

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия и рентгеновский микроанализ монокристаллов на основе теллурида висмута

© И.В. Гасенкова[¶], В.А. Чубаренко^{*}, Е.А. Тявловская, Т.Е. Свечникова⁺

Институт электроники Национальной академии наук Белоруссии,
220090 Минск, Республика Белоруссия

^{*} Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук,
117333 Москва, Россия

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

(Получена 13 августа 2002 г. Принята к печати 30 октября 2002 г.)

Обсуждены экспериментальные данные по распределению и атомарным соотношениям элементов в монокристаллах $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$, $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.88}\text{Se}_{0.12}$, $\text{Bi}_{1.99}\text{Sn}_{0.01}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$, $\text{Bi}_{1.99}\text{Sn}_{0.01}\text{Te}_{2.88}\text{Se}_{0.12}$, полученные методами рентгеновского микроанализа и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией. Установлено, что примесь олова, введенная в концентрации $x = 0.01$, повышает однородность распределения висмута и теллура в твердых растворах, а увеличение концентрации Se с $y = 0.06$ до 0.12 приводит к флуктуации состава от 0.5 ат% в не легированных и до 0.3 ат% в легированных Sn твердых растворах на основе Bi_2Te_3 . Определены энергии связи остовных электронов в указанных монокристаллах и обнаружено изменение полной плотности электронных состояний в валентной зоне вблизи уровня Ферми при введении примеси Sn.

1. Введение

Широкое практическое применение твердых растворов на основе Bi_2Te_3 в термоэлектрических приборах, работающих в интервале температур 200–350 К, необходимость дальнейшего улучшения их параметров и расширения функциональных возможностей вызывают необходимость исследования процессов легирования этих материалов. Интерес к поведению атомов олова в твердых растворах на основе теллурида висмута обусловлен обнаруженными особенностями в распределении плотности состояний в валентной зоне по сравнению с нелегированным Bi_2Te_3 [1], что приводит к новым электрофизическим свойствам. Ранее в [2–4] показано, что легированный оловом теллурид висмута обладает рядом особенностей, которые могут быть объяснены в рамках модели резонансных состояний. Аналогичное поведение кинетических коэффициентов может наблюдаться и в твердых растворах на основе Bi_2Te_3 . В то же время неомогенность состава может обуславливать точно такие же электрофизические свойства, т.е. имитировать поведение однородного полупроводника с примесными уровнями. В этой связи важно знать распределение легирующей примеси и возможные неоднородности состава, возникающие вследствие кристаллизации твердых растворов на основе теллурида висмута с заметными отклонениями от стехиометрии, а также электронную структуру.

В настоящей работе обсуждаются экспериментальные данные по влиянию атомов олова на гомогенность состава и рентгеноэлектронные спектры, полученные в монокристаллах твердых растворов на основе Bi_2Te_3 .

2. Методика эксперимента

Однородность распределения и атомарные соотношения элементов в монокристаллах $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$, $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.88}\text{Se}_{0.12}$, $\text{Bi}_{1.99}\text{Sn}_{0.01}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$, $\text{Bi}_{1.99}\text{Sn}_{0.01}\text{Te}_{2.88}\text{Se}_{0.12}$, энергию связи остовных электронов определяли методами рентгеновского микроанализа (РМА) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Исследования проводили с помощью сканирующего электронного рентгеновского микроанализатора JXA-8600S, используя метод трех поправок и эталоны Bi, Sn, Se и PbTe. Измерения осуществляли в пяти произвольно выбранных зонах размером $\sim 5 \times 5 \text{ мкм}^2$ по поверхности образца. Спектры валентных и остовных состояний были получены на электронном спектрометре ЭС-2401 с использованием MgK_α -излучения с энергией фотона $h\nu = 1253.6 \text{ эВ}$. Значения энергии связи остовных уровней определены относительно уровня 1s углерода с энергией 284.6 эВ. Монокристаллы твердых растворов получали методом Чохральского с подпиткой жидкой фазой из плавающего тигля [5]. Монокристаллы выращивали в направлении [1010], перпендикулярно главной кристаллографической оси C. Кристаллы имели вид пластин длиной ~ 100 , шириной ~ 30 , толщиной ~ 16 –20 мм. Скорость роста, скорости вращения затравки и тигля были идентичными при выращивании кристаллов твердых растворов всех составов и отвечали условиям получения совершенных монокристаллов, т.е. были исключены факторы влияния режима выращивания на равновесие между жидкой и твердой фазами на фронте кристаллизации, степень совершенства структуры и электрофизические свойства материала.

[¶] E-mail: gasenkova@inel.bas-net.by

Таблица 1. Состав монокристаллов $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$ и $\text{Bi}_{1.99}\text{Sn}_{0.01}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$

Соединение, номер зоны измерения	Содержание элементов							
	Bi		Te		Se		[Bi] / [Te + Se]	
	[Bi], ат%	Δ , ат%	[Te], ат%	Δ , ат%	[Se], ат%	Δ , ат%	PMA	РФЭС
$\text{Bi}_2\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$								
1	39.82	0.02	58.96	0.14	1.22	0.12	0.66	
2	39.64	0.16	59.46	0.36	0.90	0.20	0.66	
3	39.90	0.10	59.15	0.05	0.95	0.15	0.66	
4	39.89	0.09	59.03	0.07	1.08	0.02	0.66	
5	39.77	0.03	58.89	0.21	1.34	0.24	0.66	
N	39.80		59.10		1.10		0.66	0.66
$\text{Bi}_{1.99}\text{Sn}_{0.01}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$								
1	39.76	0.14	59.26	0.25	0.98	0.07	0.66	
2	39.84	0.06	59.12	0.11	1.04	0.05	0.66	
3	39.88	0.02	58.90	0.11	1.22	0.13	0.66	
4	40.04	0.14	58.92	0.09	1.04	0.05	0.67	
5	40.01	0.11	58.84	0.17	1.15	0.06	0.67	
N	39.90		59.01		1.09		0.66	0.64

Примечание. N — среднее значение, Δ — отклонение от среднего значения.

Таблица 2. Состав монокристаллов $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.88}\text{Se}_{0.12}$ и $\text{Bi}_{1.99}\text{Sn}_{0.01}\text{Te}_{2.88}\text{Se}_{0.12}$

Соединение, номер зоны измерения	Содержание элементов							
	Bi		Te		Se		[Bi] / [Te + Se]	
	[Bi], ат%	Δ , ат%	[Te], ат%	Δ , ат%	[Se], ат%	Δ , ат%	PMA	РФЭС
$\text{Bi}_2\text{Te}_{2.88}\text{Se}_{0.12}$								
1	39.59	0.08	57.85	0.07	2.56	0.01	0.66	
2	39.93	0.42	57.56	0.36	2.51	0.06	0.66	
3	39.15	0.36	58.41	0.49	2.44	0.13	0.64	
4	39.64	0.13	57.69	0.23	2.67	0.10	0.66	
5	39.24	0.27	58.10	0.18	2.66	0.09	0.65	
N	39.51		57.92		2.57		0.65	0.65
$\text{Bi}_{1.99}\text{Sn}_{0.01}\text{Te}_{2.88}\text{Se}_{0.12}$								
1	40.36	0.30	57.15	0.21	2.49	0.09	0.66	
2	40.11	0.05	57.38	0.02	2.51	0.07	0.66	
3	40.17	0.11	57.21	0.15	2.62	0.04	0.64	
4	39.76	0.30	57.71	0.35	2.53	0.05	0.66	
5	39.91	0.15	57.36	0.00	2.73	0.15	0.65	
N	40.06		57.36		2.58		0.65	0.66

Примечание. N — среднее значение, Δ — отклонение от среднего значения.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Экспериментальные данные по составу исследуемых материалов представлены в табл. 1, 2. Здесь же для сравнения приведены атомные соотношения элементов. Методом РФЭС получены близкие по величине к определенным PMA значения атомных соотношений. Как видно из табл. 1, 2, имеет место совпадение значений для содержащих селен монокристаллов. Различие атомных соотношений, приводимых в таблице для легированных

одновременно оловом и селеном материалов, обусловлено меньшей точностью при расчете в методе РФЭС, так как расчет проводился не только по интенсивности широко размытого пика Se, но и более уширенного пика $\text{Te}3d_{5/2}$ в легированных оловом монокристаллах по сравнению с нелегированными (см. рис. 1 и табл. 3). Однако и в этом случае получены согласующиеся между собой данные.

Основываясь на результатах микроанализа, можно считать, что состав и соотношение [Bi]/[Te + Se] для разных областей исследуемого кристалла практически по-

Таблица 3. Данные рентгеноэлектронных спектров относительно уровня $C 1s$ 284.6 эВ

Соединение	Энергия связи, эВ					
	FWHM, эВ					
	Bi 4f _{7/2}	Bi 4f _{5/2}	Te 3d _{5/2}	Te 3d _{3/2}	Te 4d _{5/2}	Te 4d _{3/2}
Bi ₂ Te _{2.94} Se _{0.06}	158.1	163.5	572.9	583.3	39.9	41.6
	1.34	1.42	1.8	2.21	2.95	
Bi _{1.99} Sn _{0.01} Te _{2.94} Se _{0.06}	158.2	163.5	572.8	583.2	39.9	41.5
	1.32	1.30	1.89	1.46	3.11	
Bi ₂ Te _{2.88} Se _{0.12}	158.2	163.5	572.8	583.2	40.4	41.7
	1.34	1.32	1.3	1.42	2.88	
Bi _{1.99} Sn _{0.01} Te _{2.88} Se _{0.12}	158.2	163.5	572.9	583.2	40.4	41.7
	1.38	1.42	1.49	1.63	3.03	

Примечание. FWHM — полная ширина пика на половине высоты.

стоянны. Увеличение количества введенного в твердый раствор Se с $y = 0.06$ до 0.12 приводит к большему разбросу в полученных абсолютных значениях количества элементов. Так, максимальное отклонение от среднего значения составляет 0.42 ат% для Bi и 0.49 ат% для Te в Bi₂Te_{2.88}Se_{0.12} по сравнению с 0.14 ат% и 0.36 ат% для Bi и Te соответственно в Bi₂Te_{2.94}Se_{0.06}. Аналогичным увеличением разброса характеризуются и содержащие Sn кристаллы твердого раствора на основе Bi₂Te₃. Легированные Sn монокристаллы с большим содержанием селена также имеют значительно больший разброс. Так, в Bi_{1.99}Sn_{0.01}Te_{2.88}Se_{0.12} данные по составу отклоняются от среднего значения на 0.30 ат% для Bi и 0.35 ат% для Te по сравнению с 0.16 ат% для Bi и 0.24 ат% для Te в Bi_{1.99}Sn_{0.01}Te_{2.94}Se_{0.06}. Кроме того, для этих образцов можно отметить и несколько большее содержание висмута в соединении, что более заметно в образцах с содержанием Se $x = 0.12$. Различие в значениях Bi между легированными и не легированными Sn образцами Bi₂Te_{2.94}Se_{0.06} и Bi₂Te_{2.88}Se_{0.12} составляет 0.1 ат% и 0.6 ат% соответственно. Наблюдаемое отклонение от стехиометрии в сторону избытка Bi характерно для рассматриваемых соединений и соответствует литературным данным и диаграмме состояния Bi–Te [6], согласно которым кристаллы теллурида висмута, полученные кристаллизацией из расплава стехиометрического состава, имеют смещение стехиометрии в сторону избытка Bi, а их состав соответствует 40.065 ат% Bi и 59.939 ат% Te, [Bi] / [Te] = 0.67.

Обычно легирование приводит к флуктуациям состава, однако при введении атомов Sn в количестве 0.01 (твердые растворы Bi_{1.99}Sn_{0.01}Te_{2.94}Se_{0.06} и Bi_{1.99}Sn_{0.01}Te_{2.88}Se_{0.12}) однородность в распределении основных элементов Bi и Te повышается (см. табл. 1, 2). Отклонение от средних значений в Bi_{1.99}Sn_{0.01}Te_{2.88}Se_{0.12} значительно меньше, чем в Bi₂Te_{2.88}Se_{0.12}, и составляет 0.30 ат% по Bi и 0.35 ат% по Te вместо 0.42 ат% и 0.49 ат% соответственно. В Bi₂Te_{2.94}Se_{0.06} наблюдается

большой разброс абсолютных значений (0.36 ат% по Te вместо 0.17 ат% и 0.16 ат% по Bi вместо 0.14 ат% в Bi_{1.99}Sn_{0.01}Te_{2.94}Se_{0.06}). Таким образом, легирующая добавка Sn не только не приводит к заметной неоднородности в распределении элементов, но и уменьшает флуктуации состава по основным элементам. В связи с этим можно ожидать и более однородного распределения концентрации носителей и коэффициента термоэдс, определяющихся в основном составом в легированных оловом материалах.

Результаты исследования монокристаллов Bi₂Te_{2.94}Se_{0.06}, Bi₂Te_{2.88}Se_{0.12}, Bi_{1.99}Sn_{0.01}Te_{2.94}Se_{0.06}, Bi_{1.99}Sn_{0.01}Te_{2.88}Se_{0.12} методом РФЭС представлены на рис. 1 и в табл. 3. Исходя из анализа спектров, полученных как со свежесколотой поверхности, так и после легкого травления ионами аргона, установлено

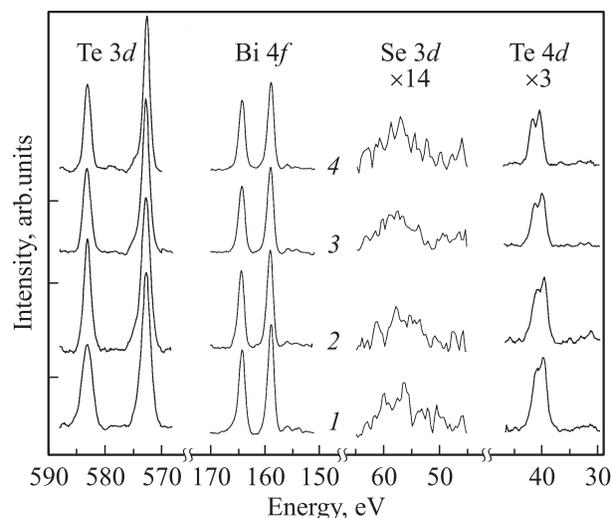


Рис. 1. Рентгеновские фотоэлектронные спектры Te 3d, Bi 4f, Se 3d, Te 4d в монокристаллах Bi₂Te_{2.94}Se_{0.06} (1), Bi_{1.99}Sn_{0.01}Te_{2.94}Se_{0.06} (2), Bi_{1.99}Sn_{0.01}Te_{2.88}Se_{0.12} (3), Bi₂Te_{2.88}Se_{0.12} (4).

изменение химического состава приповерхностной области всех без исключения кристаллов в результате ионного травления, обогащение поверхности висмутом.

Спектры остовных уровней $Bi\ 4f$ в монокристаллах представлены узкими пиками с близкой энергией связи (см. табл. 3). Сопоставление спектров теллура в легированных и не легированных Sn кристаллах показывает уширение спектра $Te\ 3d_{5/2}$ на 0.1–0.2 эВ в $Bi_{1.99}Sn_{0.01}Te_{2.94}Se_{0.06}$, $Bi_{1.99}Sn_{0.01}Te_{2.88}Se_{0.12}$. Размытость спектра свидетельствует о несколько более разупорядоченном окружении ионов теллура при введении атомов Sn.

Заметных химических сдвигов остовных уровней $Te\ 3d$, $Bi\ 4f$ при введении атомов олова не обнаружено, уровни Se представлены широким пиком на уровне фона и локализованы в области значений энергии связи 56.0–59.0 эВ (см. рис. 1).

Спектр уровня $Te\ 4d$ содержит перекрывающиеся пиками, для определения точного положения которых применяли двойное дифференцирование. Как следует из результатов разложения, в не легированных и легированных Sn монокристаллах твердого раствора с повышенным содержанием Se наблюдается смещение уровня $Te\ 4d_{5/2}$ в сторону более высоких значений энергии связи. При этом увеличивается на 0.5 эВ энергетическое расстояние между уровнями $Te\ 4d_{5/2}$ и $Te\ 4d_{3/2}$, соответствующее спин-орбитальному расщеплению. Замещение атомами Se с меньшими размерами, чем атомы матрицы, приводит к уменьшению расстояния, а следовательно, к более сильному взаимодействию и увеличению области перекрытия электронных областей. Из анализа представленных на рис. 1 спектров видно изменение электронной плотности уровней $Te\ 4d$, интенсивность полос этих уровней относительно $Te\ 3d$ уменьшается при увеличении количества введенного в кристалл Se и при легировании атомами олова. Относительная интенсивность полос уровней $Te\ 3d/Te\ 4d$ составляет 5.8, 7.8, 6.6, 7.9 для $Bi_2Te_{2.94}Se_{0.06}$, $Bi_2Te_{2.88}Se_{0.12}$, $Bi_{1.99}Sn_{0.01}Te_{2.94}Se_{0.06}$, $Bi_{1.99}Sn_{0.01}Te_{2.88}Se_{0.12}$ соответственно. Приведенные значения свидетельствуют, что наибольшее влияние на электронную плотность оказывают атомы Se. Менее заметно влияние атомов Sn в монокристаллах с повышенным содержанием селена. Одновременно с этим наблюдается и перераспределение плотности состояний в области энергий, соответствующей состояниям $Te\ 4d_{5/2}$ и $Te\ 4d_{3/2}$. Введение атомов олова в твердые растворы увеличивает относительную интенсивность уровней $Te\ 4d_{5/2}$. С увеличением содержания селена изменения плотности состояний не обнаружено. К сожалению, возможные изменения электронной плотности и энергетического положения уровней Se $3d$ и Sn $3d$ проследить не удалось, поскольку из-за малого содержания этих примесей наблюдаются широкие размытые пики на уровне фона для Se, а в области энергии Sn $3d$ лишь незначительное увеличение фона. Это затрудняет надежную интерпретацию.

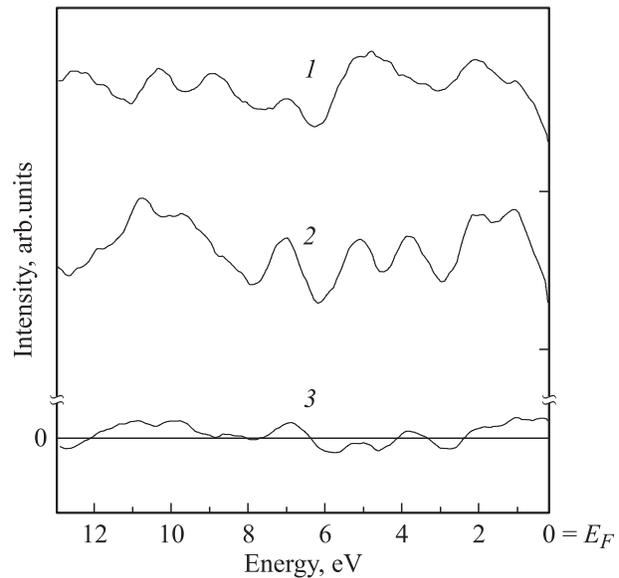


Рис. 2. Спектры валентной зоны $Bi_2Te_{2.94}Se_{0.06}$ (1), $Bi_2Sn_{0.01}Te_{2.94}Se_{0.06}$ (2) и разностный спектр $Bi_2Sn_{0.01}Te_{2.94}Se_{0.06} - Bi_2Te_{2.94}Se_{0.06}$ (3). При получении разностного спектра нормировка проведена на максимум $Bi\ 6s$.

Основной вклад в образование потолка валентной зоны соединений $Bi_2Te_{3-x}Se_x$ вносят $6p$ -состояния Bi, $5p$ -состояния Te и $4p$ -состояния Se (рис. 2). Указанные состояния представлены широкой полосой с двумя размытыми максимумами и расположены ниже уровня Ферми (E_F) вплоть до энергий ~ 6 эВ. Первый максимум ($6p_{3/2}Bi + 5p_{3/2}Te + 4p_{3/2}Se$) в $Bi_2Te_{2.94}Se_{0.06}$ локализован около 2.5 эВ и имеет наплыв (плечо) в области 1.4 эВ с интенсивностью, составляющей 0.86 от интенсивности максимума. Второй дисперсный максимум ($6p_{1/2}Bi + 5p_{1/2}Te + 4p_{1/2}Se$), имеющий наибольшую интенсивность в валентной зоне, расположен на ~ 5.1 эВ ниже E_F . Отношение интенсивности первого и второго пиков составляет 0.95. При легировании атомами Sn в образовании потолка валентной зоны участвуют и $5p$ -состояния олова. При этом наблюдается перераспределение плотности состояний. Так, интенсивность плеча первого пика существенно увеличивается при одновременном его сдвиге ближе к уровню Ферми до значения 1.1 эВ (рис. 2, кривая 2). Соотношение интенсивностей становится равным 1.07 вместо 0.86. Изменяется и отношение интенсивности первого и второго максимумов, оно составляет 1.4, и наибольшую интенсивность теперь имеет первый максимум. Максимум второго пика соответствует при этом энергии ~ 4.0 эВ, несколько уменьшается и размытость этого пика по сравнению с пиком для не легированного Sn образца. Для $Bi_2Te_{2.88}Se_{0.12}$ и $Bi_{1.99}Sn_{0.01}Te_{2.88}Se_{0.12}$ можно отметить аналогичные изменения, а именно — приблизительно равная интенсивность первого и второго пиков до легирования и меньшая интенсивность второго пика после легирования атомами олова; отношение интенсивностей

первого и второго пиков согласуется со значением, определенным для образцов с меньшим содержанием селена, и равно 1.6. Дно валентной зоны рассматриваемых материалов образуют преимущественно $5s$ -состояния Te и $6s$ -состояния Bi, а также $4s$ -состояния Se, распределенные в энергетической области 9–11 эВ. При легировании оловом в распределение состояний атомов вносят вклад и $5s$ -состояния Sn. Форма распределения суммарной электронной плотности атомов по валентной зоне легированных оловом монокристаллов иллюстрируется разностным спектром, представленным на рис. 2 (кривая 3). Увеличение плотности в прифермиевской области наблюдается до энергий ~ 2 эВ, затем в области расположения второго максимума и в серединной части валентной зоны плотность состояний несколько ниже по сравнению с плотностью в не легированных Sn материалах. Наряду с этим большая интенсивность спектров в области локализации $5s$ -состояний Te и $4s$ -состояний Se (~ 10 – 11 эВ) свидетельствует о большей плотности этих состояний в кристаллах $\text{Bi}_{1.99}\text{Sn}_{0.01}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$ и $\text{Bi}_{1.99}\text{Sn}_{0.01}\text{Te}_{2.88}\text{Se}_{0.12}$. Увеличение электронной плотности вблизи уровня Ферми при легировании теллурида висмута атомами олова отмечалось в [1], в этой связи можно предположить существование резонансных состояний Sn и в твердых растворах на основе Bi_2Te_3 и определяемых ими электрофизических свойств. Поведение кинетических коэффициентов в $\text{Bi}_{1.99}\text{Sn}_{0.01}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$ и $\text{Bi}_{1.99}\text{Sn}_{0.01}\text{Te}_{2.88}\text{Se}_{0.12}$ должно быть аналогичным их поведению в Bi_2Te_3 :Sn.

4. Заключение

Введение атомов олова в концентрации до $x = 0.01$ в твердые растворы на основе теллурида висмута улучшает однородность распределения висмута и теллура, что проявляется в уменьшении отклонения от среднего значения, и приводит к увеличению содержания висмута в твердом растворе. Установлено перераспределение электронной плотности $4d$ -уровней Te в валентной зоне. Увеличение плотности состояний в прифермиевской области может быть обусловлено примесными состояниями олова.

Список литературы

- [1] И.В. Гасенкова, М.К. Житинская, С.А. Немов, Т.Е. Свечникова. ФТТ, **41**, 1969 (1999).
- [2] М.К. Житинская, С.А. Немов, Т.Е. Свечникова. ФТТ, **40**, 1428 (1998).
- [3] V.A. Kulbachinski, V. Inoue, V. Sasaki, H. Negishi, W.X. Gao, K. Takase, Y. Gimán, J. Horak, P. Lostak. Phys. Rev. B, **50**, 16921 (1994).
- [4] Г.Т. Алексеева, П.П. Константинов, В.А. Кутасов, Л.Н. Лукьянова, Ю.И. Равич. ФТТ, **38**, 2998 (1996).
- [5] Т.Е. Свечникова, С.Н. Чижевская, Н.М. Максимова, Н.В. Поликарпова, П.П. Константинов, Г.Т. Алексеева. Неорг. матер., **30** (2), 168 (1994).

- [6] Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 (М., Наука, 1972).

Редактор Л.В. Шаронова

X-ray photoelectron spectroscopy and X-ray microanalysis of bismuth telluride-based single crystals

I.V. Gasenkova, V.A. Chubarenko*,
E.A. Tyavlovskaya, T.E. Svechnikova[†]

Institute of Electronics,
Belarus National Academy of Sciences,
220090 Minsk, Republic of Belarus

* A.V. Shubnikov Institute of Crystallography,
Russian Academy of Sciences,
117333 Moscow, Russia

[†] A.A. Baikov Institute
of Metallurgy and Material Science,
Russian Academy of Sciences,
117911 Moscow, Russia

Abstract Experimental results are discussed concerning the distribution and atomic ratios of elements in single crystals of $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$, $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.88}\text{Se}_{0.12}$, $\text{Bi}_{1.99}\text{Sn}_{0.01}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$, $\text{Bi}_{1.99}\text{Sn}_{0.01}\text{Te}_{2.88}\text{Se}_{0.12}$ obtained by X-ray microanalysis and X-ray photoelectron spectroscopy methods. It is found that the doping with Sn at $x = 0.01$ results in a higher uniformity of Bi and Te distribution in the solid solutions, while increasing the amount of Se concentration from $y = 0.06$ to 0.12 results in composition fluctuations as high as those up to 0.5 at% in undoped Bi_2Te_3 -based solid solutions and up to 0.3 at% in Sn-doped solid solutions. Binding energies of core levels in the single crystals have been determined. It is established that the total density of electron states in the valence band near the Fermi level changes as the doping with Se takes place.