электронов n_H значения α_0 при $h\nu = E_g + 0.05$ eV должны возрастать вплоть до $y = z = 0.15$ и при $y = z = 0.15$ не могут быть ниже $26\,000\text{ cm}^{-1}$ — значения коэффициента поглощения в образце с высокой величиной n_H (образец № 4).

Результаты расчета зависимости $\alpha_N(h\nu)$ в $n\text{-Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.15}\text{S}_{0.15}$ показаны на рис. 5. Оказалось, что заметные вариации величин $E_{gN} = E_g + \mu(1 + m_{dn}/m_{dp})$ в образце с высокой холловской концентрацией n_H могут быть получены только в случае использования максимально высоких значений коэффициента поглощения α_0 для „чистого“ образца при условии, что ширина запрещенной зоны в „чистом“ образце составляет $E_g = 0.21$ eV. Возможные вариации отношения m_{dn}/m_{dp} приводят к ничтожным изменениям величины E_{gN} (от 0.22 до 0.24 eV, рис. 5). Отсюда следует, что величина параметра $\mu(1 + m_{dn}/m_{dp})$ в исследованном кристалле вряд ли заметно превосходит kT . Таким образом, совокупность данных, полученных для $n\text{-Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.15}\text{S}_{0.15}$, свидетельствует о том, что

степень вырождения газа свободных электронов в нем действительно невелика. На слабое вырождение образцов рассматриваемых твердых растворов указывают также зависимости коэффициента термоэдс и параметра вырождения от приведенного уровня химического потенциала, которые были получены при исследованиях термоэлектрических и гальваномагнитных свойств [24,26].

Заканчивая рассмотрение экспериментальных данных для $n\text{-Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.15}\text{S}_{0.15}$, отметим, что в спектре оптического поглощения этого образца наблюдается еще одна особенность — α_{add} , расположенная на фоне поглощения свободными электронами и проявляющаяся в виде излома экспериментальной кривой при $h\nu \approx 0.07$ eV (рис. 1). Эта особенность была выделена из экспериментальной кривой посредством вычитания поглощения на свободных носителях заряда, экстраполированного в коротковолновую область спектра по закону $\alpha_{fc} \sim (h\nu)^{-n}$ (линия 5 на рис. 1), и представлена на рис. 1 точками (кривая 3). Форма спектральной зависимости $\alpha_{\text{add}}(h\nu)$ указывает на то, что рассматриваемая составляющая коэффициента поглощения может быть связана с оптическими переходами электронов из основного в дополнительный экстремум зоны проводимости $n\text{-Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.15}\text{S}_{0.15}$, расположенный выше основного по шкале энергий. Возможность подобной интерпретации выявленной в $n\text{-Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.15}\text{S}_{0.15}$ полосы дополнительного поглощения была подтверждена при помощи расчета спектра $\alpha_{\text{add}}(h\nu)$, выполненного в рамках теории Хаги и Кимуры [27]. Результат расчета спектра $\alpha_{\text{add}}(h\nu)$ показан на рис. 1 кривой 6. Хорошее согласие между экспериментальными точками и расчетной зависимостью $\alpha_{\text{add}}(h\nu)$ позволяет считать, что величина энергетического зазора ΔE_c между неэквивалентными экстремумами зоны проводимости $\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.15}\text{S}_{0.15}$ не превосходит 0.1 eV. Наличие подобного экстремума, расположенного по энергии вблизи от основного, несомненно, должно способствовать уменьшению степени вырождения газа свободных электронов в $\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.15}\text{S}_{0.15}$. Отметим, что дополнительные экстремумы в зоне проводимости и валентной зоне в термоэлектриках на основе Bi_2Te_3 неоднократно проявлялись и при исследовании гальваномагнитных эффектов (см., например, [28,29]).

Рассмотрим еще одну причину, по-видимому приводящую к снижению степени вырождения газа свободных носителей заряда. Она может быть общей для твердых растворов, исследованных в настоящей работе и [20]. Для этого вновь обратимся к полученным в них экспериментальным результатам. Сопоставление этих данных показывает, что при фиксированном превышении порога прямых межзонных переходов E_g (например, на 0.04 eV) величины α в некоторых твердых растворах оказываются существенно более высокими, чем в Bi_2Te_3 . Это может свидетельствовать о том, что величины приведенных эффективных масс плотности состояний в них выше, чем в Bi_2Te_3 .

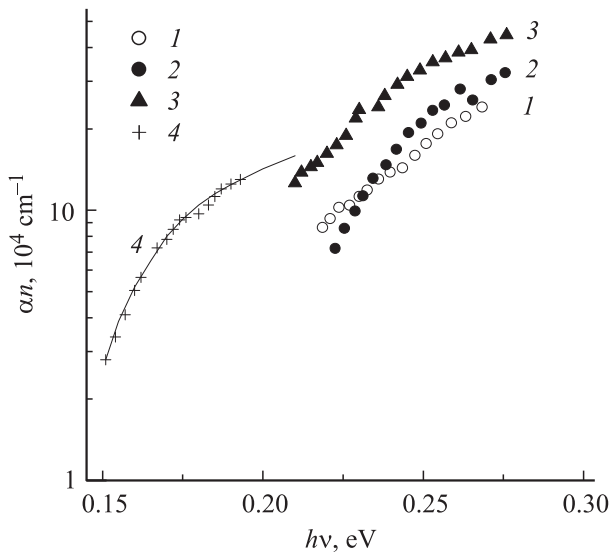


Рис. 6. Спектральные зависимости αn для прямых разрешенных переходов в $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ (1), $p\text{-Bi}_{0.75}\text{Sb}_{1.25}\text{Te}_{2.91}\text{Se}_{0.09}$ (2), $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ (данные [20]) (3) и Bi_2Te_3 (данные [8]) (4) при $T = 300$ К. Точки — эксперимент, линия — расчет [20]. Стрелками отмечены энергии квантов света, равные $E_g + 0.04$ eV, для каждой кривой.

Действительно, в полупроводниках с параболической зависимостью $E(\mathbf{k})$ частотная зависимость коэффициента поглощения для прямых разрешенных межзонных переходов описывается выражением

$$\alpha = \frac{8\pi^2 c}{v n h^3} (2m_{eh}^*)^{3/2} |H_{cv}|^2 (h\nu - E_g)^{1/2}, \quad (4)$$

где n — показатель преломления, m_{eh}^* — приведенная эффективная масса плотности состояний тех зон, между которыми осуществляются оптические переходы ($m_{eh}^{*-1} = m_{dn}^{-1} + m_{dp}^{-1}$), $|H_{cv}|^2$ — матричный элемент оператора возмущения. В материалах с непараболической зависимостью $E(\mathbf{k})$, как это было показано авторами [30], плотность состояний возрастает быстрее, чем $E^{1/2}$, и компенсирует влияние множителя $h\nu$ в знаменателе формулы (4) (именно поэтому в подобных материалах зависимости $\alpha(h\nu)$ спрямляются в координатах $\alpha^2 - h\nu$).

Влияние параметра n на величины коэффициента поглощения можно учесть, перестроив зависимости $\alpha(h\nu)$ в координатах $\alpha n - h\nu$ (рис. 6). Однако это не меняет вывод, полученный при сопоставлении обсуждаемых данных: в Bi_2Te_3 значения αn оказываются приблизительно вдвое ниже, чем в рассматриваемых твердых растворах. Оценить степень влияния параметра $|H_{cv}|^2$ на величины α невозможно. Для этого необходимы сведения о волновых функциях зонных электронов, которые в литературе отсутствуют. Можно только предполагать, основываясь на экспериментальных данных для полупроводников других групп, например A^4B^6 [31], что различия величин $|H_{cv}|^2$ в родственных материалах не

слишком велики и не влияют заметным образом на величины α . Поэтому предположение о возрастании m_{eh}^* в твердых растворах на основе Bi_2Te_3 , которое является одним из факторов, определяющих увеличение термоэлектрической эффективности, представляется вполне вероятным. Оно подтверждается экспериментальными данными по исследованию эффективных масс плотности состояний в твердых растворах на основе халькогенидов висмута и сурьмы различного состава в зависимости от концентрации носителей заряда и температуры [24–26].

5. Заключение

Полученные в настоящей работе экспериментальные данные позволяют считать, что во всех исследованных твердых растворах, как и в исходном соединении Bi_2Te_3 , при $T = 300$ К на пороге межзонного поглощения реализуются прямые разрешенные оптические переходы. Показано, что участки экспериментальных спектров оптического поглощения, спрямляющиеся в координатах $\alpha^{1/2} - h\nu$, ранее ассоциировавшиеся с непрямыми межзонными переходами, могут быть связаны с „хвостами“ плотности локализованных состояний, простирающимися в глубь запрещенной зоны.

В зоне проводимости многокомпонентного твердого раствора $\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.15}\text{S}_{0.15}$ установлено наличие дополнительного экстремума, расположенного выше основного на расстоянии, не превышающем 0.1 eV.

В системе твердых растворов $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$ наблюдается слабое увеличение E_g с ростом содержания замещенных атомов в подрешетках Bi и Te. Однако эти замещения атомов не приводят к увеличению E_g по сравнению с составом $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$. Полученные данные позволяют считать, что рассматриваемые твердые растворы являются слабовырожденными, что подтверждает результаты проведенных ранее исследований термоэлектрических и гальваномагнитных явлений в этих соединениях.

Список литературы

- [1] A. Polian, M. Gauthier. Phys. Rev. B **83**, 113 106 (2011).
- [2] В.С. Овсянников, Ю.А. Григорьева, Г.В. Воронцов, Л.Н. Лукьянова, В.А. Кутасов. ФТТ **54**, 2, 246 (2012).
- [3] Е.С. Ицкевич, Л.М. Каширская, В.Ф. Крайденев. ФТП **31**, 335 (1997).
- [4] Y.L. Chen, J.G. Analytis, J.-H. Chu, Z.K. Liu, S.-K. Mo, X.L. Qi, H.J. Zhang, D.H. Lu, X. Dai, Z. Fang, S.C. Zhang, I.R. Fisher, Z. Hussain, Z.-X. Shen. Science **325**, 5937, 178 (2009).
- [5] С.В. Еремеев, Ю.М. Коротеев, Е.В. Чулков. Письма в ЖЭТФ **91**, 8, 419 (2010).
- [6] P. Pecheur, G. Toussaint. Phys. Lett. **135**, 223 (1989).
- [7] I.G. Austin. Proc. Phys. Soc. (London) **72**, 466, 545 (1958).
- [8] D.L. Greenaway, G.J. Harbeke. J. Phys. Chem. Solids **26**, 1585 (1965).

- [9] G.A. Thomas, D.H. Rapkine, R.B. Van Dover. *Phys. Rev. B* **46**, 1553 (1992).
- [10] Е.В. Олешко, Е.В. Корольшин. *ФТТ* **27**, 2856 (1985).
- [11] P. Larson, S.D. Mahanti, M.G. Kanatzidis. *Phys. Rev. B* **61**, 8162 (2000).
- [12] S.J. Youn, A.J. Freeman. *Phys. Rev. B* **63**, 085 112 (2001).
- [13] G. Wang, T. Cagin. *Phys. Rev. B* **76**, 075 201 (2007).
- [14] E. Kioupakis, M.L. Tiago, S.G. Louie. *Phys. Rev. B* **82**, 245 203 (2010).
- [15] K. Funagai, Y. Miyahara, H. Ozaki, V.A. Kulbachinskii. *Proc. of the Int. Conf. on Thermoelectrics. Pasadena, USA* (1996). P. 408.
- [16] S. Urazhdin, D. Blic, S.D. Mahanti, S.H. Tessmer, Т. Кыратси, M.G. Kanatzidis. *Phys. Rev. B* **69**, 085 313 (2004).
- [17] R. Sehr, L.R. Testardi. *J. Phys. Chem. Solids* **23**, 1219 (1962).
- [18] J. Horak, P. Lostak, J. Geurts. *Phys. Status Solidi B* **167**, 459 (1991).
- [19] А.А. Кухарский, В.К. Субашиев. *ФТТ* **8**, 753 (1966).
- [20] А.Н. Вейс. *Изв. вузов. Физика* **7**, 50 (2008).
- [21] Ю.И. Равич, Б.А. Ефимова, И.А. Смирнов. *Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe и PbS. Наука, М.* (1968). 383 с.
- [22] P. Lostak, J. Horak, L. Koudelka. *Phys. Status Solidi A* **76**, K-71 (1983).
- [23] Ч.Д. Бекдурдыев, Б.М. Гольцман, В.А. Кутасов, А.В. Петров. *ФТТ* **16**, 2121 (1974).
- [24] Л.Н. Лукьянова, В.А. Кутасов, П.П. Константинов, В.В. Попов. *ФТТ* **48**, 10, 1751 (2006).
- [25] V.A. Kutasov, L.N. Lukyanova. *Phys. Status Solidi B* **154**, 669 (1989).
- [26] Л.Н. Лукьянова, В.А. Кутасов, В.В. Попов, П.П. Константинов. *ФТТ* **46**, 8, 1366 (2004).
- [27] E. Haga, H. Kimura. *J. Phys. Soc. Jpn.* **19**, 1596 (1964).
- [28] H. Kohler, W. Haigis, A. Middendorff. *Phys. Status Solidi B* **78**, 637 (1976).
- [29] V.A. Kulbachinskii, Z.M. Dashevskii, M. Inoue, M. Sasaki, H. Negelishi, W.X. Gao, P. Lostak, J. Horak, A. de Visser. *Phys. Rev. B* **52**, 10 915 (1995).
- [30] И.А. Драбкин, Л.Я. Морговский, И.В. Нельсон, Ю.И. Равич. *ФТП* **6**, 1323 (1972).
- [31] А.Н. Вейс. *Изв. вузов. Физика* **3**, 93 (2006).