

# Перераспределение электронной плотности в $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , легированном Sn

© И.В. Гасенкова, М.К. Житинская\*, С.А. Немов\*, Т.Е. Свечникова\*\*

Институт электроники Академии наук Белоруссии,  
220000 Минск, Белоруссия

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

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

(Поступила в Редакцию 22 декабря 1998 г.  
В окончательной редакции 22 апреля 1999 г.)

Перераспределение плотности электронных состояний в валентной зоне, энергии связи и химические сдвиги остовных уровней теллура и висмута, обусловленные введением примесных атомов олова в  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , исследованы методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Обнаружено значительное увеличение плотности электронных состояний ниже вершины валентной зоны в области энергий  $\mu \approx 15\text{--}30\text{ meV}$ . Найденная особенность в энергетическом спектре определяет необычное поведение кинетических коэффициентов в кристаллах  $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3:\text{Sn}$ .

В теллуриде висмута, легированном атомами Sn, наблюдается ряд особенностей электрофизических свойств [1–4]. Самыми яркими являются следующие: падающие температурные зависимости коэффициента Холла (для  $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$  это не типично), плато на зависимостях коэффициента Холла от величины магнитного поля (редко наблюдаемый эффект), снижение холловской и нернстовской подвижностей, а также аномалии в температурной зависимости термоэдс.

Известно, что собственные дефекты кристаллической решетки теллурида висмута электрически активны и концентрация носителей тока может сильно отличаться в образцах одного состава, но полученных с использованием различных методов изготовления. Поэтому наблюдение этих особенностей зависит от технологии изготовления кристаллов, от соотношения количеств введенных атомов Sn и собственных дефектов.

Отмеченные особенности находят объяснение в модели примесных резонансных состояний, расположенных ниже вершины валентной зоны. Глубина залегания этих состояний  $\varepsilon_i \approx 15\text{--}30\text{ meV}$  в шкале энергий дырок. В связи с этим представляет интерес изучение плотности валентных состояний и энергетического распределения остовных состояний висмута и теллура в указанных материалах.

В настоящей работе представлены результаты исследования перераспределения электронной плотности в валентной зоне теллурида висмута при введении в него атомов Sn. Плотность электронных состояний определялась методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Проведено сопоставление полученного спектра с результатами комплексного изучения кинетических коэффициентов, включая поперечный эффект Нернста–Эттингсгаузена.

## 1. РФЭС-эксперимент

Исследование проведено на монокристаллических образцах теллурида висмута, выращенных из расплава методом Чохральского с подпиткой жидкой фазы из плавающего тигля [5]. Исследовались образцы стехиометрического состава и легированные оловом. Состав образцов описывался химической формулой  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Te}_3$ , где  $x = 0; 0.01$  ( $x = 0.01$  в  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  соответствует концентрации атомов  $6 \cdot 10^{19}\text{ см}^{-3}$ ).

Параметры элементарной ячейки указанных соединений определены методом рентгенографии на порошках из системы уравнений для плоскостей (01.26) и (30.15) по стандартной формуле для гексагональной сингонии

$$l/d^2 = 4/3(h^2 + hk + k^2)/a^2 + l^2/c^2,$$

где  $d$  — межплоскостное расстояние;  $h, k, l$  — индексы плоскостей;  $a, c$  — параметры решетки. Точное определение положения дифракционных пиков проводилось методом Куколя, применяемого для размытых линий. Полученные значения составили: для  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  —  $a = 4.379\text{ \AA}$ ,  $c = 30.467\text{ \AA}$ ; для  $\text{Bi}_2\text{Te}_3:\text{Sn}$  —  $a = 4.381\text{ \AA}$ ,  $c = 30.490\text{ \AA}$ .

Рентгеновские фотоэлектронные спектры валентных и остовных состояний были получены на электронном спектрометре ЭС2401 с использованием Mg K-излучения и энергий фотона  $h\nu = 1253.6\text{ eV}$ . Значения энергии связи остовных уровней висмута, теллура, олова приведены относительно линии  $1s$ -углерода с энергией  $284.6\text{ eV}$ .

## 2. Экспериментальные результаты РФЭС и их обсуждение

На рис. 1 представлены РФЭС — спектры валентной зоны исследуемых соединений. Сравнение спектров показывает, что имеется хорошее общее соответствие

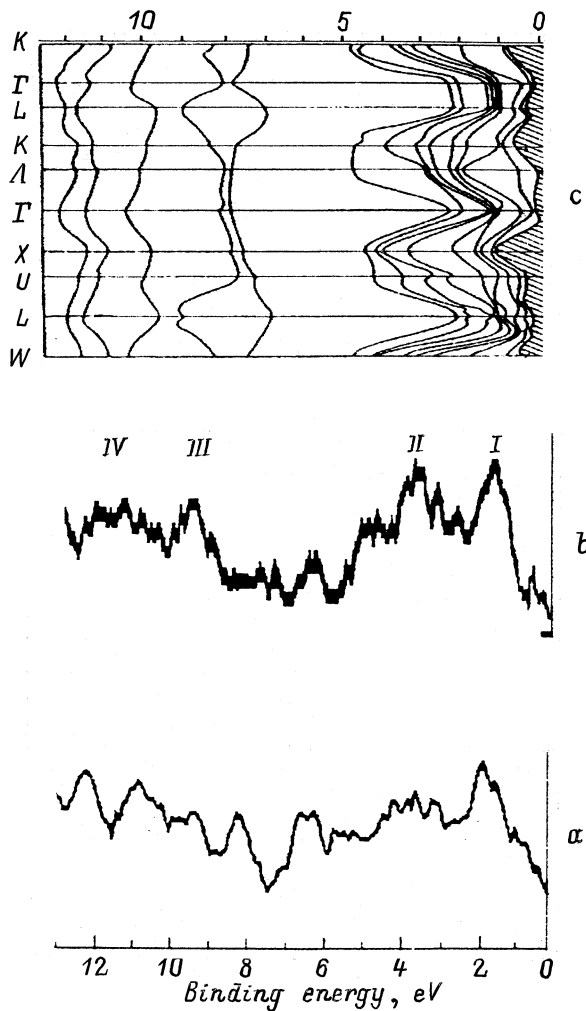


Рис. 1. *a, b* — рентгеноэлектронные спектры валентной зоны:  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (*a*),  $\text{Bi}_2\text{Te}_3:\text{Sn}$  (*b*), квазирелятивистская зонная структура  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [6] (*c*).

между формой кривых плотности состояний, несмотря на то что существенное различие наблюдается в более тонкой структуре спектров. Обращает на себя внимание совпадение энергетического положения большинства пиков, ответственных за образование валентной зоны материалов на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и отражающих особенности полной плотности электронных состояний. При этом максимум IV у дна валентной зоны обусловлен  $5s$ -состояниями атомов халькогена и энергетически расположен в области 10.5–12.5 eV, ширина подзоны — порядка 2–2.5 eV. В области 8.5–10.2 eV проявляется максимум III, соответствующий  $6s$ -состояниям висмута, практически сливающийся с указанным выше пиком и составляющий с ним полосу шириной около 4 eV. На формирование потолка валентной зоны  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  сильное влияние оказывают  $p$ -электроны висмута и теллура. Данная подзона расположена на расстоянии порядка 4.5 eV от потолка валентной зоны и имеет более локализованный максимум I при 1.5 eV, соответствующий преиму-

щественно  $\text{Bi } 6p_{3/2}$  и  $\text{Te } 5p_{3/2}$ , и дисперсный пик II с максимумом 3.4 eV, обусловленный  $\text{Bi } 6p_{1/2}$  и  $\text{Te } 5p_{1/2}$ . Общая форма спектра нелегированного теллурида висмута согласуется с теоретическими расчетами зонной структуры, вычисленной решением уравнения Паули методом псевдопотенциала [6], а распределение плотности состояний электронов в валентной зоне подобно тому, что наблюдали авторы работы [7].

Основное отличие в спектрах легированных и нелегированных образцов наблюдается у потолка валентной зоны и в средней части спектра. Оно проявляется в различной интенсивности пиков и их форме. В РФЭС-спектрах  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , легированного оловом, более выраженный максимум плотности состояний II несколько смещен в область более высоких энергий (величина энергетического сдвига порядка 0.3 eV), а в области  $\sim 1.1$  eV проявляется уступ. Наблюдается затягивание спада плотности состояний вблизи уровня Ферми. Относительная интенсивность особых точек этой части спектра валентной зоны (пики II и в области  $\sim 1.1$  eV) составляет для нелегированного и для легированного оловом  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  0.49 и 0.62 соответственно. Это указывает на существенное увеличение плотности состояний вблизи уровня Ферми в легированных оловом образцах. Разностный спектр, полученный вычитанием спектра  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  из спектра  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Te}_3$  и приведенный на рис. 2, наглядно это показывает. Одновременно с перераспределением плотности состояний у потолка валентной зоны наблюдаются изменения в распределении состояний в области энергии 5–8 eV. Уширение главных максимумов и увеличение интенсивности спектра обусловлены, по-видимому, взаимодействием попадающих в долину между максимумами II, III  $5s$ -состояний олова с состояниями теллура и висмута (в основном наложением  $5s$ -волновых функций олова и волновых функций теллура и висмута).

Наряду с изменениями полной плотности электронных состояний следует отметить наличие химических сдвигов основных уровней при введении в теллурид висмута атомов олова. В таблице приведены значения энергии

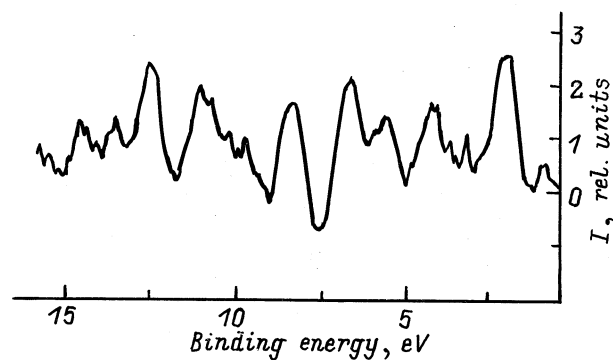


Рис. 2. Разностный спектр, полученный вычитанием спектра  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  из спектра  $\text{Bi}_2\text{Te}_3:\text{Sn}$ . Нормировка проведена по максимуму  $\text{Bi } 6s$ .

Энергии связи остовных уровней в  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Te}_3$  (eV)

Образец	Bi $4f_{5/2}$	Bi $4f_{7/2}$	Te $3d_{3/2}^*$	Te $3d_{5/2}^*$	$\Delta E_b$ , Te $3d_{5/2} - \text{C } 1s$	$\Delta E_b$ , Bi $4f_{7/2} - \text{C } 1s$	Sn $3d_{5/2}$
$\text{Bi}_2\text{Te}_3$	162.9	157.6	582.1	571.8	287.2	127.0	—
$\text{Bi}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Te}_3$	163.2	157.9	581.9	571.6	287.0	126.7	486.5

Примечание. \* — значения энергии связи Te  $3d$  приведены без учета разложения линии на составляющие.

связи остовных уровней висмута, теллура, олова для легированных и нелегированных образцов. Как следует из таблицы, существенное изменение порядка энергетического распределения остовных уровней висмута и теллура в  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Te}_3$  проявляется в смещении Bi  $4f$  в сторону больших энергий (величина смещения — 0.3 eV), Te  $3d$  — в сторону меньших энергий (величина смещения — 0.2 eV). Энергетическое расстояние между пиками Bi и Te изменяется при переходе от  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  к  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Te}_3$ , оно уменьшается на величину порядка 0.5 eV. В отличие от результатов работы [8] мы наблюдаем химический сдвиг уровня Te  $3d$ , указывающий на наличие двух типов химической связи атомов. Разложение спектра на составляющие с применением методов максимума правдоподобия [9] и подгонки (рис. 3) дает величину сдвига в 0.58 eV. Расхождение наших результатов с данными для Te, приведенными в работе [8], можно объяснить различием в качестве (структурном совершенстве, наличии примесей) исследуемых кристаллов. В нашем случае кристаллы выращены по уникальной технологии, разработанной в ИМЕТ им. А.А. Байкова [5]. Кроме того, параметр элементарной решетки исследуемых соединений несколько меньше по сравнению с обычно приводимыми в литературе данными для теллурида висмута [10]. Это может приводить, по-видимому, к некоторым особенностям спектра вследствие увеличения сил взаимодействия между атомами, степени перекрытия волновых функций при уменьшении расстояния между атомами. В то же время на сдвиг уровня Se  $3d$  для двух неэквивалентно расположенных атомов селена в  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  указывали авторы работы [7]. Величина сдвига составляла 0.7 eV для Se  $3d_{5/2}$  и 0.8 eV для Se  $3d_{3/2}$ , что близко к определенной нами величине сдвига уровня теллура в  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

Из сравнения значений энергии связи  $3d_{5/2}$ -уровней элементарного олова ( $E_b = 484.7$  eV (C  $1s$  284.6 eV) [11]) и олова в  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Te}_3$  следует величина химического сдвига  $E = 1.8$  eV. Оценить валентность олова при образовании химической связи в указанном соединении мы попытались, сравнивая значения энергии связи соединений, в которых олово двух- и четырехвалентно. Определенное нами значение энергии связи Sn  $3d_{5/2}$  в сплаве ИТО ( $\text{In}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2$ ) [12], где олово четырехвалентно, составляет 486.7 eV и находится в хорошем согласии со значением в  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Te}_3$ . Для соединений SnO и SnO<sub>2</sub> приводимая в литературе величина энергии связи остовного уровня противоречива, что, на наш взгляд, может

быть обусловлено возможным восстановлением  $\text{Sn}^{4+}$  в SnO<sub>2</sub> до  $\text{Sn}^{2+}$ . Однако по данным работы [13], энергия связи Sn  $3d_{5/2}$  в SnO<sub>2</sub> составляет 486.4 eV. (Значение приведено относительно C  $1s$  284.6 eV). Полученные результаты позволяют предполагать присутствие в  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Te}_3$  четырехвалентного олова.

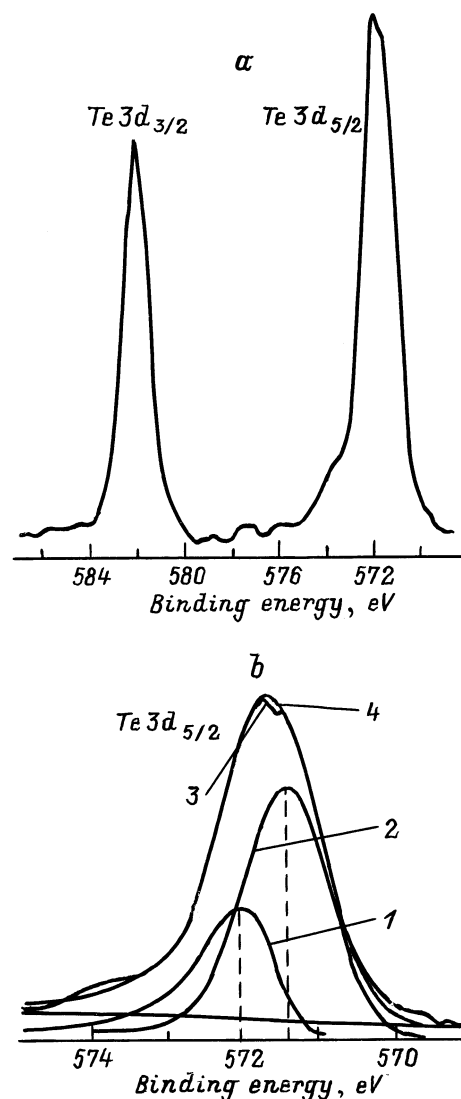


Рис. 3. Спектры остовных уровней Te  $3d$  в теллуриде висмута. (а), разложение спектра Te  $3d_{5/2}$  на составляющие (б): 1, 2 — составляющие пики с  $E_b = 571.43$  и  $572.01$  eV соответственно, 3 — результирующий экспериментальный, 4 — результирующий аппроксимированный.

### 3. Определение плотности электронных состояний $g(\varepsilon)$ из экспериментальных данных по кинетическим коэффициентам

Независимая оценка плотности электронных состояний ( $g$ ) на уровне Ферми ( $\mu$ ) в серии образцов  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Te}_3$  с различным содержанием олова, а также дополнительно легированных электрически активной примесью йода с целью смещения химического потенциала, была сделана из анализа совокупности четырех кинетических коэффициентов.

Из теории кинетических явлений в полупроводниках известно, что в случае вырожденной статистики носителей тока выполняется соотношение

$$S_{kk} - Q_{ikl} / (R_{ikl} \sigma_{kk}) = (k_0/q)(\pi^2/3)k_0 T g(\mu)/n, \quad (1)$$

где  $S_{kk}$  и  $\sigma_{kk}$  — компоненты тензоров коэффициента Зеебека и удельной электропроводности соответственно;  $Q_{ikl}$ ,  $R_{ikl}$  — компоненты тензоров коэффициентов поперечного эффекта Нернста–Эттингсгаузена и Холла соответственно. В формуле (1) предполагается, что при измерении гальваномагнитных коэффициентов ток ( $j$ ) течет вдоль оси  $k$ , а при измерении термомагнитных эффектов вдоль оси  $k$  ориентирован градиент температуры ( $\nabla T$ ); индекс  $i$  характеризует направление измерения эдс Холла или Нернста–Эттингсгаузена; направление магнитного поля характеризуется индексом  $l$ ;  $q$  — величина заряда носителей с учетом их знака, для дырок  $q = +e$  (модуль заряда электрона);  $k_0$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура,  $g(\mu)$  — плотность состояний на уровне Ферми,  $n$  — концентрация носителей тока.

Выполненные нами численные расчеты показали, что формула (1) является справедливой и в случае промежуточного вырождения электронного газа в рамках как параболического, так и непараболического (кейновского типа) приближений для зонного спектра электронов (дырок) в кристаллах.

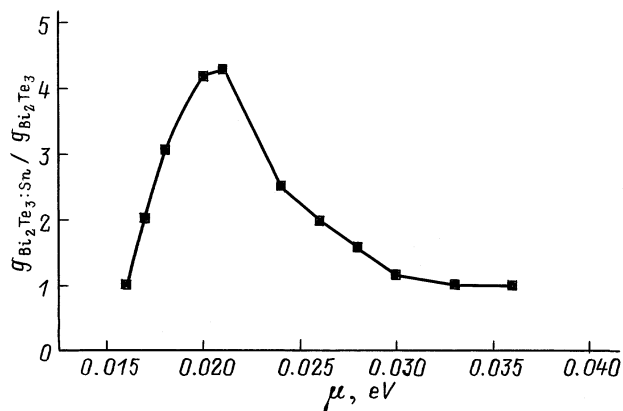


Рис. 4. Относительная плотность состояний  $g_{\text{Bi}_2\text{Te}_3; \text{Sn}}/g_{\text{Bi}_2\text{Te}_3}$  в зависимости от величины энергии Ферми.

Плотность состояний вычислялась по формуле (1) с использованием экспериментальных данных по кинетическим коэффициентам в диапазоне температур 100–140 К, концентрация дырок определялась из большей компоненты тензора Холла ( $R_{321}$ ) с учетом холл-фактора.

Полученные таким образом результаты расчетов для  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Te}_3$  приведены на рис. 4 в сопоставлении с данными для кристаллов нелегированного  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Как видно из рисунка, в кристаллах теллурида висмута, содержащих Sn, наблюдается пик плотности состояний в узком интервале энергий Ферми 15–30 meV (энергия отсчитывается в шкале дырок от вершины основного экстремума валентной зоны). Таким образом, данные по кинетическим явлениям подтверждают результаты исследования РФЭС, свидетельствующие о существенном перераспределении электронной плотности и появлении пика плотности состояний на фоне разрешенного спектра валентной зоны в кристаллах  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , легированных Sn.

В результате выполненных экспериментальных исследований установлено, что примесь олова в теллуриде висмута вызывает радикальную перестройку электронного спектра, сопровождающуюся появлением пика плотности состояний на фоне разрешенного спектра валентной зоны и химические сдвиги основных уровней Bi 4*f* и Te 3*d* величиной 0.3 и 0.2 eV соответственно.

### Список литературы

- [1] Г.Т. Алексеева, П.П. Константинов, В.А. Кутасов, Л.Н. Лукьянова, Ю.И. Равич. ФТТ **38** 2998 (1996).
- [2] V.A. Kulbachinskii, M. Inoue, M. Sasaki, H. Negishi, W.X. Gao, K. Takase, Y. Gimán, J. Horak, P. Lostak. Phys. Rev. **B50** 16 921 (1994).
- [3] М.К. Житинская, С.А. Немов, Т.Г. Абайдулина, Т.Е. Свечникова. Proc. of the XIV Int. Conf. on Thermoelectrics (ICT 95). St. Petersburg, Russia (1995). P. 56.
- [4] М.К. Житинская, С.А. Немов, Т.Е. Свечникова. ФТТ **40**, 8, 1428 (1998).
- [5] Т.Е. Свечникова, С.Н. Чижевская, Н.В. Поликарпова. Изв. АН СССР. Неорган. материалы **23**, 7, 1128 (1987).
- [6] Е.В. Олешко, В.Н. Корольшин. ФТТ **27**, 9, 2856 (1985).
- [7] Thomas P. Debies, I. Wayne Rabalais. Chemical Physics **20** 277 (1977).
- [8] M.R. Thuler, R.L. Benbow, Z. Hurych. Chemical Physics **71** 265 (1982).
- [9] Е.Л. Косарев. Радиотехника и электроника **35**, 1, 68 (1990).
- [10] С.Н. Чижевская, Л.Е. Шелимова, В.С. Земсков, В.И. Косяков, Д.В. Малахов. Неорган. материалы **30**, 1, 3 (1994).
- [11] Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Под ред. Д. Бригса, М.П. Сика. Мир, М. (1987). С. 598.
- [12] С. Зи. Физика полупроводниковых приборов. Мир, М. (1984). С. 420.
- [13] A.W.C. Lin, N.R. Armstrong, T. Kuwana. Anal. Chem. **49**, 1228 (1977).