

УДК 546.87'24:543.42

ОСОБЕННОСТИ РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ МОНОКРИСТАЛЛОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ТЕЛЛУРИДА ВИСМУТА

И.В. ГАСЕНКОВА, Е.А. ТЯВЛОВСКАЯ

*Институт электроники НАН Беларуси
Логойский тракт 22, Минск, 220090, Беларусь*

Поступила в редакцию 4 марта 2005

Анализируются рентгеновские фотоэлектронные спектры нелегированных и легированных оловом (0,2 ат.% и 0,4 ат.%) и SbI_3 монокристаллов твердых растворов $Bi_2Te_{2,85}Se_{0,15}$, выращенных методом Чохральского с подпиткой раствора жидкой фазой. Приведены энергии связи основных уровней $Bi\ 4f$, $Te\ 3d$, $Te\ 4d$, $Sn\ 3d$ в исследуемых материалах и распределение плотности электронных состояний в валентной зоне. Обнаружены химический сдвиг уровней висмута и теллура и увеличение на $\sim 0,5$ эВ энергетического расстояния между ними в легированных атомами олова твердых растворах и перераспределение валентных состояний при увеличении количества введенных в раствор атомов олова. Особенности распределения плотности состояний: ее увеличение в области энергий $\sim 0,4$ – 3 эВ при неизменной плотности вблизи уровня Ферми не подтверждают образования резонансных состояний при увеличении количества легирующей примеси Sn с 0,2 ат.% до 0,4 ат.%. Вид температурных зависимостей кинетических коэффициентов в монокристаллах с увеличенным содержанием примеси (0,4 ат.%) должен быть подобен их поведению в нелегированных и легированных Sn в количестве 0,2 ат.% твердых растворах, отличие возможно лишь в количественных значениях.

Ключевые слова: теллурид висмута, легирование, рентгеновские фотоэлектронные спектры, энергия связи

Введение

Твердые растворы на основе теллурида висмута являются основными материалами для производства термоэлектрических приборов и устройств, работающих в диапазоне температур 200–600 К, обладая в этом диапазоне лучшими термоэлектрическими свойствами. В последние годы обсуждается возможность использования примесных состояний для улучшения термоэлектрических характеристик. Как показано в [1–6], резонансные состояния Sn в значительной мере модифицируют электрофизические свойства кристаллов Bi_2Te_3 , в частности, наличие подобных состояний повышает электрическую однородность кристаллов [6]. Подтверждение и анализ резонансных состояний в большинстве работ основаны на изучении явлений переноса, что дает лишь опосредованную информацию о примесном электронном спектре, а прямые экспериментальные методы для исследований практически не применялись, за исключением нескольких работ.

Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии дает прямую информацию о распределении полной электронной плотности в валентной зоне, отражающей зонную структуру. Наличие резонансных состояний на фоне валентной зоны в рентгеноэлектронных спектрах проявляется как увеличение плотности состояний в определенной, соответствующей этим состояниям области энергетического спектра, поэтому анализ спектров весьма важен. Эксперименталь-

ное обнаружение предсказываемого увеличения плотности электронных состояний из анализа температурных зависимостей кинетических коэффициентов послужило бы веским аргументом, подтверждающим наличие резонансных состояний в твердых растворах на основе теллурида висмута при легировании их атомами олова

Объект исследований

В настоящей работе исследованы монокристаллы твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}$, нелегированные и легированные оловом в количестве 0,2 ат. % Sn и 0,4 ат. % Sn, а также SbI_3 . Поскольку олово является акцептором [7], то в образцах с большим содержанием Sn увеличено и содержание добавки SbI_3 , являющейся донорной, чтобы монокристаллы обоих составов имели одинаковую концентрацию носителей тока. Монокристаллы выращены методом Чохральского с подпиткой расплава жидкой фазой, используя плавающий тигель, в направлении $[10\bar{1}0]$, перпендикулярно главной кристаллографической оси C [8]. Чистота исходных материалов Bi, Te, Se и Sn, из которых была приготовлена начальная шихта, составляла 99,9999%. Образцы для исследований были вырезаны из срединной части монокристаллов.

Для изучения влияния введенной примеси на энергетический спектр указанных монокристаллов были получены рентгеновские фотоэлектронные спектры остовных и валентных электронов на электронном спектрометре ЭС 2401 с использованием $\text{Mg } K_\alpha$ -излучения ($h\nu=1253,6$ эВ).

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Результаты исследования монокристаллов $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}+\text{SbI}_3$, $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}+0,2$ ат. % Sn + SbI_3 и $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}+0,4$ ат. % Sn + SbI_3 приведены на рис. 1, 2 и в таблице. Сравнение общей формы рентгеноэлектронных линий и приведенных значений энергии связи показывает хорошее качественное согласие с результатами, приведенными в [4, 9] для Bi_2Te_3 и твердого раствора $\text{Bi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$, где $x=0$ и 0,01; $y=0,06$ и 0,12. Отличие в тонкой структуре спектра и энергиях связи обусловлены особенностями химического взаимодействия в материалах с близким химическим составом, но различающимся соотношением катионов и анионов, а также количеством легирующих атомов.

Спектры остовных уровней $\text{Bi } 4f$ в исследуемых монокристаллах представлены узкими пиками (рис. 1 и 2). Введение примеси олова в твердый раствор и увеличение количества Sn с 0,2 ат. % до 0,4 ат. % приводит к заметному химическому сдвигу остовных уровней $\text{Bi } 4f$ в сторону меньших значений энергии. При этом увеличивается и энергетическое расстояние между уровнями $\text{Bi } 4f$ и $\text{Te } 3d$, поскольку энергия связи остовных уровней теллура в легированных оловом твердых растворах увеличивается. Следует отметить, что изменение энергетического расстояния в рентгеноэлектронных спектрах наблюдалось и в теллуриде висмута при его легировании оловом [4], а в твердых растворах $\text{Bi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ местоположение уровней висмута и теллура и энергетическое расстояние между ними практически не изменяется [9]. По данным [4] энергетическое расстояние при легировании теллурида висмута атомами олова уменьшилось на 0,5 эВ. Существующие в настоящее время экспериментальные данные и комплексное легирование твердого раствора $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}$ не позволяют установить причину такого поведения уровней. Возможно, это обусловлено диспропорционированием валентности висмута при существовании различных локальных электронных структур.

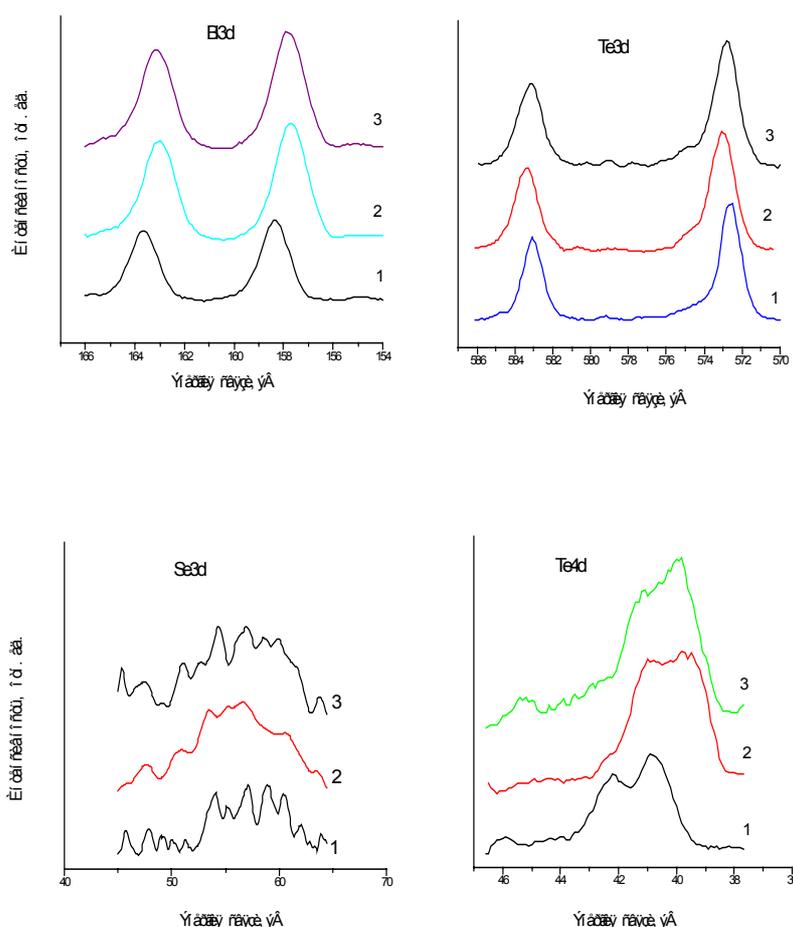


Рис. 1. Рентгеновские фотоэлектронные спектры Bi 3d, Te 3d, Sn 3d, Te 4d в монокристаллах $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}+\text{SbI}_3$ (1), $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}+0,2$ ат.% Sn+SbI₃ (2) и $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}+0,4$ ат.% Sn+SbI₃ (3)

Уровни Se представлены широким пиком на уровне фона и локализованы в области значений энергии связи 53,0–57,0 эВ (см. рис. 1). В сравнении с местоположением аналогичных пиков для твердого раствора $\text{Bi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ [9] максимум в исследуемых образцах сдвинут в сторону меньших значений энергии связи на ~1–2 эВ.

Спектр уровня Te 4d представлен перекрывающимися пиками, при этом в нелегированных кристаллах уровни более локализованы и расположены в области больших значений энергии связи.

Из представленных на рис. 1 спектров видно также перераспределение плотности состояний в области энергий, соответствующей $3d_{5/2}$ - и $4d_{5/2}$ -состояниям Te. Интенсивность Te $4d_{5/2}$ -уровней растет при введении атомов олова в кристалл и увеличении его количества. Относительная интенсивность уровней Te $3d_{5/2}/\text{Te } 4d_{5/2}$ составляет 10,2; 7,1; 6,8, для $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}$, $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}+0,2$ ат.% Sn, $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}+0,4$ ат.% Sn соответственно.

Основной вклад в образование потолка валентной зоны исследуемых твердых растворов вносят 6p-состояния Bi, 5p-состояния Te, 5p-состояния Sn и 4p-состояния Se. Указанные состояния представлены широкой полосой и расположены ниже уровня Ферми (E_F) вплоть до энергий порядка 4,5 эВ (рис. 2).

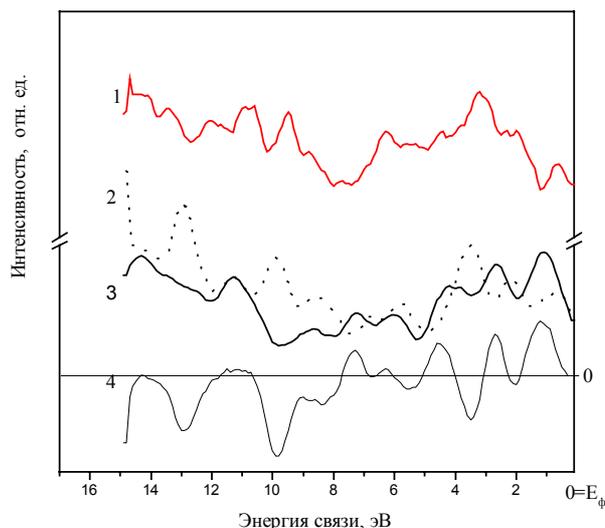


Рис. 2. Спектры валентной зоны $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15} + \text{SbI}_3$ (1) $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15} + 0,2 \text{ ат.}\% \text{ Sn} + \text{SbI}_3$ (2) и $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15} + 0,4 \text{ ат.}\% \text{ Sn} + \text{SbI}_3$ (3) и разностный спектр, полученный вычитанием спектра 2 из спектра 3 (4).

Данные рентгеноэлектронных спектров относительно уровня C 1s (284,6 эВ)

Уровни	Энергия связи в соединениях, эВ		
	$\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$	$\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15} + 0,2 \text{ ат.}\% \text{ Sn}$	$\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15} + 0,4 \text{ ат.}\% \text{ Sn}$
Bi 4f _{7/2}	158,2 (1,38)	157,4 (1,56)*	157,9 (1,52)
Bi 4f _{5/2}	163,4	162,8	163,1
Te 3d _{5/2}	572,5 (1,43)	572,9 (1,57)	572,9 (1,59)
Te 3d _{3/2}	583,1	583,2	583,2
Te 4d _{5/2}	40,9	39,8	40,0
Te 4d _{3/2}	42,2	40,9	41,2
Bi 4f _{7/2} - Te 3d _{5/2}	414,3	415,0	415,0

* Приведены значения полной ширины пика на половине высоты

По сравнению с рентгеноэлектронными спектрами валентной зоны нелегированного и легированного Sn теллурида висмута, приведенными в [4], спектры $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ имеют дополнительный локализованный максимум в области энергии 2,1–2,6 эВ. Подобный пик наблюдался и для твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ независимо от того, были они легированы атомами олова или нет [9]. Поэтому появление этого пика обусловлено введением атомов селена. В твердых растворах $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ этот пик более локализован и его интенсивность в $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15} + 0,2 \text{ ат.}\% \text{ Sn}$ выше, нежели интенсивность этого пика в легированных Sn твердых растворах $\text{Bi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ [9] по сравнению с максимумом в области энергии ~1 эВ. Форма кривой плотности состояний для $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15} + 0,2 \text{ ат.}\% \text{ Sn}$ сходна качественно с формой распределения состояний для не легированных оловом кристаллов $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$. Существенных отличий в интенсивности спектров вблизи уровня Ферми для этих монокристаллов не наблюдается. В кристаллах $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15} + 0,4 \text{ ат.}\% \text{ Sn}$ наблюдается изменение интенсивности указанных пиков. Увеличивается интенсивность пика вблизи уровня Ферми при одновременном его сдвиге в сторону больших

энергий, максимум соответствует значению $\sim 1,1$ эВ, по сравнению со значением $\sim 0,5$ эВ в $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}+0,2$ ат. % Sn.

Форма спектра в общих чертах согласуется со спектром, характерным для легированных оловом кристаллов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ с той лишь разницей, что для кристаллов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ наблюдается затягивание спада плотности состояний вблизи уровня Ферми, а для твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}$, легированных 0,4 ат. % Sn, отмечается более резкий спад. Спад приводит к тому, что для $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}+0,4$ ат. % Sn, как видно из рис. 2, в области энергий $\sim 0,4$ эВ интенсивность спектра валентной зоны сравнивается по значению с интенсивностью спектра $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}+0,2$ ат. % Sn и нелегированного твердого раствора. Следует отметить, что аналогичная картина с затягиванием спада плотности состояний и увеличением интенсивности пика, обусловленного $6p_{3/2}$ Bi+ $5p_{3/2}$ Te-состояниями наблюдалась и для спектров легированного оловом теллурида висмута [4].

Интенсивность пика, обусловленного $6p_{1/2}$ Bi+ $5p_{1/2}$ Te+ $4p_{1/2}$ Se-состояниями в легированных малым количеством олова монокристаллах $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}$, больше интенсивности пиков, обусловленных состояниями $6p_{3/2}$ Bi+ $5p_{3/2}$ Te+ $4p_{3/2}$ Se, что нехарактерно для легированных Sn монокристаллов Bi_2Te_3 и $\text{Bi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$. Увеличение количества введенного в раствор олова до 0,4 ат. % Sn приводит к уменьшению плотности состояний в этой области спектра, что качественно согласуется с результатами исследований по влиянию атомов олова на спектры монокристаллов Bi_2Te_3 и $\text{Bi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$.

Дно валентной зоны рассматриваемых материалов образуют преимущественно 5s-состояния Te и 6s-состояния Bi, а также 4s-состояния Se и 5s-состояния Sn, распределенные широкой полосой в энергетической области 9–11 эВ. Иная форма распределения суммарной электронной плотности атомов по валентной зоне образцов с различной степенью легирования иллюстрируется разностным спектром, представленным на рис. 3, кривая 4. Рост плотности состояний наблюдается в диапазоне энергий 0,5–3 эВ, а дно валентной зоны от 8 эВ до 14 эВ характеризуется уменьшением плотности электронных состояний в $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}+0,4$ ат. % Sn.

Следует, однако, отметить, что несмотря на схожесть общей формы спектров, в тонкой структуре спектр $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}+0,4$ ат. % Sn отличается большей локализованностью пиков, в частности пика при 1,1 эВ, и вследствие этого роста полной плотности электронных состояний вблизи уровня Ферми не наблюдается.

Заключение

Таким образом, введение и увеличение количества введенного в твердый раствор олова с 0,2 ат. % до 0,4 ат. % не приводит к росту плотности состояний непосредственно вблизи уровня Ферми. Легирование монокристаллов оловом в количестве 0,2 ат. % практически не изменяет распределение полной электронной плотности в валентной зоне, а увеличение количества примесных атомов с 0,2 ат. % до 0,4 ат. % приводит к росту плотности, начиная со значений порядка 0,5 эВ ниже уровня Ферми. Электрофизические свойства и температурные зависимости легированных монокристаллов не должны быть качественно отличными от типичного для нелегированного $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}$ поведения кинетических коэффициентов, отличие возможно только в количественных значениях. Результаты исследования не выявляют существование резонансных состояний при введении легирующей примеси олова в количестве 0,2 ат. % и 0,4 ат. %.

PECULIARITIES OF XPS SPECTRA TAKEN FROM SINGLE CRYSTALS OF BISMUTH TELLURIDE-BASED SOLID SOLUTIONS

I.V. GASENKOVA, E.A. TYAVLOVSKAJA

Summary

XPS spectra obtained from non-doped and Sn-doped (0,2 at.% and 0,4 at.%) and SbI₃-doped single crystals of Bi₂Te_{2,85}Se_{0,15} solid solutions grown by melt-feed Czochralsky technique are analyzed. Binding energies of Bi 4f, Te 3d, Te 4d, Sn 3d core levels in the above single crystals and the electron state density distribution in the valence band are presented. Chemical shift of Bi and Te levels and an increase of the energy gap between these levels by ~ 0,5 eV have been revealed for the Sn-doped solid solutions, and redistribution of valence states with growing Sn dopant concentration has been found. The observed behavior of the state density, i.e. an increase in the 0,4–3 eV energy range and its constancy near the Fermi level, does not testify to formation of resonance states with increasing Sn dopant concentration from 0,2 at.% to 0,4 at.%. The behavior of temperature dependences of the kinetic coefficients for single crystal with increased dopant concentration (0,4 at.%) should be similar to their dependence in the non-doped and 0,2 at.% Sn-doped solid solutions, the only difference being possible in quantitative characteristics.

Литература

1. Kulbachinski V.A., Inoue V., Sasaki V., et al. // Phys. Rev. B. 1994. Vol. 50. № 23. P. 16921.
2. Алексеева Г.Т., Константинов П.П., Кутасов В.А., и др. // ФТТ. 1996. Т. 38. С. 2998.
3. Житинская М.К., Немов С.А., Свечникова Т.Е. // ФТТ. 1998. Т. 40. С. 1428.
4. Гасенкова И.В., Житинская М.К., Немов С.А., Свечникова Т.Е. // ФТТ. 1999. Т.41. С.1969.
5. Kulbachinski V.A. // Phys. status solidi B. 2002. Vol. 229, № 3. P. 1467.
6. Житинская М.К., Немов С.А., Свечникова Т.Е., и др. // ФТП. 2000. Т. 34, вып. 12. С. 1417.
7. Шез А.А., Один И.Н., Новоселова А.В. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1984. Т. 20, № 8. С. 1327.
8. Абрикосов Н.Х., Иванова Л.Д., Карпинский О.Г., и др. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1977. Т. 13, № 4. С. 641.
9. Гасенкова И.В., Чубаренко В.А., Тявловская Е.А., Свечникова Т.Е. // ФТП. 2003. Т. 37, вып. 6. С. 661.