

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА ВАЛЕНТНОЙ ЗОНЫ В СЛОЯХ $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$

Вейс А.Н.¹, Лукьянова Л.Н.², Кутасов В.А.²

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

²ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт Петербург, Россия.
E-mail: alnveis@mail.ru

Созданный в середине прошлого века Г.И.Шмелевым термоэлектрический материал $\text{p-Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ и на сегодняшний день является одним из самых лучших. Он до сих пор широко используется для создания р-ветвей среднетемпературных термоэлектрических устройств. Однако причины, обуславливающие существенное возрастание в нем параметра термоэлектрической эффективности Z , до сих пор не понятны. Их нельзя свести только лишь к одному – уменьшению величины решеточной теплопроводности χ_{latt} , поскольку симметричный состав, а именно $\text{p-Bi}_{1,5}\text{Sb}_{0,5}\text{Te}_3$, столь высоким значением Z не обладает. Отсюда следует, что введение в теллурид висмута значительных количеств теллурида сурьмы сопровождается не только снижением χ_{latt} , но и существенными изменениями в энергетическом спектре Bi_2Te_3 . Для того, чтобы установить характер этих изменений, необходимы детальные исследования свойств $\text{p-Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$. Однако подобных исследований до сих пор не проводилось. Имеющиеся в литературе данные отрывочны, плохо согласуются между собой и не могут быть использованы для построения зонной схемы этого твердого раствора. В

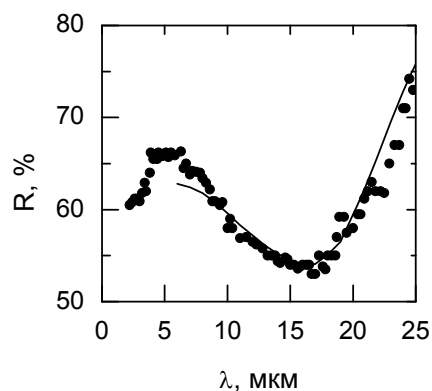


Рис. 1. Спектр $R(\lambda)$ в $\text{p-Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ ($p=5,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$). Точки – эксперимент, линия – расчет методом, изложенным в работе [2], при $\epsilon_\infty=62,5$.

настоящей работе предпринята попытка в какой-то мере восполнить этот пробел. В ней исследованы оптические свойства (коэффициенты отражения R и поглощения α) в $\text{p-Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ с концентрацией свободных дырок $p_H=5,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Полученные данные обсуждаются совместно с результатами исследования спектров $\alpha(h\nu)$ в $\text{p-Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ с низкими p_H , взятыми из работы [1].

Исследуемый монокристалл был выращен методом направленной кристаллизации. Спектр $R(\lambda)$ был исследован с использованием поверхности, приготовленной методом скола. Тонкие образцы, необходимые для исследования спектров прозрачности, были выколоты из слитка. Их толщина (1,7; 2,53 и 2,61 мкм) была определена по положению интерференционных полос в спектрах прозрачности. Экспериментальные данные по поглощению, полученные в различных образцах, были усреднены. Все эксперименты выполнены при комнатной температуре (300 К) в конфигурации, при которой вектор напряженности электрического поля \mathbf{E} был перпендикулярен оси c_3 кристалла.

Экспериментальные данные, полученные в настоящей работе, показаны на рис. 1 и 2. Эффективная масса проводимости m_R в $\text{p-Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ ($p_H=5,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$) была определена при помощи расчета спектра $R(\lambda)$ методом, предложенным авторами [2]. Оказалось, что в изученном образце $\text{p-Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ $m_R=0,28m_0$ – втрое выше, чем в Bi_2Te_3 со сравнимой концентрацией дырок. При помощи расчета было получено так же, что высокочастотная диэлектрическая проницаемость $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ $\epsilon_\infty=62,5 \pm 5,0$.

Необходимая для построения зонной схемы информация о величинах энергетических зазоров в изучаемом соединении может быть извлече-

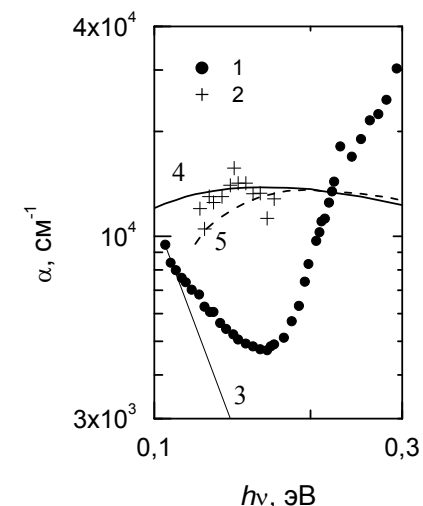


Рис. 2. Спектры поглощения α (1), дополнительного поглощения $\alpha_{\text{ДЕ}}$ (2), связанного с межподзонами оптическими переходами в валентной зоне в $\text{p-Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ ($p_H=5,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$). Точки – эксперимент, линии (4, 5) – расчет при $\Delta E_v=0,13$ (4) и $0,143$ (5) эВ, $\mu^*=1$. 3 – составляющая спектра $\alpha(h\nu)$, связанная со свободными дырками.

на при помощи детального анализа спектра оптического поглощения $p\text{-Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ ($p=5,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$). Видно, что спектр $\alpha(h\nu)$, представленный на рис. 2, содержит дополнительную составляющую $\alpha_{\Delta E}$, расположенную на фоне поглощения свободными дырками. Основываясь на представлениях о существовании подобия в строении зон в пределах всей группы твердых растворов $p\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$, полученных в результате исследования квантовых осцилляций [3, 4] и оптических свойств [1, 5] этих соединений, можно предполагать, что составляющая $\alpha_{\Delta E}$, наблюдаемая в спектре оптического поглощения $p\text{-Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ ($p=5,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$), связана с межподзонами оптическими переходами электронов в его валентной зоне.

Величина энергетического зазора между подзонами валентной зоны ΔE была найдена при помощи расчета спектра $\alpha_{\Delta E}(h\nu)$. Для этого составляющая $\alpha_{\Delta E}$ была выделена из спектра оптического поглощения. С этой целью из экспериментальных значений α были последовательно вычтены: поглощение свободными дырками α_{fc} , экстраполированное в коротковолновую область по закону $\alpha_{fc} \sim (h\nu)^{-n}$ (в двойном логарифмическом масштабе – это прямая с наклоном $(-n)$, показанная на рис. 2 линией 3), а также поглощение, связанное с “хвостами” плотности локализованных состояний в запрещенной зоне [1, 5], экстраполированное в длинноволновую область при помощи эмпирической формулы Урбаха $\alpha = 7500 \cdot \exp[(h\nu - 0,2)/0,024] \text{ см}^{-1}$.

Полученный при этом спектр $\alpha_{\Delta E}(h\nu)$ представлен на рис. 2 кривой 2. Величина энергетического зазора между подзонами валентной зоны была определена при помощи расчета спектра $\alpha_{\Delta E}(h\nu)$, выполненного в рамках теории Хаги и Кимуры [6] для переходов I-типа. Результаты расчета спектра $\alpha_{\Delta E}(h\nu)$ представлены на рис. 2 кривыми 4, 5. Оказалось, что в исследованном образце величина энергетического зазора между подзонами валентной зоны $\Delta E = (0,13 - 0,143) \text{ эВ}$.

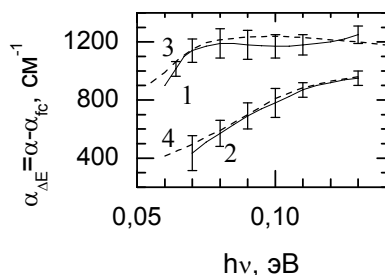


Рис. 3. Спектр межподзонного поглощения в $p\text{-Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ ($p_H=5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$), построенный по данным работы [1]. Сплошные линии 1, 2 – экспериментальные данные, полученные при вариации наклона зависимости $\alpha_{fc}(h\nu)$; пунктир 3, 4 – результаты расчета, выполненного при ΔE , равном 0,08 эВ (3) и 0,105 эВ (4).

Этот результат был сопоставлен с данными, полученными посредством анализа спектров оптического поглощения в $p\text{-Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ с низкими концентрациями дырок ($p_H=5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$), взятыми из работы [1]. Способ выделения составляющей $\alpha_{\Delta E}$ был аналогичен описанному выше с той только разницей, что при этом была проварьирована величина наклона $-n$ прямых $\ln \alpha_{fc} \sim [-n \cdot \ln(h\nu)]$, описывающих поглощение свободными дырками в двойном логарифмическом масштабе. Для того, чтобы уменьшить степень влияния “хвостов” на конечный результат, спектральный интервал, в пределах которого выполнялось выделение зависимостей $\alpha_{\Delta E}(h\nu)$ в образцах с низкими p_H , был ограничен сверху значением $h\nu=0,13 \text{ эВ}$. Полученные при этом спектры $\alpha_{\Delta E}$ в $p\text{-Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ с концентрацией дырок $p_H \approx 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ наряду с результатами их расчета в рамках теории, развитой в работе [6], показаны на рис. 3. Видно, что величина энергетического зазора между двумя подзонами валентной зоны ΔE в образце с низкой концентрацией дырок оказываются существенно меньше, чем в $p\text{-Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ ($p_H=5,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$) и составляют 0,08 – 0,105 эВ. Столь сильное различие в величинах ΔE для двух образцов $p\text{-Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ с низкой и высокой p_H указывает на существенную роль обменного взаимодействия свободных дырок в формировании энергетического спектра изучаемого твердого раствора и обуславливает необходимость выполнения детального анализа края собственного поглощения в образце в $p\text{-Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ ($p_H=5,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$).

Для этого спектральная зависимость коэффициента межзонного поглощения в сильно легированном образце α_N была выделена из экспериментальной кривой $\alpha(h\nu)$ посредством вычитания вкладов, связанных со свободными дырками α_{fc} и межподзонами переходами электронов в валентной зоне $\alpha_{\Delta E}$. Полученная таким образом зависимость $\alpha_N(h\nu)$ представлена на рис. 4 кривой 1.

Ее анализ был проведен в два этапа. Цель первого этапа состояла в том, чтобы определить величину отношения эффективных масс плотности состояний электронов m_{dn} и дырок m_{dp} . Как известно, коэффициенты поглощения в образцах с высокой α_N и низкой концентрацией дырок α_0 связаны соотношением

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

в котором оптическая ширина запрещенной зоны образца с высокой концентрацией дырок E_{gN} связана с шириной запрещенной зоны образца с низкой концентрацией дырок E_{g0} соотношением $E_{gN} = E_{g0} + \mu_p(1 + m_{dp}/m_{dn})$, а α_0 определяется обычной формулой $\alpha_0 = A \cdot (h\nu - E_{g0})^{1/2}$. Величины искомого параметра (m_{dp}/m_{dn}) , были найдены при помощи подгонки расчетных

спектров $\alpha_N(h\nu)$ к экспериментальным точкам. При этом, в качестве α_0 были использованы экспериментальные данные, полученные в работе [1], усредненные по всем исследованным в ней образцам (кривая 2 рис. 4). Результаты выполненного расчета показаны на рис. 4 линиями (кривые 3, 4). Видно, что в p - $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ ($p_H=5,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$) отношение m_{dp}/m_{dn} велико и может достигать 2,5.

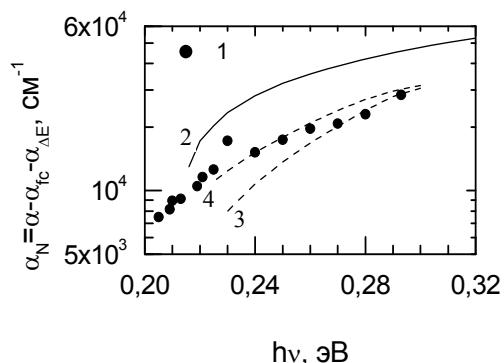


Рис. 4. Спектральная зависимость коэффициента межзонного поглощения α_N в p - $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ ($p_H=5,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$). Точки (1) – эксперимент. Линии: 2– спектр межзонного поглощения в p - $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ с низкими концентрациями дырок, построенный по данным работы [1], 3, 4 – результаты расчета зависимостей $\alpha_N(h\nu)$, выполненного по формуле (1) при: $m_{dp}=m_{dn}$, $E_{gN}=0,265 \text{ эВ}$ (3) и $m_{dp}=2,5m_{dn}$, $E_{gN}=0,225 \text{ эВ}$ (4).

На втором этапе анализа следовало найти величины E_{gN} и E_{g0} в сильно легированном p - $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ ($p = 5,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$). Для этого была применена методика, развитая в работе [7]. В соответствии с [7], значение E_{gN} было определено по отсечке прямой $\alpha_N^2(h\nu)$ на оси абсцисс, а для отыскания энергии E_{g0} были использованы значения α_{0i} , найденные, исходя из известных величин α_{Ni} , представленных точками на рис. 4, по формуле (1) при $m_{dp}/m_{dn}=2,5$. Полученные таким образом значения E_{g0i} были усреднены методами математической статистики с надежностью $s=0,95$. Оказалось, что в p - $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ ($p=5,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$) $E_{gN}=0,2 \text{ эВ}$, а $E_{g0}=(0,163 \pm 0,034) \text{ эВ}$. Существенное различие в величинах параметра E_{g0} , p - $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ с низкой ($E_{g0}=(0,209 \pm 0,005) \text{ эВ}$, [1]) и высокой концентрациями дырок, не противоречит предположению о заметном вкладе обменного взаимодействия дырок в величины его зонных параметров.

В заключение заметим, что установленный в настоящей работе факт заметного превышения эффективной массы плотности состояний дырок в $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ над эффективной массой плотности состояний электронов, на-

ряду с выявленным авторами [8] возрастанием приведенных эффективных масс электронов и дырок в нем по сравнению с соответствующими данными для Bi_2Te_3 , может способствовать заметному возрастанию параметра термоэлектрической эффективности Z в изучаемом твердом растворе.

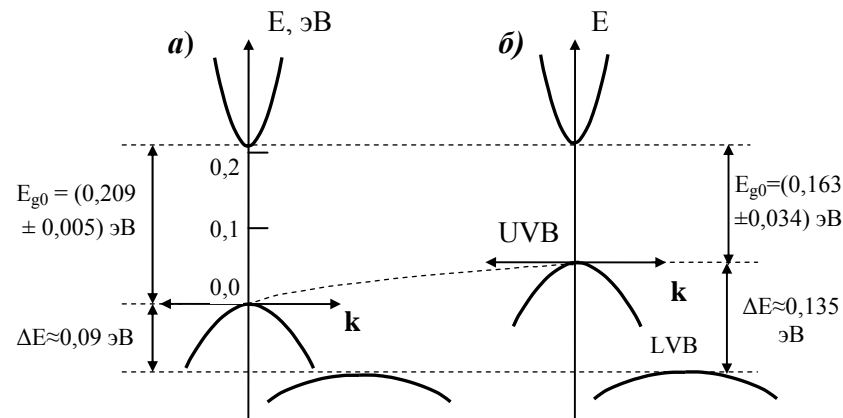


Рис. 5. Энергетическая схема $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$. $p_H, 10^{18} \text{ см}^{-3}$: а) – 5, б) – 55.

Энергетическая схема $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ при комнатной температуре, соответствующая полученным данным, показана на рис. 5.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вейс А.Н. Известия вузов. Физика. 2008, N7, с. 50-52.
2. Кухарский А.А., Субашиев В.К. ФТТ, 1966, т.8, N 3, с.753-757.
3. Kohler H., Freudenberger A. Physica Status Solidi (b), 1977, v. 84, N 1, p. 195-203.
4. Кульбачинский В.А., Каминский А.Ю., Кытин В.Г. ЖЭТФ, 2000. Т. 117, N 6, с.1242-1250.
5. Вейс А.Н., Житинская М.К., Лукьянова Л.Н., Кутасов В.А. Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки, 2013, N 3(177), с. 29-41.
6. Naga E., Kimura H. J. Phys. Soc. Japan, 1964, v. 19, N 9, p. 1596-1606.
7. Вейс А.Н., Житинская М.К., Шелимова Л.Е. Оптические свойства PbBi_4Te_7 . Доклады XIII Межгосударственного семинара “Термоэлектрики и их применения”. С.-Петербург, 2013, с. 144-149.
8. Вейс А.Н., Лукьянова Л.Н., Кутасов В.А. ФТТ, 2012, т. 54, N 11, с. 2051-2057.