



УДК 621.315.592

А.Н. Вейс, М.К. Житинская,
Л.Н. Лукьянова, В.А. Кутасов

ОСОБЕННОСТИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СПЕКТРА ТелЛУРИДА ВИСМУТА ПО ДАННЫМ ОПТИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

A.N. Veis¹, M.K. Zhitinskaya¹,
L.N. Lukyanova², V.A. Kutasov².

¹ St. Petersburg State Polytechnical University,
29 Politekhnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia.

² A.F. Ioffe Physical-Technical Institute, RAS,
26 Politekhnicheskaya St., St. Petersburg, 194021, Russia.

PECULIARITIES OF BISMUTH TELLURIDE ENERGY SPECTRUM FROM OPTICAL MEASUREMENTS DATA

При $T = 300$ К исследованы и проанализированы спектральные зависимости коэффициентов оптического отражения и поглощения в n - и p - Bi_2Te_3 . Предложена зонная схема теллурида висмута, отвечающая экспериментальным данным.

ТЕЛЛУРИД ВИСМУТА, ОПТИЧЕСКОЕ ОТРАЖЕНИЕ И ПОГЛОЩЕНИЕ, ЗОННАЯ СХЕМА.

Spectral dependencies of optical reflection and absorption coefficients in n - and p - Bi_2Te_3 at $T = 300$ K have been investigated and analyzed. The band scheme of bismuth telluride corresponded to experimental data was put forward.

BISMUTH TELLURIDE, OPTICAL REFLECTION AND ABSORPTION, BAND SCHEME.

Твердые растворы на основе теллурида висмута с замещениями атомов в подрешетках металла и халькогена являются высокоэффективными термоэлектрическими материалами в широком интервале температур (80–550 К) и широко используются для создания термоэлектрических генераторов и охладителей. Все они, как и бинарные соединения A^5B^6_3 , относятся к узкощелевым слоистым полупроводникам. Их кристаллическая структура (пространственная группа D^5_{3d}) представляет собой набор сложных слоев – квинтетов, перпендикулярных оси симметрии третьего порядка c_3 . Каждый квинтет состоит из пяти слоев, занятых атомами одного сорта: либо металла (А), либо халькогена (В), которые чередуются в последовательности В – А – В – А – В. Все химические связи в соединениях A^5B^6_3 замкнуты внутри квинтетов, поэтому связь

между квинтетами осуществляется силами Ван-дер-Ваальса. Эта особенность кристаллического строения предопределяет сильную анизотропию большинства физических свойств соединений A^5B^6_3 , что затрудняет и процесс их исследования, и интерпретацию полученных при этом данных. Именно поэтому зонная структура соединений A^5B^6_3 до сих пор неизвестна. Даже теллурид висмута Bi_2Te_3 , наиболее изученный среди всех соединений A^5B^6_3 , не является в этом плане исключением. Так, лишь недавно автором работы [1], выполнившим детальный анализ имеющихся в литературе [2, 3] экспериментальных данных, было установлено, что теллурид висмута, равно как и исследованный в этой же работе твердый раствор $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$, при комнатной температуре (300 К) является прямозонным полупроводником, а его ширина запрещенной зоны E_{gd} при $T = 300$ К

составляет 0,15 – 0,16 эВ. До сих пор обсуждается вопрос о существовании в Bi_2Te_3 дополнительных зонных экстремумов, обладающих большими эффективными массами плотности состояний. Поэтому исследования, направленные на изучение особенностей зонного спектра теллурида висмута, по-прежнему актуальны.

В настоящей работе продолжено исследование особенностей энергетического спектра Bi_2Te_3 , начатое в [1]. Анализ литературных данных, выполненный в указанной публикации, показал, что в спектрах коэффициента оптического поглощения теллурида висмута присутствует еще одна составляющая, связанная с межзонными переходами электронов с порогом E_{gi} , незначительно превышающим величину E_{gd} . При помощи графического анализа спектров дополнительного межзонного поглощения Bi_2Te_3 , выполненного в работе [1], было установлено, что наблюдаемая в них особенность, обладающая порогом E_{gi} , обусловлена непрямыми межзонными переходами электронов. Это означает, что вблизи одного из абсолютных зонных экстремумов Bi_2Te_3 существует дополнительная подзона. Однако указать, какой именно зоне она принадлежит, лишь на основании литературных данных невозможно. Экспериментальные результаты, приведенные в работах [2, 3], следует признать неполными, так как представленные в них спектры $\alpha(h\nu)$ получены в Bi_2Te_3 с низкими концентрациями свободных носителей заряда при энергиях квантов света $h\nu > E_{gd} - 0,02$ эВ. Результаты же теоретических исследований зонного спектра Bi_2Te_3 (см. например, работы [5, 6], а также цитированные в них источники) не согласуются между собой и в своем большинстве не отвечают имеющимся экспериментальным данным. В частности, они противоречат результатам, полученным методами туннельной спектроскопии [7, 8], из которых следует, что при $T = 4,2$ К ширина запрещенной зоны в теллуриде висмута равна 0,2 эВ.

Настоящая работа посвящена решению вопроса о положении дополнительной подзоны в энергетическом спектре теллурида висмута.

С этой целью в ней исследованы спектры коэффициентов оптического отражения R и поглощения α теллурида висмута в интервалах холловских концентраций дырок $p_H = (7,1 - 56) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и электронов $n_H = (4,7 - 126) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Полученные нами спектры оптического отражения были использованы для определения эффективных масс проводимости методом Кухарского и Субашиева [9].

Образцы для исследований и методика эксперимента

Исследованные в работе образцы были выращены методом направленной кристаллизации. Необходимые концентрации свободных носителей заряда были получены посредством добавления в ростовую шихту галогенидов висмута в материалы n -типа, избыточного теллура и теллуридов металлов – в материалы p -типа в необходимых соотношениях.

Регистрация спектров оптического поглощения и отражения была произведена при комнатной температуре (300 К) в конфигурации, при которой вектор напряженности электрического поля был перпендикулярен оси симметрии c_3 . Измерение

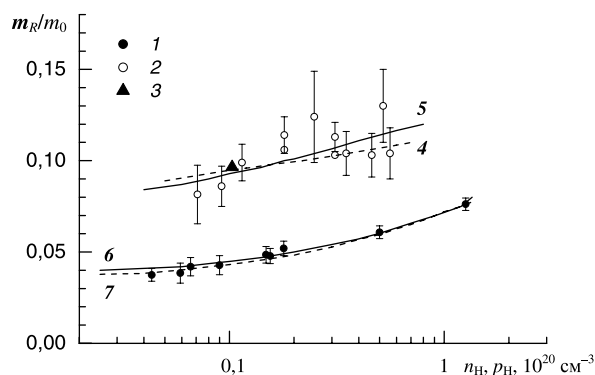


Рис. 1. Экспериментальные (символы) и рассчитанные (линии) концентрационные зависимости эффективных масс проводимости в $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ (1, 6, 7) и $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ (2 – 5) при $T = 300$ К; наши экспериментальные данные (1, 2) и из работы [4] (3).

Расчеты проведены по двухподзонной модели валентной зоны при следующих значениях m_{dir}/m_0 и ΔE_v : 0,7 и 0,035 эВ (4); 1,3 и 0,060 эВ (5), а также в рамках модели Кейна без учета (6) и с учетом (7) электрон-электронного взаимодействия

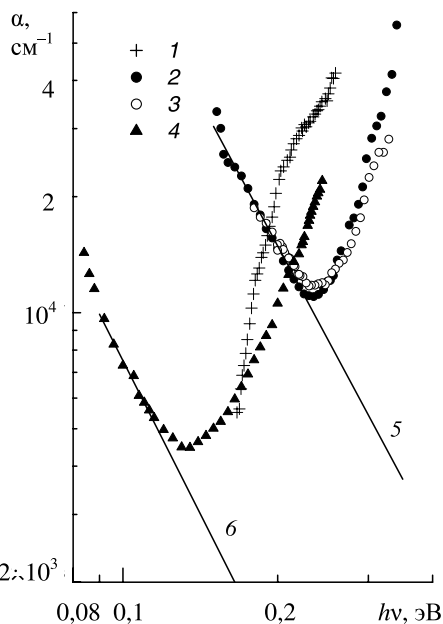


Рис. 2. Экспериментальные (символы) и экстраполированные (линии) спектральные зависимости коэффициента оптического поглощения в $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ (1 – 3, 5) и $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ (4, 6) при $T = 300$ К.

Значения холловских концентраций n_H (электронов) и p_H (дырок), 10^{18} , см^{-3} : 4,7 (1), 126 (2, 3), 52 (4); толщина образцов d , мкм: 1,65 (1), 1,21 (2), 1,90 (3), 2,88 (4). Экстраполяция поглощения свободными носителями заряда (5, 6)

коэффициента отражения было проведено с использованием поверхностей, полученных при помощи скалывания слитков. Для исследования спектров оптического поглощения требовались образцы с площадью

поверхности не меньшей, чем 1×1 мм². Они были выколоты из слитков и отсортированы. Их толщина d определялась по положению интерференционных максимумов в спектрах прозрачности.

Экспериментальные результаты

Концентрационные зависимости эффективных масс проводимости показаны на рис. 1 (при расчете эффективных масс было использовано значение высокочастотной диэлектрической проницаемости $\epsilon_\infty = 95$). Видно, что при сравнимых концентрациях свободных носителей заряда эффективные массы проводимости дырок m_{Rp} значительно больше таковых для электронов (m_{Rn}). Это позволяет предположить, что подзона, ответственная за появление дополнительных составляющих спектров межзонного поглощения с порогом E_{gi} , принадлежит валентной зоне теллурида висмута. Об этом же свидетельствуют и результаты исследования спектров оптического поглощения, которые представлены на рис. 2. Видно, что при высоких энергиях квантов света в сильно легированном теллуриде висмута наблюдается резкое возрастание коэффициента поглощения, свидетельствующее о достижении в исследованных образцах порогов межзонных переходов. При этом в образце с электронным типом проводимости порог межзонных переходов расположен при существенно больших энергиях квантов света, чем в $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$. Это не противоре-

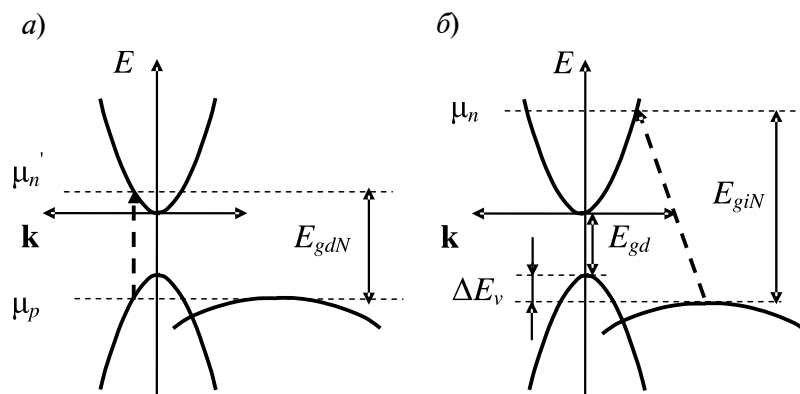


Рис. 3. Зонные схемы Bi_2Te_3 с высокими концентрациями дырок (а) и электронов (б), построенные в предположении, что дополнительная подзона, ответственная за появление непрямых межзонных оптических переходов электронов, принадлежит валентной зоне. Пунктирные стрелки – оптические переходы электронов на пороге межзонного поглощения

чит высказанному выше предположению о принадлежности дополнительной подзоны валентной зоне теллурида висмута.

Действительно, если в Bi_2Te_3 дополнительная подзона с большой эффективной массой плотности состояний расположена вблизи потолка валентной зоны (рис. 3, а), то при ее заполнении дырками должна заметно снижаться скорость изменения химического потенциала дырок μ_p . Поэтому смещение края собственного поглощения в сильно легированном $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ будет незначительным. Наоборот, в образцах с электронным типом проводимости скорость изменения химического потенциала электронов μ_n с ростом концентрации свободных носителей заряда определяется свойствами единственной подзоны зоны проводимости (рис. 3, б). Следовательно, смещение края собственного поглощения в них должно быть больше. Более того, ввиду заметного различия эффективных масс плотности состояний в основном (m_{dl}) и дополнительном (m_{dh}) экстремумах валентной зоны, в сильно легированных образцах может измениться и характер оптических переходов на пороге межзонного поглощения: в $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ они будут прямыми, а в $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ – непрямыми.

Расчет спектров межзонного поглощения в теллуриде висмута

Тип оптических переходов на пороге межзонного поглощения в теллуриде висмута определялся путем расчета спектров межзонного поглощения. Для этого, прежде всего, было необходимо выделить составляющие, связанные с межзонными переходами, из экспериментальных спектров, так как в сильно легированном теллуриде висмута они расположены на фоне большого по величине поглощения свободными носителями заряда α_{fc} . Как известно, $\alpha_{fc} \sim (h\nu)^{-n}$. Эта особенность поглощения свободными носителями заряда позволяет легко выделить спектры межзонного поглощения из экспериментальных кривых посредством вычитания составляющих α_{fc} , экстраполированных в коротковолновую область по степенному закону. Отметим, что в двойном логарифмическом масштабе,

в котором представлены данные на рис. 2, зависимости $\alpha_{fc}(h\nu)$ изображаются прямыми линиями 5, 6. Полученные при этом результаты показаны на рис. 4 (кривые 2, 3).

Напротив, при анализе экспериментальных данных для теллурида висмута с низкими концентрациями свободных носителей заряда можно использовать экспериментальные значения α , представленные на рис. 4 кривой 1. На это указывают результаты работ [1, 4], согласно которым в теллуриде висмута с низкими концентрациями электронов и дырок при $h\nu \geq E_{gd}$ значения α , обусловленные межзонными оптическими переходами электронов, на порядок и более превышают величины коэффициента поглощения свободными носителями заряда α_{fc} . Именно поэтому в указанной области спектра можно пренебречь вкладом свободных носителей заряда в величины коэффициента поглощения образцов с низкими значениями n_H .

Расчет спектров межзонного поглощения был произведен по формулам

$$\alpha_N = \alpha_0 \times \left[1 + \exp \frac{E_{gd} + \mu_p (1 + m_{dp} / m_{dn}) - h\nu}{(1 + m_{dp} / m_{dn}) kT} \right]^{-1}; \quad (1)$$

$$\alpha_i \sim \int_0^b \sqrt{E_c (b - E_c)} (1 - f_c) dE_c, \quad (2)$$

справедливым для описания прямых (α_N) и непрямых (α_i) межзонных переходов.

В формулах (1) и (2) α_N, α_0 – коэффициенты поглощения света в легированном и «чистом» (с невырожденным газом свободных носителей заряда) образцах соответственно, $\alpha_0 \sim (h\nu - E_{gd})^{1/2}$; E_c – энергия электронов в зоне проводимости, отсчитываемая от ее дна;

$$b = h\nu - E_{gd} - \Delta E_v + h\nu_{ph}$$

(энергией фонона $h\nu_{ph}$ в расчетах пренебрегалось); ΔE_v – энергетический зазор между основной и дополнительной подзонами валентной зоны; f_c – фермиевская функция.

При расчете коэффициента поглощения α_N в сильно легированном теллуриде висмута была использована зависимость $\alpha_0(h\nu)$, найденная при помощи усреднения экс-

периментальных данных, полученных как в настоящей работе, так и в работах [2, 3]. Она представлена на рис. 4 (кривая 4). Значение ширины запрещенной зоны E_{gd} для прямых переходов в Bi_2Te_3 , усредненное с надежностью $s = 0,95$, оказалось равным $0,155 \pm 0,008$ эВ.

Результаты расчетов, выполненных по формулам (1) и (2), показаны на рис. 4. Видно, что в сильно легированных образцах тип оптических переходов на пороге межзонного поглощения действительно различен: в $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ ($p_n = 5,2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$), как и в $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ с низкой концентрацией свободных электронов ($n_n = 4,7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$), межзонные переходы — прямые, а в сильно легированном $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ ($n_n = 1,26 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$) — не прямые.

Заметно различаются в сильно легированном теллуриде висмута и значения оптической ширины запрещенной зоны E_{gN} . В образце с проводимостью p -типа

$$E_{gdN} = E_{gd} + \mu_p + \mu'_n = 0,19 \text{ эВ},$$

где μ'_n — энергия состояния в зоне проводимости, в котором завершается прямой оптический переход электрона из валентной зоны, который начинается из состояния с энергией $E = \mu_p$, (см. рис 3, а), тогда как в $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ ($n_n = 1,26 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$)

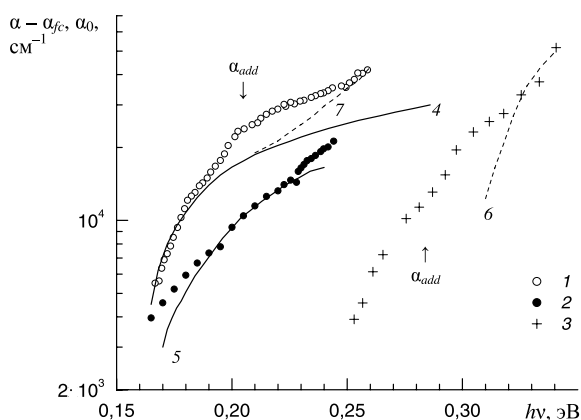


Рис. 4. Экспериментальные (символы) и рассчитанные (линии) спектральные зависимости коэффициента межзонного поглощения $\alpha - \alpha_{fc}$ в $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ (1, 3, 6, 7) и $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ (2, 5), а также составляющей α_0 (4) в $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ при $T = 300$ К.

Расчеты по формулам (1) (кривая 5) и (2) (кривые 6, 7).

$$E_{giN} = E_{gi} + \mu_n = (0,355 \pm 0,026) \text{ эВ}.$$

Величина порога не прямых межзонных переходов E_{gi} в образцах с невырожденным газом свободных носителей заряда была определена при помощи расчета, выполненного по формуле (2). Оказалось, что она равна $0,20 \pm 0,01$ эВ.

Приведенные выше результаты согласуются с нашим предположением о том, что подзона, ответственная за появление дополнительной составляющей межзонного поглощения с порогом E_{gi} , находится в валентной зоне теллурида висмута. Различие в величинах энергетических порогов для не прямых и прямых межзонных оптических переходов в образцах с низкими холловскими концентрациями свободных носителей заряда позволяет принять величину энергетического зазора между основной и дополнительной подзонами валентной зоны ΔE_v равной $0,025 - 0,065$ эВ.

В заключение этого раздела отметим следующее. Данные, приведенные на рис. 4, свидетельствуют о замаскированном характере составляющих спектров межзонного поглощения, обусловленных непрямыми переходами электронов из дополнительной подзоны валентной зоны в зону проводимости. Эти составляющие закрываются полосами дополнительного поглощения α_{add} большой интенсивности. Достаточно сравнить кривые 1 и 7, а также 3 и 6 на рис. 4 (полосы α_{add} отмечены стрелками). Аналогичные полосы, маскирующие порог прямых межзонных переходов, но меньшей протяженности в шкале энергий, были выявлены в работе [1] при анализе имеющихся в литературе данных по оптическому поглощению в теллуриде висмута, а также в исследованных там же твердых растворах $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$. Впоследствии подобные особенности оптических спектров, приводящие к маскировке порога прямых межзонных переходов, были обнаружены также авторами работы [10] при исследовании коэффициента поглощения в других твердых растворах на основе Bi_2Te_3 . Детальный анализ природы полос α_{add} , проведенный в работах [1, 10], показал, что они связаны с «хвостами» плотности локализованных со-

стояний, расположенными в запрещенной зоне. В работах [1, 10] было также установлено, что составляющие α_{add} обладают двумя особенностями, позволяющими их выявить в спектрах оптического поглощения. Во-первых, для них характерна исключительно высокая скорость возрастания значений α_{add} при увеличении энергий квантов света. Во-вторых, спектральные зависимости $\alpha_{add}(h\nu)$ спрямляются не только в координатах $\alpha_{add}^{1/2} - h\nu$, обычно применяемых при анализе непрямых оптических переходов в полупроводниках, но и в координатах $\ln \alpha_{add} - h\nu$, соответствующих эмпирической формуле Урбаха:

$$\alpha_{add} = A \cdot \exp\left[-\frac{\gamma(E_{gd} - h\nu)}{kT}\right], \quad (3)$$

где A, γ – подгоночные параметры.

С учетом второй из указанных особенностей величины E_{gi} для непрямых межзонных переходов в теллуриде висмута и его аналогах следует находить путем сопоставления экспериментальных данных с результатами расчета по формуле (2), а не из построения зависимостей $\alpha^{1/2} - h\nu$.

Полосы α_{add} , выявленные в настоящей работе, обладают такими же особенностями, как и аналогичные составляющие спектров $\alpha(h\nu)$, маскирующие порог прямых межзонных переходов в теллуриде висмута и твердых растворах на его основе. Поэтому эти полосы можно связать с «хвостами» плотности локализованных состояний, расположенными в запрещенной зоне. Значительная протяженность рассматриваемых полос по шкале энергий (она существенно больше, чем у полос α_{add} , обнаруженных в работе [1]) связана, скорее всего, с низкой подвижностью дырок в дополнительной подзоне, обладающей большой эффективной массой. Это приводит к резкому укорочению времени жизни дырок в конкретном квантовом состоянии и, в свою очередь, к появлению заметной по величине неопределенности в энергии «тяжелых» дырок (в силу известного соотношения $\Delta E \cdot \Delta t \sim \hbar$). Вследствие этого, часть «тяжелых» дырок, обладающих наименьшей кинетической энергией, может быть локализована. Теоретически этот вопрос впервые был рас-

смотрен автором работы [11].

Концентрационные зависимости эффективных масс проводимости в теллуриде висмута

Продолжим рассмотрение данных, представленных на рис. 1. Результаты, полученные при исследовании спектров оптического поглощения, позволяют считать, что зависимость $m_{Rn}(n_H)$ можно описать в рамках одноподзонной модели зоны проводимости, тогда как для описания зависимости $m_{Rp}(p_H)$ требуется привлечение более сложной, двухподзонной модели валентной зоны. При этом следует учесть непараболичность законов дисперсии электронов и дырок вблизи абсолютных зонных экстремумов. Необходимость учета непараболичности обусловлена как прямозонностью теллурида висмута, так и возрастанием эффективных масс проводимости электронов при увеличении n_H , выявленном в эксперименте. В связи с этим было необходимо установить вид законов дисперсии свободных носителей заряда вблизи абсолютных экстремумов электронной и дырочной зон. С этой целью мы использовали экспериментальные результаты, полученные в работах [12, 13], в которых при $T = 1,6$ К были исследованы осцилляции Шубникова – Де Гааза и определены циклотронные эффективные массы m_c в n - и p - Bi_2Te_3 в широких интервалах холловских концентраций электронов и дырок.

Концентрационные зависимости эффективных масс свободных носителей заряда в полупроводниках с непараболическим законом дисперсии, как правило, удовлетворяют модели Кейна. В соответствии с этой моделью, в сильно вырожденных образцах при гелиевых температурах, когда производная от фермиевской функции df/dE может быть заменена δ -функцией, концентрационная зависимость эффективных масс плотности состояний описывается выражением

$$m_{dn}^2 = m_{d0n}^2 \left[1 + \frac{(3n_H)^{2/3} h^2}{2m_{d0n} E_{gn}^* \pi^{2/3}} \right]. \quad (4)$$

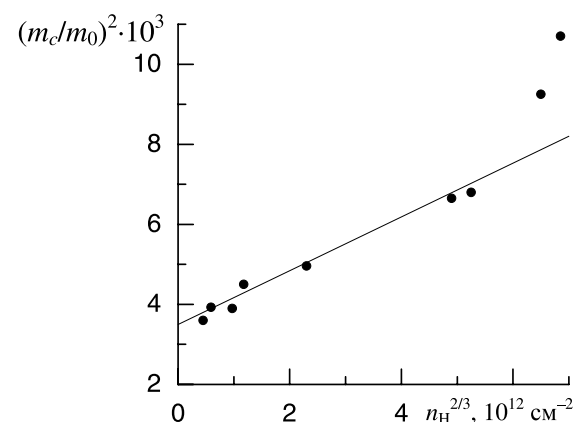
В этой формуле, записанной для полупроводника с электронным типом про-

водимости, m_d , m_{dn} — эффективные массы плотности состояний на уровне Ферми и на дне зоны проводимости соответственно; E_g^* — эффективный зазор взаимодействия, который может быть либо равен оптической ширине запрещенной зоны E_{gd} , когда в формировании законов дисперсии электронов и дырок участвуют только две зоны, разделенные запрещенной щелью, либо отличаться от нее, если в формировании законов дисперсии электронов и дырок, наряду с основными, участвуют и дополнительные зоны, удаленные в шкале энергий от запрещенной щели.

Из формулы (4) следует, что в случае справедливости модели Кейна зависимость $m_{dn}(n_H)$ должна спрямляться в координатах $m_{dn}^2 - n_H^{2/3}$. Аналогичной концентрационной зависимостью должны обладать и циклотронные эффективные массы, поскольку они связаны с эффективными массами плотности состояний простым соотношением

$$m_{cn} = m_{dn} M^{-2/3} K^{-1},$$

в котором M — число эквивалентных долин (как в n -, так и в p - Bi_2Te_3 , $M = 6$), K — множитель, зависящий в соединениях $A_5^2B_6^3$ от величин компонент тензора обратных эффективных масс в экстремуме зоны $\alpha_i = m_0/m_i$ (m_i — эффективная масса вдоль i -й оси эллипсоида постоянной энергии), угла θ между осью z эллипсоида постоян-



ной энергии и осью c_3 кристалла и от направления вектора магнитной индукции \mathbf{B} .

Анализ данных, полученных в работах [12, 13], результаты которого представлены на рис. 5, показал, что концентрационные зависимости циклотронных эффективных масс в n - и p - Bi_2Te_3 действительно спрямляются в координатах $m_{cn}^2 - n_H^{2/3}$; $m_{cp}^2 - p_H^{2/3}$. Это свидетельствует о том, что законы дисперсии электронов и дырок в теллуриде висмута действительно могут быть описаны в рамках модели Кейна.

Отметим, однако, что величины эффективных зазоров взаимодействия в n - и p - Bi_2Te_3 оказались различными:

$$E_{gn}^* = 0,275 \pm 0,025 \text{ эВ};$$

$$E_{gp}^* = 0,355 \pm 0,015 \text{ эВ}.$$

Кроме того, эти значения не равны ширине запрещенной зоны E_g теллурида висмута, величина которой при 4,2 К составляет 0,2 эВ. Неодинаковыми оказались в n - и p - Bi_2Te_3 и эффективные массы плотности состояний в экстремумах электронной (m_{dn}) и дырочной (m_{dl}) зон. Они были определены по отрезкам прямых $m_{cn}^2(n_H^{2/3})$ и $m_{cp}^2(p_H^{2/3})$ на осях ординат (см. рис. 5), поскольку при $\mathbf{B} \parallel c_3$ величины параметров K_n и K_p следуют выражению

$$K_{n(p)} = [(\alpha_3 / \alpha_1) \sin^2 \theta + \cos^2 \theta]^{1/2}; \quad (5)$$

по данным Кёллера [12, 13] их значения составляют:

б)

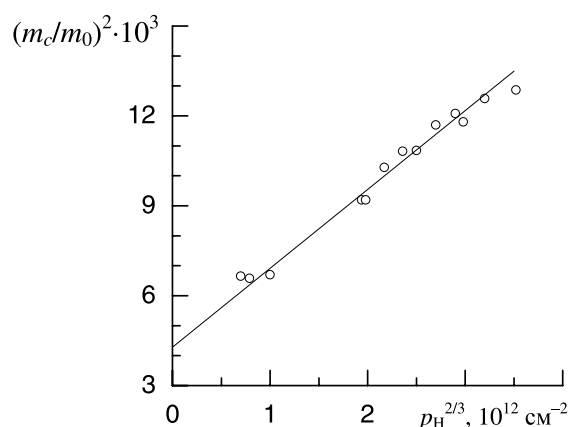


Рис. 5. Зависимости приведенных величин циклотронных эффективных масс от холловских концентраций n_H (а) и p_H (б) при $T = 1,6$ К. Получены с использованием экспериментальных данных, приведенных в работах [12, 13]

$$K_n = 1,32 \pm 0,05; K_p = 1,37 \pm 0,05.$$

Оказалось, что $m_{d0n} = 0,270m_0$, а $m_{d0l} = 0,215m_0$.

Наблюдаемые при $T = 1,6$ К различия в величинах E_{gn}^* , E_{gp}^* и E_g , а также в значениях эффективных масс плотности состояний в экстремумах зон (m_{d0n} , m_{d0l}) свидетельствуют о том, что в формировании законов дисперсии электронов и дырок в теллуриде висмута, наряду с основными, участвуют и дополнительные зоны, удаленные в шкале энергий от запрещенной щели. Это означает, что законы дисперсии электронов и дырок в теллуриде висмута, занимающих состояния вблизи основных зонных экстремумов, должны описываться в рамках обобщенной модели Кейна, в которой $E_g^* \neq E_{gd}^*$. В таком случае скорости температурных изменений эффективных зазоров взаимодействия E_{gn}^* и E_{gp}^* в Bi_2Te_3 могут не соответствовать скорости температурного изменения прямой запрещенной щели E_{gd}^* . Поэтому при подгонке расчетных кривых

$$m_{Rn} = m_{R0n} \frac{{}^0L_0^{3/2}(\mu_n^*, \beta_n^*)}{{}^0L_{-1}^{3/2}(\mu_n^*, \beta_n^*)}, \quad (6)$$

описывающих концентрационные зависимости эффективных масс проводимости m_{Rn} в модели Кейна, к экспериментальным данным для $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$, имеется возможность независимым образом варьировать три параметра модели: E_{gn}^* , m_{d0n} и величину эффективной массы проводимости m_{R0n} на дне зоны. Отметим, что эффективная масса плотности состояний на дне зоны m_{d0n} входит в формулу для концентрации свободных электронов:

$$n_n = \frac{8\pi}{3h^3} (2m_{d0n}kT)^{3/2} \cdot {}^0L_0^{3/2}(\mu_n^*, \beta_n^*), \quad (7)$$

где $\mu_n^* = \mu_n/kT$ – приведенный химический потенциал; $\beta_n^* = kT/E_{gn}^*$ – параметр непараболичности; ${}^nL_k^m(\mu^*, \beta^*)$ – обобщенные интегралы Ферми, определяемые выражением

$${}^nL_k^m(\mu^*, \beta^*) = \int_0^\infty \left(-\frac{df}{dz} \right) z^n (z + \beta z)^m \times \\ \times (1 + 2\beta z)^k dz \quad (8)$$

($z = E/kT$ – приведенная энергия).

Это обстоятельство позволяет оценить

величины двух параметров зонного спектра $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ из трех.

Существенно более сложной оказывается ситуация в теллуриде висмута с проводимостью p -типа. В этом материале, вследствие существования малого по величине энергетического зазора ΔE_v между основным и дополнительным экстремумами валентной зоны (см. рис. 3, б), величины эффективных масс проводимости m_{Rp} должны зависеть от параметров обеих подзон:

$$\frac{p_H}{m_{Rp}} = \frac{p_l}{m_{Rl}} + \frac{p_h}{m_{Rh}}, \quad (9)$$

где p_l , p_h – величины парциальных концентраций дырок в основной и дополнительной подзонах валентной зоны соответственно; m_{Rl} , m_{Rh} – эффективные массы проводимости дырок, заполняющих эти подзоны.

Поэтому число зонных параметров (их величины могут независимым образом варьироваться при подгонке расчетных зависимостей $m_{Rp}(p_H)$ к экспериментальным данным) в $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ возрастает до шести даже в том случае, если дополнительную подзону валентной зоны с большой эффективной массой плотности состояний (подзону «тяжелых» дырок) считать параболической. К параметрам основной подзоны (подзоны «легких» дырок) с кейновским законом дисперсии E_{gp}^* , m_{d0l} и m_{R0l} , соответствующим аналогичным параметрам зоны проводимости, добавляется еще три: эффективные массы плотности состояний m_{dh} и проводимости m_{Rh} в подзоне «тяжелых» дырок, а также ΔE_v . Причем известной (в какой-то мере) среди них можно считать только величину энергетического зазора между неэквивалентными экстремумами валентной зоны ΔE_v .

Очевидно, что на данном этапе исследований невозможно выполнить корректную оценку величин всех зонных параметров теллурида висмута, перечисленных выше; большинство из них можно варьировать независимо друг от друга. В связи с этим первоочередная цель расчетов концентрационных масс проводимости в Bi_2Te_3 , выполненных в настоящей работе, состояла в том, чтобы показать вполне удовлетворительное соответствие концентрационных

зависимостей $m_{Rn}(n_H)$ и $m_{Rp}(p_H)$ обсуждавшейся выше модели зонного спектра данного соединения. И лишь затем при помощи расчетов зависимостей $m_{Rn}(n_H)$ и $m_{Rp}(p_H)$ следовало оценить величины тех зонных параметров теллурида висмута, которые оказывают наиболее сильное влияние на величины эффективных масс проводимости в этом материале.

Результаты выполненных расчетов показаны линиями на рис. 1. Они доказывают, что экспериментальные данные для $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ действительно могут быть описаны в рамках обобщенной модели Кейна. При подгонке расчетных кривых к экспериментальным данным были учтены результаты, полученные при исследовании спектров оптического поглощения в сильно легированном $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$; и прежде всего тот результат, что величина приведенного химического потенциала μ^* в нем составляет $6,0 \pm 0,4$. Его учет позволил существенным образом ограничить диапазон допустимых вариаций параметра m_{d0n} . Оказалось, что расчетные кривые могут быть совмещены с экспериментальными точками в тех случаях, когда величины параметров зонного спектра изменяются в пределах:

$$\begin{aligned} m_{d0n} &= (0,19 - 0,28)m_0; \\ m_{R0n} &= (0,014 - 0,023)m_0; \\ \beta^* &= 0,200 - 0,275. \end{aligned}$$

Неожиданной оказалась большая величина параметра β^* , указывающая на то, что в $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ при комнатной температуре $E_{gn}^* < E_{gd}^*$, тогда как при $T = 1,6$ К, по данным работы [12], $E_{gn}^* > E_{gd}^*$. С одной стороны, резкое уменьшение величины эффективного зазора взаимодействия E_{gn}^* при комнатной температуре может быть следствием перестройки зонного спектра Bi_2Te_3 ; такая перестройка приводит к изменению величин энергетических зазоров между дном зоны проводимости и остальными ветвями зонного спектра, которые вносят вклад в закон дисперсии электронов. С другой стороны, это уменьшение может быть вызвано влиянием обменного взаимодействия свободных электронов [14], которое не было учтено в расчетах.

Согласно результатам работы [14], сужение прямой запрещенной щели за счет обменного взаимодействия свободных носителей заряда должно быть пропорционально кубическому корню из их концентрации. В полупроводниках с кейновским законом непараболичности, в которых $E_g^* = E_{gd}^*$, обменное взаимодействие имеет свою специфику. Она состоит в том, что уменьшение запрещенной зоны за счет обменного взаимодействия свободных носителей заряда любого знака должно сопровождаться соответствующим возрастанием обоих параметров непараболичности: как β_n^* , так и β_p^* .

Оценить степень влияния каждого из указанных факторов на величины эффективных зазоров взаимодействия в теллуриде висмута чрезвычайно трудно. Зонный спектр этого соединения до сих пор неизвестен. Это обстоятельство полностью исключает саму возможность теоретической оценки величин E_{gn}^* и E_{gp}^* в этом материале и тем более характера их изменения при увеличении температуры. Кроме того, необходимо учитывать сам факт отличия эффективных зазоров взаимодействия в теллуриде висмута от оптической ширины запрещенной зоны E_{gd}^* . Как следствие, изменения величин этих зазоров и ширины запрещенной зоны за счет обменного взаимодействия свободных носителей заряда также могут быть различными.

Заметим, однако, что различие между величинами E_{gn}^* и E_{gd}^* в теллуриде висмута значительно меньше, чем между E_{gp}^* и E_{gd}^* . Это позволяет надеяться, что сужение запрещенной зоны за счет обменного взаимодействия электронов может принести заметный вклад и в изменение величины E_{gn}^* в этом материале. Поэтому именно для $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ можно провести модельные расчеты зависимостей $m_{Rn}(n_H)$ в предположении, что уменьшение величины параметра E_{gn}^* в нем пропорционально $n_H^{1/3}$. Такими расчетами можно показать, что обменное взаимодействие электронов действительно влияет на возрастание параметра β_n^* в $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$.

Один из результатов модельных расчетов показан на рис. 1 (кривая 7). Оказалось, что согласие экспериментальных и расчет-

ных зависимостей $m_{Rn}(n_H)$ достигается, если при $n_H = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ величины зонных параметров $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ составляют

$$\begin{aligned} m_{d0n} &= (0,27 - 0,31)m_0; \\ m_{R0n} &= (0,019 - 0,022)m_0; \\ E_{gn}^* &= (0,17 - 0,21) \text{ эВ}, \end{aligned}$$

а при возрастании концентрации электронов параметр E_{gn}^* уменьшается на величину $(9 \cdot 10^{-9} n_H^{1/3}) \text{ эВ}$ (величина n_H должна измеряться в см^{-3}).

Этот результат показывает, что обменное взаимодействие свободных носителей заряда может заметным образом влиять на величины параметров зонного спектра Bi_2Te_3 и оно должно приниматься во внимание при анализе экспериментальных данных, полученных для этого материала.

Рассмотрим теперь результаты расчетов зависимостей $m_{Rp}(p_H)$. Как и ожидалось, расчетные кривые для $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ действительно удовлетворяют двухподзонной модели валентной зоны (см. рис. 1, кривые 4, 5). Поскольку в теллуриде висмута предполагалось существенное различие между эффективными массами плотности состояний в основной и дополнительной подзонах валентной зоны, расчет зависимостей $m_{Rp}(p_H)$ включал оценку эффективных масс проводимости m_{Rh} и плотности состояний m_{dh} в подзоне «тяжелых» дырок; закон дисперсии в последней считался параболическим. Оказалось, что расчетные кривые согласуются с экспериментальными точками, если

$$\begin{aligned} \Delta E_v &= 0,035 - 0,065 \text{ эВ}; \\ m_{dh} &= (0,7 - 1,5)m_0; \\ m_{Rh} &= (0,15 - 0,28)m_0. \end{aligned}$$

Существенное различие между величинами m_{dh} и m_{Rh} свидетельствует о многодолинности и сильной анизотропии подзоны «тяжелых» дырок.

Таким образом, выполненные в работе исследования позволили систематизировать и в значительной мере конкретизировать существующие представления о строении зонного спектра теллурида висмута при комнатной температуре. Эти данные, наряду с наиболее точными результатами, полу-

ченными в Bi_2Te_3 при гелиевых температурах, позволяют проследить за изменениями энергетического спектра теллурида висмута в интервале температур 1,6 – 300 К. Зонные схемы для теллурида висмута при температурах жидкого гелия и комнатной показаны на рис. 6. Зонная схема Bi_2Te_3 при температуре жидкого гелия (рис. 6, а) была построена с учетом результатов исследования квантовых осцилляций [4, 12, 13]. В соответствии с ними подзоны «легких» электронов и дырок являются основными зонными экстремумами и в этой температурной области. Следовательно, можно считать, что и при температуре жидкого гелия теллурид висмута представляет собой прямозонный полупроводник. Отметим, что представленная зонная схема Bi_2Te_3 (см. рис. 6, а) согласуется и качественно, и количественно (в пределах ошибок эксперимента и расчета) с данными работы [6].

Однако до сих пор остается открытым вопрос о существовании дополнительной подзоны в зоне проводимости теллурида висмута (на рис. 6, а эта подзона показана пунктиром). Особенности, связываемые с дополнительной подзоной, многократно наблюдались при исследовании квантовых осцилляций в $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ [4, 12]. Автору работы [12] даже удалось оценить величину эффективной массы плотности состояний в этом экстремуме (по его данным $m_{ch} = 3,0m_0$). Однако до сих пор не представлено убедительных доказательств существования подзоны «тяжелых» электронов с использованием других экспериментальных методов. Нет их и в настоящей работе. Но это обстоятельство ни в коем случае не свидетельствует об отсутствии в Bi_2Te_3 подзоны «тяжелых» электронов. В этом полупроводнике может реализовываться ситуация, подобная существующей в $p\text{-PbSe}$ [15]. Вследствие обменного взаимодействия свободных дырок, величина ΔE_v в селениде свинца (PbSe) возрастает настолько быстро, что подзона «тяжелых» дырок не проявляется ни в концентрационных зависимостях эффективных масс проводимости, ни в спектрах оптического поглощения сильно легированных образцов – в них она маскируется краем фундаментальной полосы.

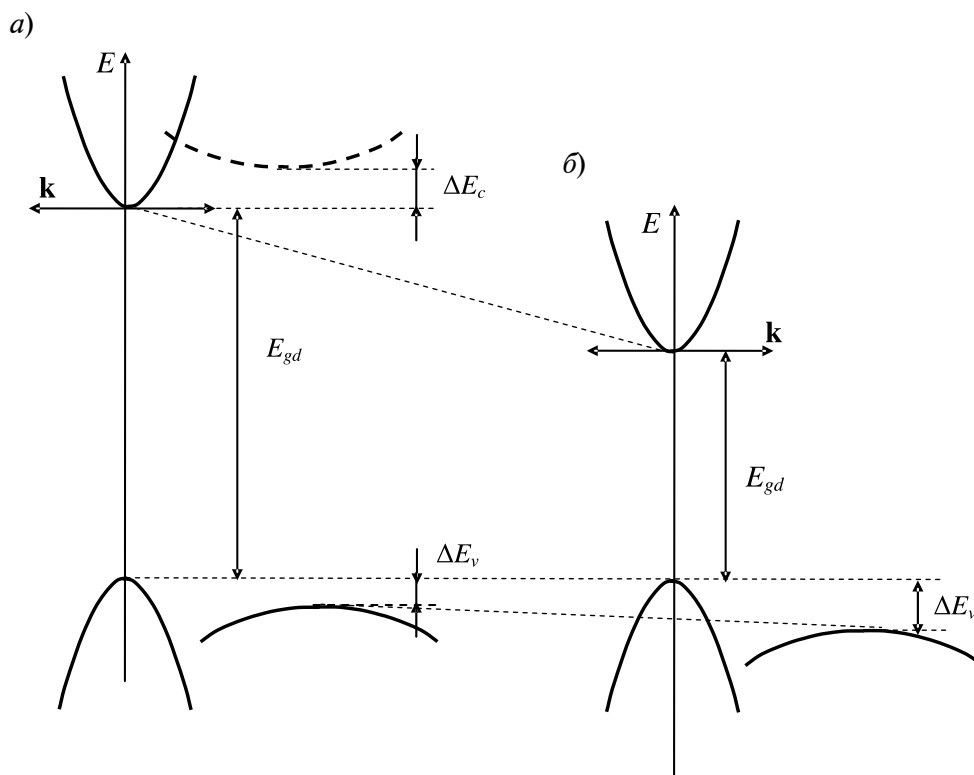


Рис. 6. Зонные схемы Bi_2Te_3 при температурах 4 К (а) и 300 К (б), построенные в соответствии с экспериментальными данными: $\Delta E_c = 0,024 - 0,030$ эВ; $\Delta E_{gd} = 0,200$ эВ (а) и $(0,155 \pm 0,09)$ эВ (б); $\Delta E_v = 0,020$ эВ (а) и $0,025 - 0,065$ эВ (б)

Поэтому обоснованное заключение о существовании или об отсутствии в теллуриде висмута подзоны «тяжелых» электронов может быть сделано только после проведения детальных и всесторонних исследований спектров оптического поглощения в образцах с различными значениями n_H в широком интервале температур.

Таким образом, в настоящей работе при $T = 300$ К впервые исследованы спектральные зависимости коэффициента отражения теллурида висмута в широких интервалах холловских концентраций электронов и дырок, а также оптическое

поглощение в образцах с высокими концентрациями свободных носителей заряда. Полученные при этом данные позволили построить зонную схему изучаемого полупроводника и проследить за ее изменениями в интервале температур (4,2–300) К. По-прежнему остался открытым вопрос о существовании в изучаемом материале подзоны «тяжелых» электронов. Для его решения необходимы детальные исследования спектров оптического поглощения $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$, выполненные в образцах с различными холловскими концентрациями электронов в широком интервале температур.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вейс, А.Н. Оптическое поглощение в $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ в области края фундаментальной полосы [Текст] / А.Н. Вейс // Известия вузов. Физика. — 2008. — № 7. — С. 50–52.
2. Greenaway, D.L. Band structure of bismuth telluride, bismuth selenide and their respective alloys [Text] / D.L. Greenaway, G. Harbeke // J.

Phys. Chem. Solids. — 1965. — Vol. 26. — № 10. — P. 1585–1604.

3. Зи, С. Физика полупроводниковых приборов. [Текст]: в 2 кн. Кн. 2. / С. Зи. — М.: Мир, 1984. — 455 с.

4. Гольцман, Б.М. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе

Bi_2Te_3 [Текст] / Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов. – М.: Наука, 1972. – 320 с.

5. **Urazhdin, S.** Surface effects in layered semiconductors Bi_2Se_3 and Bi_2Te_3 [Text] / S. Urazhdin, D. Blic, S.D. Mathandi [et al.] // Phys. Rev. B. – 2004. – Vol. 69. – P. 085313-1–085313-7.

6. **Kioupakis, E.** Quasiparticle electronic structure of bismuth telluride in the GW approximation [Text] / E. Kioupakis, M.L. Tiago, S.G. Louie // Phys. Rev. B. – 2010. – Vol. 82. – P. 245203-1–245203-4.

7. **Funagai, K.** Tunneling spectroscopy of band edge structures of Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 [Text] / K. Funagai, Y. Miyahara, H. Ozaki [et al.] // Proc. of fifteenth Int. Conf. on Thermoelectrics (ICT' 96), March 26 – 29, 1996. Pasadena, California USA. – P. 408–411.

8. **Житинская, М.К.** Исследование локального энергетического спектра монокристаллов $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ [Текст] / М.К. Житинская, Л.Д. Иванова, С.А. Немов [и др.] // Докл. XI Межгосударственного семинара «Термоэлектрики и их применения». – СПб.: Изд-во ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, 2008. – С. 83–88.

9. **Кухарский, А.А.** Определение некоторых параметров сильно легированных полупроводников из спектрального хода коэффициента отражения [Текст] / А.А. Кухарский, В.К. Субашиев // ФТТ. – 1966. – Т. 8. – Вып. 3. – С. 753–757.

10. **Вейс, А.Н.** Ширина запрещенной зоны и тип оптических переходов на пороге межзонного поглощения в твердых растворах на основе теллурида висмута [Текст] / А.Н. Вейс, Л.Н. Лукьянова, В.А. Кутасов // ФТТ. – 2012. – Т. 54. – Вып. 11. – С. 2051–2057.

11. **Radkowsky, A.** Temperature dependence of electron energy levels in solids [Text] / A. Radkowsky // Phys. Rev. – 1948. – Vol. 73. – № 7. – P. 749–761.

12. **Köhler, H.** Non-parabolic $E(k)$ relation of the lowest conduction band in Bi_2Te_3 [Text] / H. Köhler // Physica Status Solidi (b). – 1976. – Vol. 73. – № 1. – P. 95–104.

13. **Köhler, H.** Non-parabolicity of the highest valence band of Bi_2Te_3 from Shubnicov – de Haas effect [Text] / H. Köhler // Physica Status Solidi (b). – 1976. – Vol. 74. – № 2. – P. 591–600.

14. **Бонч-Бруевич, В.Л.** Вопросы электронной теории сильно легированных полупроводников [Текст] / В.Л. Бонч-Бруевич // В сб.: Итоги науки. Физика твердого тела. – М.: ВИНТИ, 1965. – С. 127–224.

15. **Вейс, А.Н.** Влияние обменного взаимодействия электронов на параметры зонной структуры и примесных состояний в селениде свинца [Текст] / А.Н. Вейс // Физика и техника полупроводников. – 1991. – Т. 25. – Вып. 11. – С. 846–854.

REFERENCES

1. **Veis A.N.** Fundamental band edge optical absorption in $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$. Russ. Phys. J., 2008. – № (7). – S. 714–717. (rus)

2. **Greenaway D.L., Harbeke G.** Band structure of bismuth telluride, bismuth selenide and their respective alloys. J. Phys. Chem. Solids, 1965. – Vol. 26. – № 10. – P. 1585–1604.

3. **Sze S.M.** Physics of semiconductor devices. Second edition. A Wiley-Interscience publication. John Wiley & Sons. New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1981.

4. **Goltsman B.M., Kudinov V.A., Smirnov I.A.** Semiconductor thermoelectric materials on basis of Bi_2Te_3 . Moscow, Nauka, 1972. – 319 s. (rus)

5. **Urazhdin S., Blic D., Mathandi S.D., Tesmer S.H., Kyratsi T., Kanatzidis M.G.** Surface effects in layered semiconductors Bi_2Se_3 and Bi_2Te_3 . Phys. Rev. B: Condens. Matter, 2004. – Vol. 69. – P. 085313-1–085313-7.

6. **Kioupakis E., Tiago M.L., Louie S.G.** Quasiparticle electronic structure of bismuth telluride in the GW approximation. Phys. Rev. B: Condens. Matter. – 2010. – Vol. 82. – P. 245203-1–245203-4.

7. **Funagai K., Miyahara Y., Ozaki H., Kulbachinskii V.A.** Tunneling spectroscopy of band edge

structures of Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 . In Proceedings of the International Conference on thermoelectrics, Pasadena, California, United States, March 26–29, 1996. – P. 408–411.

8. **Zhitinskaya M.K., Ivanova L.D., Nemov S.A., Rykov S.A., Svechnikova T.E.** Investigation of the local energy spectrum on $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ ($x = 0$; 2) single crystals. Papers of XI Interstate seminar «Thermoelectrics and their applications» A.F. Ioffe Physical-Technical Institute, Russian Academy of Science, St.-Petersburg, November, 25 – 26, 2008. – S. 83 – 88. (rus)

9. **Kukharskii A.A., Subashiev V.K.** Determination of some parameters of heavy doped semiconductors from spectral run of reflection coefficient. Sov. Phys. Solid State, 1966. – Т. 8. – Вып. 3. – S. 603–607. (rus)

10. **Veis A.N., Luk'yanova L.N., Kutasov V.A.** Band gap and type of optical transitions at the interband absorption edge in solid solutions based on bismuth telluride. Physics of Solid State. – 2012. – Т. 54. – № 11. – S. 2182–2188. (rus)

11. **Radkowsky A.** Temperature dependence of electron energy levels in solids. Phys. Rev. – 1948. – Vol. 73. – № 7. – P. 749–761.



12. **Köhler H.** Non-parabolic $E(\mathbf{k})$ relation of the lowest conduction band in Bi_2Te_3 . *Physica Status Solidi (b)*. – 1976. – Vol. 73. – № 1. – P. 95–104.

13. **Köhler H.** Non-parabolicity of the highest valence band of Bi_2Te_3 from Shubnikov – de Haas effect. *Physica Status Solidi (b)*. – 1976. – Vol. 74. – № 2. – P. 591–600.

14. **Bonch-Bruевич V.L.** Questions of electron

theory of heavy doped semiconductors. In Collection articles «The results of science». – Moscow: VINITI. – 1965. – S. 127–224. (rus)

15. **Veis A.N.** Influence of exchange interaction of electrons on parameters of band structure and impurity states of lead selenide. *Physics and Technics of Semiconductors*. – 1991. – Т. 25. – Вып. 11. – S. 1934–1940. (rus)

ВЕЙС Александр Николаевич – доктор физико-математических наук, профессор кафедры физики полупроводников и нанoeлектроники Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

195251, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29.
alnveis@mail.ru

ЖИТИНСКАЯ Марина Константиновна – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник кафедры интегральной электроники Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

195251, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29.
m_zhitinskaya@mail.ru

ЛУКЪЯНОВА Лидия Николаевна – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе РАН.

194021, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26.
lidia.lukyanova@mail.ioffe.ru

КУТАСОВ Всеволод Александрович – кандидат технических наук, старший научный сотрудник Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе РАН.

194021, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26.
v.kutasov@mail.ioffe.ru