

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ Bi_2Te_3 И Sb_2Te_3 , ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ТУННЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

*В. А. Кульбачинский**

*Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
119992, ГСП-2, Москва, Россия*

*Х. Озаки**, И. Миэхара**, К. Фунагай***

*Department of Electrical, Electronics and Computer Engineering, Waseda University
169-8555, Tokyo, Japan*

Поступила в редакцию 7 февраля 2003 г.

Проведены туннельные измерения dI/dV , d^2I/dV^2 и d^3I/dV^3 вдоль оси C_3 (перпендикулярно слоям) в слоистых полупроводниках Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 в температурном интервале $4.2 \text{ K} < T < 295 \text{ K}$. Получены температурные зависимости энергии запрещенной зоны E_g , которая в Bi_2Te_3 оказалась равной 0.20 эВ при комнатной температуре и возрастающей до 0.24 эВ при $T = 4.2 \text{ K}$. В Sb_2Te_3 величина $E_g = 0.25 \text{ эВ}$ при 295 К и $E_g = 0.26 \text{ эВ}$ при 4.2 К. Установлено, что расстояние между потолком верхней валентной зоны легких дырок и потолком ниже расположенной валентной зоны тяжелых дырок в Bi_2Te_3 составляет $\Delta E_V \approx 19 \text{ мэВ}$ и не зависит от температуры. В зоне проводимости Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 существуют два экстремума с расстояниями между ними соответственно $\Delta E_c \approx 25 \text{ мэВ}$ и $\Delta E_c \approx 30 \text{ мэВ}$.

PACS: 71.20.-b, 73.40.-c, 73.40.Gk

1. ВВЕДЕНИЕ

Полупроводники Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 представляют собой слоистые кристаллы с ромбоэдрической структурой и пространственной группой симметрии $R_{3m}-D_{3d}^5$. Кристаллическая решетка образована периодически упорядоченными слоями, лежащими в плоскости, перпендикулярной оси симметрии C_3 . Каждый слой состоит из пяти атомных плоскостей (квинтетов), образующих последовательность $\text{Te}^1\text{-Bi-Te}^2\text{-Bi-Te}^1$. Здесь Te^1 и Te^2 — атомы Te в различных позициях. В отдельных слоях атомы одинаковы и образуют плоскую гексагональную решетку. При этом атомы каждого последующего слоя располагаются над центрами треугольников, образованных атомами предыдущего слоя (плотная гексагональная упаковка), т. е. атомы Te^1 и Bi зани-

мают октаэдральные положения в тетрадимической структуре. Химическая связь в пределах квинтетов — ковалентно-ионная. Между квинтетами сравнительно большое расстояние и слабая связь, осуществляемая силами ван дер Ваальса. Это определяет анизотропию электрофизических свойств монокристаллов [1].

Для монокристаллов Bi_2Te_3 (Sb_2Te_3) характерны следующие типы дефектов: вакансии Bi (Sb) и Te; атомы этих элементов в междоузлиях; антиструктурные дефекты Bi_{Te} или Sb_{Te} (атом Bi или Sb в позиции Te) и Te_{Sb} или Te_{Bi} (атом Te в позиции Sb или Bi), примесные антиструктурные дефекты; примесные атомы в междоузлиях и др. Антиструктурные дефекты отрицательно заряжены, поэтому выращенные в стехиометрических условиях теллуриды висмута и сурьмы всегда обладают проводимостью p -типа и имеют значительную концентрацию дырок: до 10^{19} см^{-3} в теллуриде висмута, до 10^{20} см^{-3} в теллуриде сурьмы.

*E-mail: kulb@mig.phys.msu.ru

**H. Ozaki, K. Funagai, Y. Miyahara.

Запрещенная зона полупроводников $A_2^V B_3^{VI}$

Ссылка	Материал	E_g , эВ	Температурный интервал измерений, К	Тип измерений
[2]	Bi_2Te_3	0.21	$100 < T < 750$	$\rho(T)$
[3]		0.20	$77 < T < 380$	$\rho(T)$
[4]		0.16	$160 < T < 650$	$\rho(T)$
[5]		0.15	300	ИК-пропускание
		0.16	77	пускание
[6]		0.13	300	ИК-пропускание
		0.17	85	и отражение
[7]	0.15–0.22	10	ИК-отражение	
[5]	Sb_2Te_3	0.30	300	ИК-пропускание
[6]		0.21	300	ИК-пропускание и отражение
[8]		0.21	300	ИК-поглощение
[9]	Bi_2Se_3	0.21	$80 < T < 300$	ИК-пропускание и поглощение
[10]		0.115	300	ИК-поглощение
		0.160	77	
[5]	Sb_2Se_3	1.2	300	ИК-пропускание
		1.3	77	пускание
[5]	Bi_2S_3	1.3	300	ИК-пропускание
[5]	Sb_2S_3	1.7	300	ИК-пропускание
[11]		1.74	27	Край поглощения

Энергия запрещенной зоны E_g в Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 (а также в Bi_2Se_3 , Bi_2S_3 , Sb_2Se_3 , Sb_2S_3) определялась ранее в нескольких работах в основном при комнатной температуре как по температурной зависимости сопротивления [2–4], так и оптическими методами [5–11]. В таблице просуммированы результаты упомянутых работ. Мы не рассматриваем теоретических работ, поскольку точность вычислений в них недостаточна для узкощелевых материалов типа теллурида висмута и сурьмы. Кроме большого разброса данных отсутствуют сведения о температурной зависимости E_g и значения запрещенной зоны в области низких температур. Как следует из таблицы, теллуриды висмута и сурьмы относятся к узкощелевым полупроводникам, в то время как Sb_2Se_3 , Bi_2S_3 , Sb_2S_3 являются широкозонными материалами. Отметим, что оптическими методами определить точно величину запрещенной зоны в Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 сложно в связи с большой концентрацией свободных носителей и, следовательно, как добавоч-

ным поглощением, так и сдвигом края поглощения из-за эффекта Бурштейна–Мосса. Таким образом, величина E_g может быть рассчитана только по экспериментальным оптическим данным по какой-либо модели энергетического спектра носителей тока, что и приводит к различным значениям E_g в разных работах. Аналогично из-за большой концентрации носителей тока активационная проводимость видна только в узком интервале температур, что также приводит к неточному определению величины запрещенной зоны.

В настоящей работе впервые величина запрещенной зоны определялась в диапазоне температур 4.2–295 К прямыми измерениями по особенностям первой производной туннельного тока по напряжению, dI/dV , которая непосредственно отражает плотность состояний. Для лучшего определения особенностей использовались также вторая производная d^2I/dV^2 и третья производная d^3I/dV^3 .

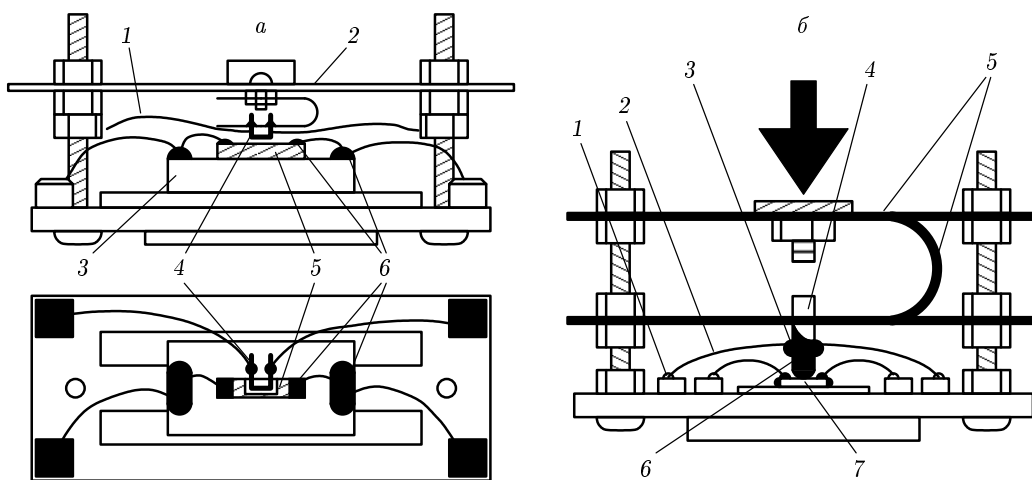


Рис. 1. Схема держателя образца для туннельных измерений: *a* — с использованием окисленной танталовой проволоки, где 1 — провод из золота, 2 — тонкая пластинка из фосфористой бронзы, 3 — кварцевая пластинка, 4 — танталовый провод, 5 — образец, 6 — индиевый контакт, *б* — с кварцевым стержнем, покрытым окисленным алюминием, где 1 — индиевый контакт, 2 — провод из золота, 3 — серебряная паста, 4 — кварцевый стержень, 5 — пластинка и пружина из фосфористой бронзы, 6 — алюминий, окисленный при 300 °С, 7 — образец. Стрелкой показано усилие со стороны штока для регулирования силы прижатия окисла к поверхности образца

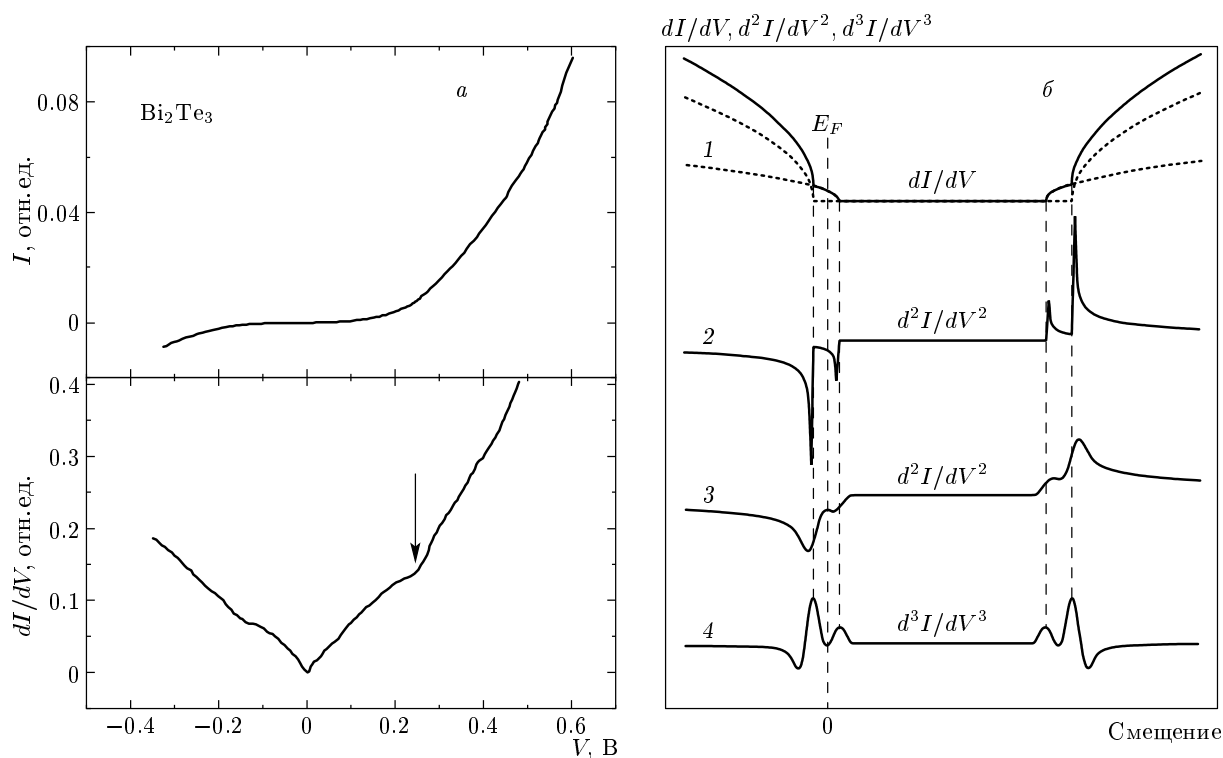


Рис. 2. *a*) Зависимости тока I и dI/dV от V для Bi_2Te_3 . Стрелка показывает положение особенности при положительном смещении. *б*) Схематические особенности туннельного спектра у теллурида висмута в первой производной dI/dV (1), второй производной d^2I/dV^2 (2), второй производной d^2I/dV^2 с учетом расплывания зависимостей (3) и третьей производной d^3I/dV^3 (4); E_F — положение уровня Ферми в исследованных образцах, штриховые линии — схематическое изображение двух экстремумов валентной зоны (слева) и зоны проводимости (справа)

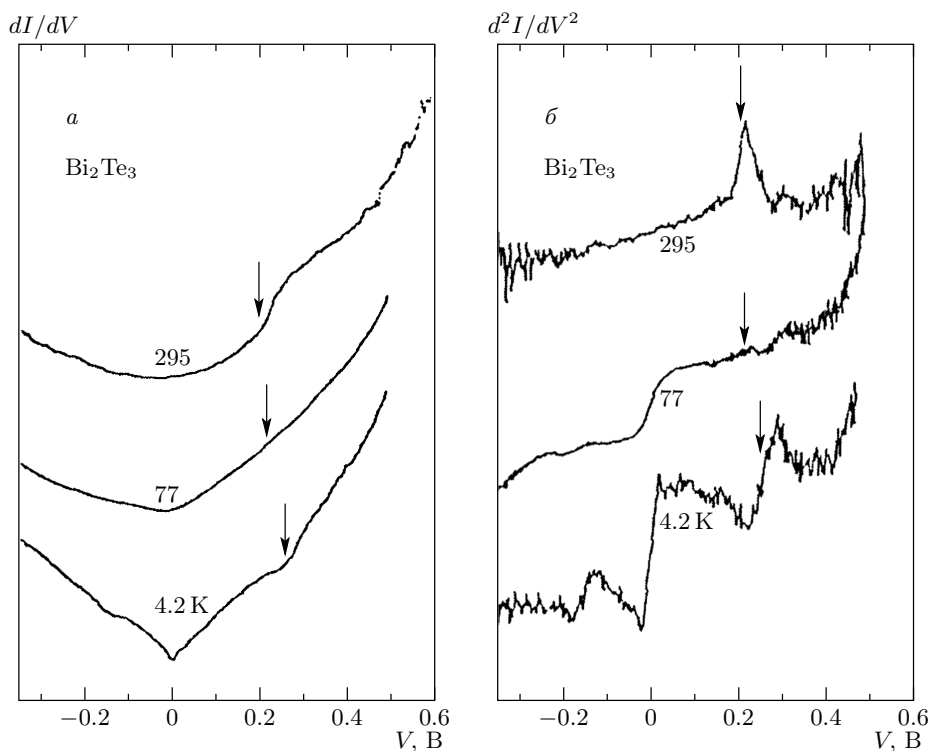


Рис. 3. Первая производная тока по напряжению dI/dV для Bi_2Te_3 (а) и вторая производная d^2I/dV^2 (б) при трех температурах. Нулевое смещение соответствует уровню Ферми, стрелки показывают особенность, соответствующую границе нижней зоны проводимости (LCB)

2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

В данной работе исследовались монокристаллические образцы теллуридов висмута Bi_2Te_3 и сурьмы Sb_2Te_3 , выращенные методом Бриджмена из элементов чистоты 99.999%, взятых в стехиометрическом соотношении. Полученные монокристаллы непосредственно перед измерениями скальвались перпендикулярно оси C_3 . На полученном сколе создавался туннельный контакт. Измерение свежесколотых образцов существенно, так как поверхность монокристаллов достаточно быстро окисляется [12], однако этот окисел, как оказалось, непригоден для создания туннельного контакта.

Туннельные переходы в системе металл–диэлектрик–полупроводник являются хорошо известными и подробно рассмотрены в монографиях Вольфа и Солимара [13, 14]. Для формирования туннельного контакта металл–изолятор–полупроводник использовались два различных метода с прижимными контактами. В первом методе для создания точечного туннельного контакта в качестве изолятора использовался оксид тантала Ta_2O_5 . Брался тонкий полированный танталовый провод и контролиро-

ванно окислялся в атмосфере кислорода. Толщина слоя окисла подбиралась экспериментально по получению хороших туннельных характеристик. Схема измерительной ячейки показана на рис. 1а. Для стабилизации туннельного перехода использовалась тонкая бронзовая пружинка, которая прижимала танталовый провод к базисной плоскости монокристаллического образца. Омические контакты к образцу делались из золота и припаивались индием. Использовался четырехточечный метод.

Во втором методе (рис. 1б) для создания туннельного контакта использовался окисленный в атмосфере кислорода при 300°C алюминий, напыленный предварительно на кварцевый стержень. Для прижатия стержня к поверхности образца также использовалась бронзовая пружинка. Сила прижатия контакта при любой температуре могла регулироваться винтом, помещенным на капке дьюара. Этот винт через шток давил на пластинку (показано стрелкой на рис. 1б).

Оба метода отличаются некоторой трудоемкостью, но позволяют получить стабильные воспроизводящиеся и совпадающие между собой результа-

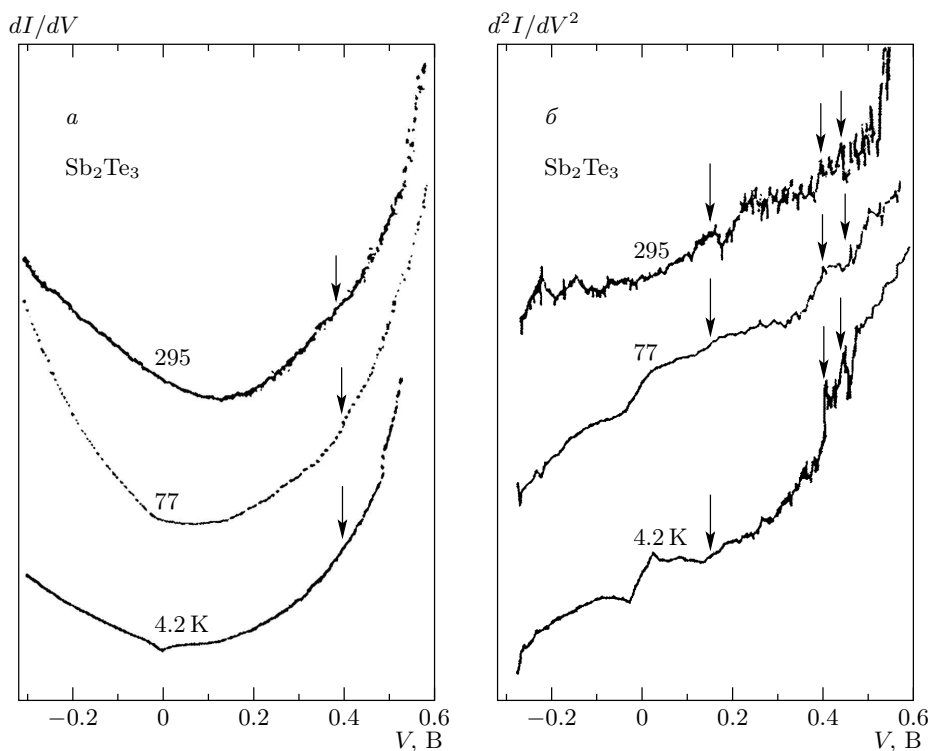


Рис. 4. Первая производная тока по напряжению dI/dV для Sb_2Te_3 (стрелки показывают особенность, соответствующую границе нижней зоны проводимости (LCB)) (а) и вторая производная d^2I/dV^2 (б) при трех температурах. Нулевое смещение соответствует уровню Ферми. Стрелками указаны особенности, соответствующие последовательно потолку валентной зоны и краям нижней зоны проводимости (LCB) и верхней зоны проводимости (UCB)

ты. Для записи первой производной тока по напряжению dI/dV , а также второй d^2I/dV^2 и третьей d^3I/dV^3 использовалась модуляционная методика. Держатель с образцами (см. рис. 1) для выравнивания температуры помещался в бронзовую камеру, заполненную газообразным гелием. Камера на специальной вставке перемещалась над поверхностью жидкого азота или гелия, а для создания температуры 4.2 К или 77 К помещалась в соответствующую жидкость. Температура измерялась калиброванным германиевым термометром, приклеенным на кварцевую пластинку рядом с образцом. Точность поддержания температуры при записи одной зависимости составляла менее 1 К.

На рис. 2а в качестве примера показаны вольт-амперные характеристики у теллурида висмута, полученные в измерительной ячейке (см. рис. 1а) при 4.2 К. Особенности туннельного спектра исследуемых образцов с двумя экстремумами в валентной зоне (верхняя валентная зона — UVB, нижняя валентная зона — LVB) и двумя — в зоне проводимости (верхняя зона проводимости — UCB,

нижняя зона проводимости — LCB) иллюстрируются на рис. 2б. Первая производная dI/dV отражает плотность состояний, которая имеет корневую особенность на границе зон. Поскольку выращенные образцы были *p*-типа, уровень Ферми у них лежал в валентной зоне, как показано на рис. 2б, между верхним и нижним экстремумами валентной зоны. Схема зонной структуры теллурида висмута (теллурида сурьмы) приведена ниже на рис. 6б.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

На рис. 3 показаны туннельные характеристики $dI/dV(V)$ и $d^2I/dV^2(V)$ в теллуриде висмута. Положительное смещение соответствует более высокой энергии электронов. Поскольку образец обладает *p*-типом проводимости, уровень Ферми (нулевое смещение) лежит в валентной зоне, как показано на рис. 2б. Стрелками на рис. 3 показана особенность плотности состояний, возникающая при начале заполнения нижнего экстремума зоны проводимости. Потолок валентной зоны из приведенных на рис. 3 спектров определить затруднительно, так как при

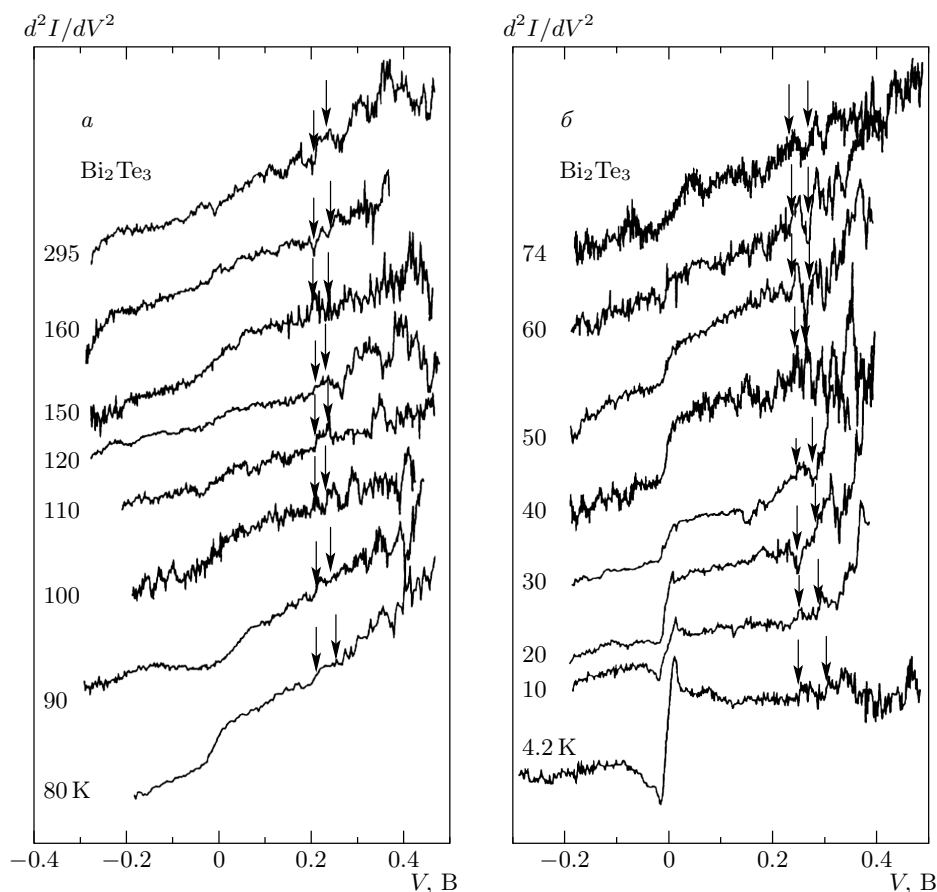


Рис. 5. Зависимости второй производной d^2I/dV^2 от V для Bi_2Te_3 при разных температурах. Стрелками указаны особенности, соответствующие краям нижней зоны проводимости (LCB) и верхней зоны проводимости (UCB)

295 К мешают тепловые флуктуации, а при 4.2 К наблюдается большая аномалия при нулевом смещении.

Аналогичные зависимости наблюдаются и у теллурида сурьмы. Туннельные характеристики $dI/dV(V)$ и $d^2I/dV^2(V)$ для нее приведены на рис. 4. Как видно на рис. 4а, в Sb_2Te_3 на первой производной dI/dV различима только особенность, связанная с началом заполнения нижней зоны проводимости. Отметим, что эта особенность наблюдается при существенно больших смещениях, что соответствует существенно большей (по абсолютной величине) энергии Ферми E_F в этом материале из-за значительно более высокой концентрации дырок. На второй производной d^2I/dV^2 (см. рис. 4б) первая особенность спектра наблюдается при смещении 0.14 эВ (отмечена стрелками). Она не зависит от температуры и соответствует потолку верхней валентной зоны. При увеличении смещения следующая особенность, отмеченная стрелками,

соответствует началу заполнения нижней зоны проводимости при смещении 0.39 эВ ($T = 295, 77$ К) и 0.4 эВ ($T = 4.2$ К). Из приведенных данных следует, что $E_g = 0.25$ эВ (295, 77 К) и $E_g = 0.26$ эВ (4.2 К). Далее в спектре наблюдается отмеченная стрелками особенность зависимости d^2I/dV^2 , соответствующая дну верхней зоны проводимости. Таким образом, согласно проведенным измерениям, зона проводимости Sb_2Te_3 имеет два экстремума, разделенных энергией $\Delta E_c \approx 30$ мэВ, причем ΔE_c не зависит от температуры. Ранее никаких экспериментальных сведений о зоне проводимости теллурида сурьмы не имелось, так как этот материал всегда имеет высокую исходную концентрацию дырок, которую не удастся скомпенсировать легированием.

На рис. 5 показаны зависимости второй производной $d^2I/dV^2(V)$ для Bi_2Te_3 при различных температурах. Стрелки показывают положения краев нижней и верхней зон проводимости. На рис. 6а в качестве примера представлены третьи производные

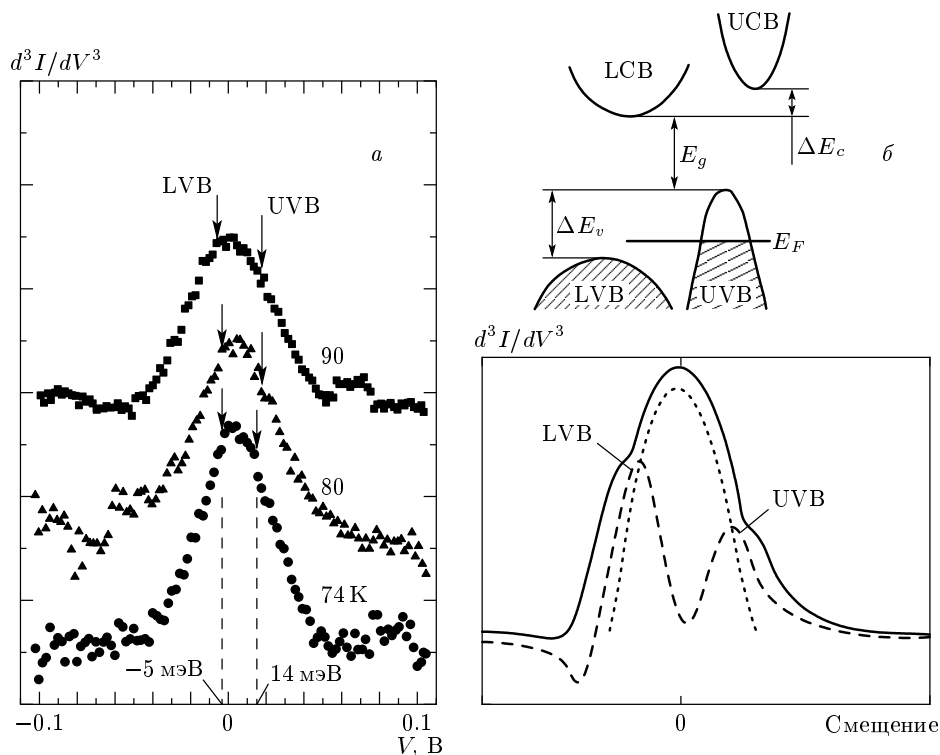


Рис. 6. *а)* Зависимости третьей производной d^3I/dV^3 от V для Bi_2Te_3 при трех температурах. Стрелками указаны особенности, соответствующие краям нижней валентной зоны (LVB) и верхней валентной зоны (UVB). *б)* Вверху изображена схема энергетического спектра Bi_2Te_3 (Sb_2Te_3): E_F — энергия Ферми, ΔE_c и ΔE_v — расстояния между двумя экстремумами соответственно зоны проводимости и валентной зоны, в нижней части рисунка видно, что наблюдаемый на рис. 6*а* спектр соответствует суперпозиции двух пиков (штриховая кривая) и аномалии при нулевом смещении (пунктир)

$d^3I/dV^3(V)$ для Bi_2Te_3 в области малых напряжений смещения при нескольких температурах. В этом случае наблюдаются особенности, связанные с краями двух валентных зон. Схематически образование этих особенностей показано на рис. 6*б* (внизу). Заметим, что уровень Ферми в исследованном образце лежит в зоне легких дырок выше потолка нижней валентной зоны, как показано на рис. 6*б* (вверху). Таким образом, одна особенность видна в области положительных напряжений смещения, а вторая — в области отрицательных. Из приведенных данных можно сделать вывод, что расстояние ΔE_v между двумя экстремумами валентной зоны составляет около 19 мэВ и практически не изменяется при изменении температуры. Эта величина находится в хорошем согласии с величиной $\Delta E_v \approx 20$ мэВ, полученной в работах [15, 16] другими непрямыми методами. Для теллурида сурьмы получить надежные результаты для расстояния между верхней и нижней валентными зонами из туннельных спектров по-

лучить не удалось.

По особенностям туннельных характеристик при разных температурах (см. рис. 5) можно получить положение относительно уровня Ферми краев двух зон проводимости Bi_2Te_3 в зависимости от температуры, которое приведено на рис. 7*а*. Как видно на рисунке, расстояние между верхней и нижней зонами проводимости равно около $\Delta E_c = 25$ мэВ и с точностью измерений не изменяется при изменении температуры. Ранее по косвенным измерениям величина ΔE_c была оценена в 24 мэВ [17].

На рис. 7*б* приводится зависимость энергии запрещенной зоны E_g теллурида висмута от температуры, полученная из анализа туннельных спектров (см. рис. 5 и 6*а*). Как видно на рисунке, энергия запрещенной зоны увеличивается при понижении температуры от 0.20 эВ при $T = 295$ К до 0.24 эВ при $T = 4.2$ К. В таблице видно, что в некоторых работах наблюдалось увеличение запрещенной зоны при уменьшении температуры в теллуриде висмута, хо-

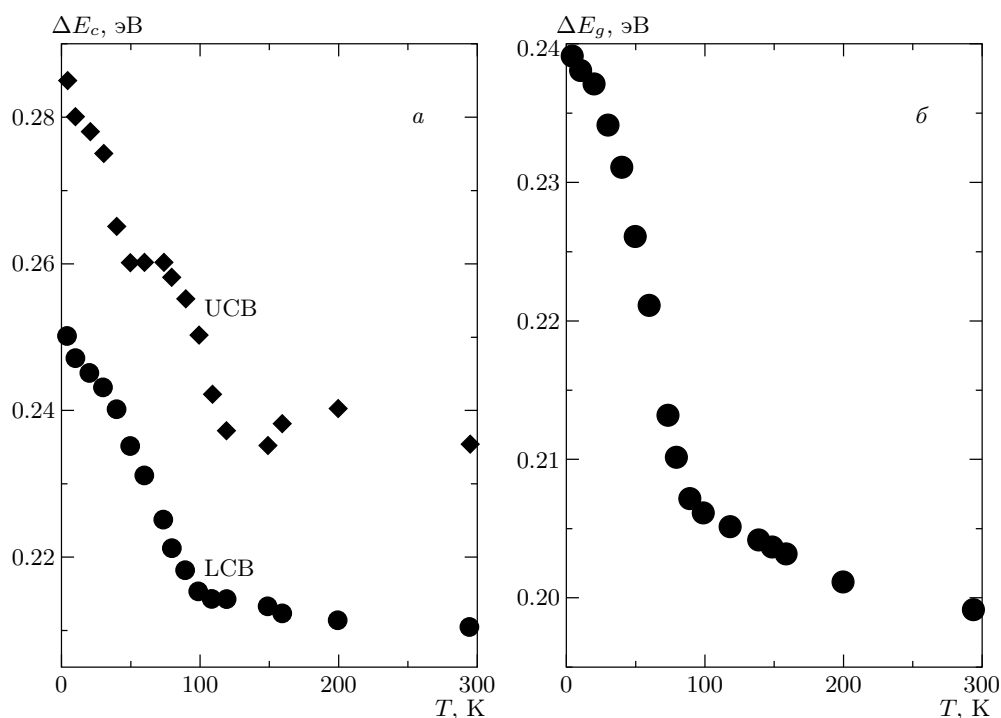


Рис. 7. Температурная зависимость положения краев нижней (LCB) и верхней (UCB) зон проводимости, отсчитанная от уровня Ферми (а), и зависимость запрещенной зоны Bi_2Te_3 от температуры (б)

тя сами абсолютные значения величины E_g неточны и различаются в разных работах. Природа немонотонной зависимости $E_g(T)$ до конца неясна, так как параметры кристаллической решетки Bi_2Te_3 изменяются при изменении температуры незначительно и монотонно [18]. В качестве примера зависимости энергии запрещенной зоны от температуры можно указать полупроводники A_2B_6 , в которых энергия запрещенной зоны при понижении температуры может как расти (HgTe , HgSe), так и уменьшаться (ZnTe , ZnSe) [19].

Таким образом, изучение туннельных спектров дало возможность получить сложную зонную структуру теллуридов висмута и сурьмы с двумя близко расположенными экстремумами валентной зоны и двумя близко расположенными экстремумами зоны проводимости. Энергия запрещенной зоны теллурида висмута растет при понижении температуры от 0.20 эВ при комнатной температуре до 0.24 эВ при $T = 4.2$ К. В теллуриде сурьмы Sb_2Te_3 энергия запрещенной зоны $E_g = 0.25$ эВ (295 К) и $E_g = 0.26$ эВ (4.2 К), т.е. практически не зависит от температуры. Установлено, что расстояние между потолком верхней валентной зоны легких дырок и потолком ниже расположенной валентной зоны тяжелых ды-

рок в Bi_2Te_3 составляет $\Delta E_v \approx 19$ мэВ и не зависит от температуры. В зоне проводимости Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 существуют два экстремума: верхняя зона проводимости и нижняя зона проводимости с расстоянием между ними соответственно $\Delta E_c \approx 25$ мэВ и $\Delta E_c \approx 30$ мэВ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. М. Гольцман, В. А. Кудинов, И. А. Смирнов, *Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3* , Наука, Москва (1972).
2. S. Shigetomi and S. Mori, *J. Phys. Soc. Jpn.* **11**, 915 (1956).
3. C. B. Satterthwaite and R. W. Ure, Jr., *Phys. Rev.* **108**, 1164 (1957).
4. T. C. Harman, B. Paris, S. E. Miller, and H. L. Goering, *J. Phys. Chem. Sol.* **2**, 181 (1957).
5. J. Black, E. M. Conwell, L. Seigle, and C. W. Spencer, *J. Phys. Chem. Sol.* **2**, 240 (1957).

6. R. Sehr and L. R. Testardi, *J. Phys. Chem. Sol.* **23**, 1219 (1962).
7. G. A. Thomas, D. H. Rapkine, R. B. Van Dover, L. F. Mattheiss, W. A. Sunder, L. F. Schneemeyer, and J. V. Waszczak, *Phys. Rev. B* **3**, 1553 (1992).
8. С. Д. Шутов, В. В. Соболев, Л. И. Смешливый, в сб. *Полупроводниковые соединения и их твердые растворы*, под ред. С. И. Радауцана, Изд-во АН Молдавской ССР, Кишинев (1970), с. 155.
9. H. Gobrecht, S. Seek, T. Klose, *Z. Phys.* **190**, 427 (1966).
10. H. Kohler and J. Hartmann, *Phys. Stat. Sol. (b)* **63**, 171 (1974).
11. T. Fujita, K. Kurita, K. Takiyama, and T. Oda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **56**, 3734 (1987).
12. H. Bando, K. Koizumi, Y. Oikawa, K. Daikohara, V. A. Kulbachinskii, and H. Ozaki, *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 5607 (2000).
13. Е. Вольф, *Принципы электронной туннельной спектроскопии*, пер. с англ. М. А. Белооговского и др., под ред. В. М. Свистунова, Наукова думка, Киев (1990).
14. Л. Солимар, Д. Уолш, *Лекции по электронным свойствам материалов*, Мир, Москва (1991).
15. H. Kohler, *Phys. Stat. Sol. (b)* **74**, 591 (1976).
16. V. A. Kulbachinskii, M. Inoue, M. Sasaki, H. Negishi, W. X. Gao, K. Takase, Y. Gimán, P. Lostak, and J. Horak, *Phys. Rev. B* **50**, 16921 (1994).
17. H. Kohler, *Phys. Stat. Sol. (b)* **73**, 95 (1976).
18. M. H. Francombe et al., *Brit. J. Appl. Phys.* **9**, 415 (1958).
19. Н. Н. Берченко, В. Е. Кревс, В. Г. Средин, *Полупроводниковые твердые растворы и их применение: Справочные таблицы*, под ред. В. Г. Средина, Воениздат, Москва (1982), с. 36.