

УДК 537.5+534.143
ББК 22.37.0

Николай Петрович Степанов,
доктор физико-математических наук, профессор,
Забайкальский государственный университет
(672039, Россия, г. Чита, ул.Александро-Заводская, 30)
e-mail: np-stepanov@mail.ru

Екатерина Николаевна Трубицына,
магистр физического образования,
Забайкальский государственный университет
(672039, Россия, г. Чита, ул.Александро-Заводская, 30)
e-mail: TrubitsinaEkaterina@gmail.com

**Температурные зависимости спектров плазменного отражения кристалла
 $Bi_{0,6}Sb_{1,4}Te_3$ в диапазоне температур 78 К – 292 К**

В ходе исследований оптических свойств кристаллов твёрдых растворов Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 изучались закономерности изменения состояния электронной системы при варьировании температуры и соотношения компонент Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 . Было установлено, что при содержании 75 % Sb_2Te_3 в составе твёрдого раствора происходит сближение энергии плазменных колебаний свободных носителей заряда и энергии межзонных переходов, формирующих край фундаментального поглощения. Уменьшение температуры кристалла $Bi_{0,6}Sb_{1,4}Te_3$ от 300 до 78 К позволило наблюдать плавное смещение плазменного края в направлении края фундаментального поглощения и деформацию спектров отражения, обусловленную усиливающимся электрон-плазмонным взаимодействием.

Ключевые слова: полупроводники, термоэлектрические материалы, плазменный резонанс, край фундаментального поглощения, спектр отражения.

Nikolai Petrovich Stepanov,
Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor,
Transbaikal State University
(30 Aleksandro-Zavodskaya St., Chita, Russia, 672039)
e-mail: np-stepanov@mail.ru

Ekaterina Nikolaevna Trubitsina,
Master of Physical Education,
Transbaikal State University
(30 Aleksandro-Zavodskaya St., Chita, Russia, 672039)
e-mail: TrubitsinaEkaterina@gmail.com

**Temperature Dependence of the Reflection Spectra of the Plasma Crystal
 $Bi_{0,6}Sb_{1,4}Te_3$ in the Temperature Range of 78 K – 292 K**

During the studies of the optical properties of solid solutions of Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 the changes in the state of the electronic system by varying the temperature and the ratio of components of Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 were considered. It was found that when the content of 75 per cent in the Sb_2Te_3 solid solution of a convergence of energy of plasma oscillations of free charge carriers and energy inter-band transitions forming the fundamental absorption edge. Reducing the temperature of the crystal $Bi_{0,6}Sb_{1,4}Te_3$ from 300 to 78 K, it is possible to observe a smooth shift of the plasma edge to the edge of the fundamental absorption and reflection spectra of the strain caused by amplifying the electron-plasmon interaction.

Keywords: semiconductors, thermoelectric materials, plasma resonance, the fundamental absorption edge, the reflection range.

Исследования кристаллов висмута, легированного оловом, показали, что благодаря смещению уровня химического потенциала в энергетический зазор между экстремумами лёгких электронов и дырок, удаётся наблюдать сближение энергии плазменных колебаний и межзонных переходов, что и является причиной появления особенностей в поведении спектров отражения в области плазменных

эффектов, обусловленных свободными носителями заряда [2]. Однако вследствие малости энергетического зазора между экстремумами лёгких дырок в висмуте экспериментальное исследование электрон-плазмонного взаимодействия приходится выполнять при низких температурах, в дальней инфракрасной области, что требует использования дорогостоящего оборудования. В то же время существуют материалы, в которых энергия плазменных колебаний и ширина запрещённой зоны могут быть сопоставимы по величине. Изменяя химический состав таких полупроводников при помощи внесения легирующей примеси, можно добиться изменения соотношения энергий плазменных колебаний и межзонных переходов, а, соответственно, и интенсивности электрон-плазмонного взаимодействия [12]. Более тонкую подстройку резонансных частот можно инициировать изменением температуры или магнитного поля [6].

В связи с этим нами были выполнены исследования оптических функций кристаллов твёрдых растворов $Bi_2Te_3-Sb_2Te_3$, широко используемых в термоэлектрическом материаловедении, в которых также возможно сближение энергий элементарных возбуждений в плазмонном и электронном спектрах. Действительно, обзор исследования оптических свойств теллуридов висмута и сурьмы показывает, что ширина запрещённой зоны в этих материалах варьируется в пределах от 125 до 250 мэВ, в то время как энергия плазменных колебаний свободных носителей заряда плавно увеличивается от 50 до 150 мэВ [6; 12]. Изучение спектров плазменного отражения кристаллов Bi_2Te_3 , их анизотропии и изменения в зависимости от температуры было выполнено в работах [7; 8]. Динамика изменения положения плазменного края в кристаллах $Bi_2Te_3-Sb_2Te_3$ в зависимости от содержания Sb_2Te_3 в составе твёрдого раствора при $T=300$ К исследовалась в работе [5]. Исследование спектров пропускания, выполненное в работах [7; 9], позволяет утверждать, что в этих материалах существует отчётливо выраженный край фундаментального поглощения, формирующийся прямыми и не прямыми межзонными переходами. Особый интерес вызывает резкое увеличение ширины оптической запрещённой зоны в кристаллах, содержащих более 80 % Sb_2Te_3 , описанное в работе [8], которое не получило удовлетворительного объяснения. В то же время необходимо отметить, что в работах [5; 10] в высокочастотной по отношению к плазменному краю области спектров отражения излучения от кристалла $Bi_2Te_3-Sb_2Te_3$, содержащего 75 % Sb_2Te_3 , исследователи наблюдали особенности в поведении оптических функций, которые были истолкованы как проявление межзонных переходов. Рассматриваемые особенности интересны еще и тем, что именно 75-процентные твёрдые растворы оказываются наиболее эффективными термоэлектрическими преобразователями. Коэффициент ZT в них достигает значений близкий 1, что приводит к их широкому использованию для изготовления p ветвей термоэлектрических элементов. В связи с этим понимание происходящих в данных кристаллах процессов представляет как теоретический, так и практический интерес.

В ходе исследования спектров отражения в диапазоне проявления эффектов, обусловленных колебаниями плазмы свободных носителей заряда, было обнаружено, что в кристаллах $Bi_2Te_3-Sb_2Te_3$, содержащих более 50 % Sb_2Te_3 , оказываются сопоставимы по величине резонансные частоты плазменных колебаний свободных носителей заряда и межзонных переходов, определяющих спектральное положение края фундаментального поглощения. Известно, что вблизи плазменной частоты действительная часть функции диэлектрической проницаемости оказывается близка к нулю, что и обеспечивает возможность наблюдения особенностей в поведении оптических функций, обусловленных межзонными переходами, обычно слабо проявляющимися на фоне поляризации, связанной со свободными носителями заряда, на частотах больших плазменной. Электромагнитное излучение с частотой меньше плазменной не проникает в кристалл, поскольку экранируется коллективными колебаниями свободных носителей заряда. С высокочастотной стороны от плазменного края, где действительная часть функции диэлектрической проницаемости ϵ_1 положительна и мала по абсолютной величине, даже слабое поляризационное влияние межзонного перехода смещает частоту точки пересечения ϵ_1 нулевой отметки в высокочастотную область. Таким образом, реализуется взаимное влияние плазменных колебаний носителей заряда и межзонных переходов. Отметим, что в случае близкого расположения частот коллективных и одночастичных возбуждений электронной системы, изучение спектров отражения позволяет более наглядно наблюдать картину влияния межзонного перехода на положение и форму плазменного края, формирующегося резонансным и поэтому высокочувствительным возбуждением свободных носителей заряда.

Результаты исследований оптических свойств кристаллов $Bi_2Te_3-Sb_2Te_3$ отражены в работах [6; 12; 2]. Основной вывод, который можно сделать из результатов оптических исследований, заключается в том, что при $T=300$ К увеличение процентного содержания Sb_2Te_3 в составе твёр-

ного раствора приводит к увеличению плазменных частот. В кристаллах, содержащих более 50 % Sb_2Te_3 , в спектрах отражения наблюдаются особенности, характерные для межзонных переходов, частоты которых уменьшаются при увеличении содержания теллурида сурьмы, и максимально сближаются с плазменной частотой в кристалле, содержащем 75 % Sb_2Te_3 . При более высоком содержании теллурида сурьмы плазменная частота резко увеличивается, происходит экранировка межзонного перехода и спектры отражения практически идеально описываются в рамках классического описания взаимодействия электромагнитного излучения и плазмы свободных носителей заряда. Как уже было отмечено выше, в работе [9] приводится описание наблюдавшегося резкого увеличения оптической ширины запрещённой зоны в кристаллах $Bi_2Te_3-Sb_2Te_3$, содержащих около 80 % Sb_2Te_3 , природа которого не была интерпретирована. Результаты исследований спектров плазменного отражения, представленные в работах [6; 12; 2], позволяют утверждать, что причиной резкого увеличения ширины оптической запрещённой зоны в кристаллах, содержащих более 80 % Sb_2Te_3 является экранирование края фундаментального поглощения плазменными колебаниями свободных носителей заряда, обусловленное тем, что уменьшающаяся энергия межзонного перехода становится меньше увеличивающейся энергии плазмона. Это подтверждается также и тем, что внесение в теллурид сурьмы донорной примеси селена, позволяющее уменьшить концентрацию лёгких дырок, а, соответственно, и плазменную частоту, приводит к тому, что особенности в спектрах отражения, характерные для межзонных переходов, проявляются вновь. Из вышесказанного следует, что теллурид сурьмы является материалом, физические свойства которого во многом обусловлены плазменной экранировкой края фундаментального поглощения. В связи с этим свойства Sb_2Te_3 во многом похожи на свойства полуметаллов.

Уменьшение температуры кристаллов $Bi_2Te_3-Sb_2Te_3$ сопровождается увеличением плазменных частот, что коррелирует с температурными зависимостями коэффициента Холла, электропроводности, термоэдс и указывает на сложное строение валентной зоны, являющееся причиной перераспределения носителей заряда между неэквивалентными экстремумами валентной зоны при изменении температуры [9]. Это обстоятельство приводит к тому, что при $T=78$ К максимальное сближение плазменной частоты и частоты межзонного перехода происходит в кристалле, содержащем не 75, а 70 % теллурида сурьмы. Поскольку при $T=78$ К тепловое размытие резонансных возбуждений электронной системы значительно меньше, чем при $T=292$ К, то удается наблюдать деформацию формы плазменного края, обусловленную электрон-плазмонным взаимодействием. Так, на рис. 1 приведены спектры плазменного отражения кристалла $Bi_2Te_3-Sb_2Te_3$, содержащего 70 % Sb_2Te_3 , полученные при различных температурах, из которых видно, как изменяется форма и положение плазменного края в данном кристалле.

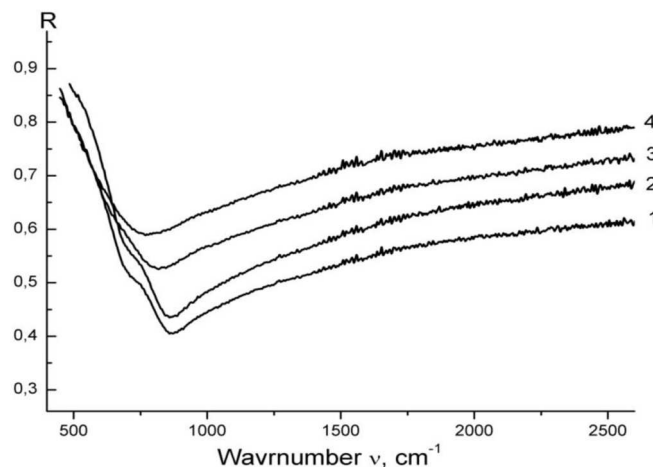


Рис. Спектры коэффициента отражения R монокристалла $Bi_{0,6}Sb_{1,4}Te_3$, полученные в неполяризованном излучении при $E \perp C_3$. 1 – 78 К, 2 – 132 К, 3 – 220 К, 4 – 292 К

Особенности поведения оптических функций, наблюдающиеся в кристаллах, содержащих более 50 % Sb_2Te_3 , указывают на существенные изменения, происходящие в их электронной системе.

В заключение отметим, что в ходе исследования оптических и магнитных свойств кристаллов твёрдых растворов $Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3$ обнаружены закономерности, изучение которых представляет интерес не только в плане уточнения физических свойств самого материала, но и в плане изучения особенностей взаимодействия полупроводникового кристалла с электромагнитным полем.

Список литературы

1. Гольцман Б. М., Кудинов В. А., Смирнов И. А. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 . М.: Наука, 1972. 321 с.
2. Степанов Н. П., Грабов В. М. Оптические эффекты, обусловленные совпадением энергии плазменных колебаний и межзонного перехода в легированных акцепторной примесью кристаллах висмута // Оптика и спектроскопия. 2002. Т. 92. №5. С. 794–798.
3. Степанов Н. П. [и др.]. Анизотропия плазменного отражения твердых растворов $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ ($0 < x < 1$) в диапазоне температур от 78 до 293 К // Оптика и спектроскопия. 2011. Т. 111. №6. С. 967–973.
4. Степанов Н. П., Калашников А. А., Улашкевич Ю. В. Оптические функции кристаллов твёрдых растворов $Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3$ в области возбуждения плазмонов и межзонных переходов // Оптика и спектроскопия. metricconverterProductID2010 г. 2010. Т. 109. №6. С. 1138–1143.
5. Austin J. G. Proc. Phys. Soc. 72. 549(1958).
6. Dornhaus R., Nimtz G. The Effect of Single-phonon and plasmon recombination on the Lifetime in $n - Hg_{1-x}Cd_x$ Te with magnetically tuned bandgap // Solid - State Electronics. 1978. V. 21. P. 1471–1474.
7. Groth R., Schnabel P., Phys J. Chem. Sol. 25. 1261 (1964).
8. Sehr R., Testardi L. R., Appl J. Phys. 34. 2754 (1963).
9. Sehr R., Testardi L. R., J.Phys. Chem. Sol.23. 1219(1962).
10. Stordeur M. Investigation of valence band structure of thermoelectric $Bi_2Te_3Sb_2Te_3$ single crystals / M. Stordeur, M. Stolzer, H. Sobotta, V. Riede // Phys. stat. sol. (b) 150. 1988. P. 165–176.
11. Stordeur M. Investigation of valence band structure of thermoelectric $Bi_2Te_3Sb_2Te_3$ single crystals / M. Stordeur, M. Stolzer, H. Sobotta, V. Riede // Phys. stat. Sol. (b) 150. 1988. P. 260.
12. Wolff P. A. Plasma-wave instability in narrow-gap semiconductors // Physical review letters. 1970. V. 24. №6. P. 266–269.

References

1. Gol'tsman B. M., Kudinov V. A., Smirnov I. A. Poluprovodnikovye termoelektricheskie materialy na osnove Bi_2Te_3 . M.: Nauka, 1972. 321 s.
2. Stepanov N. P., Grabov V. M. Opticheskie efekty, obuslovlennyye sovpadeniem energii plazmennyykh kolebaniy i mezhzonnogo perekhoda v legirovannykh aktseptornoj primes'yu kristallakh vismuta // Optika i spektroskopiya. 2002. T. 92. №5. s. 794–798.
3. Stepanov N. P. [i dr.]. Anizotropiya plazmennogo otrazheniya tverdykh rastvorov $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ ($0 < x < 1$) v diapozone temperatur ot 78 do 293 K // Optika i spektroskopiya. 2011. T. 111. №6. S. 967–973.
4. Stepanov N. P., Kalashnikov A. A., Ulashkevich Yu. V. Opticheskie funktsii kristallov tvyordyykh rastvorov $Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3$ v oblasti vozbuzhdeniya plazmonov mezhzonnnykh perekhodov // Optika i spektroskopiya. metricconverterProductID2010 a. 2010. T. 109. №6. S. 1138–1143.
5. Austin J. G. Proc. Phys. Soc. 72. 549(1958).

6. Dornhaus R., Nimtz G. The Effect of Single-phonon and plasmon recombination on the Lifetime in $n - Hg_{1-x}Cd_x$ Te with magnetically tuned bandgap // Solid - State Electronics. 1978. V. 21. P. 1471–1474.
7. Groth R., Schnabel P., Phys J. Chem. Sol. 25. 1261 (1964).
8. Sehr R., Testardi L. R., Appl J. Phys. 34. 2754 (1963).
9. Sehr R., Testardi L. R., J.Phys. Chem. Sol.23. 1219(1962).
10. Stordeur M. Investigation of valence band structure of thermoelectric $Bi_2Te_3Sb_2Te_3$ single crystals / M. Stordeur, M. Stolzer, H. Sobotta, V. Riede // Phys. stat. sol. (b) 150. 1988. P. 165–176
11. Stordeur M. Investigation of valence band structure of thermoelectric $Bi_2Te_3Sb_2Te_3$ single crystals / M. Stordeur, M. Stolzer, H. Sobotta, V. Riede // Phys. stat. Sol. (b) 150. 1988. P. 260.
12. Wolff P. A. Plasma-wave instability in narrow-gap semiconductors // Physical review letters. 1970. V. 24. №6. P. 266–269.

Статья поступила в редакцию 15.04.2014