На правах рукописи

Калашников Алексей Андреевич

Особенности спектров плазменного отражения монокристаллов твердых растворов Bi₂Te₃-Sb₂Te₃ в инфракрасной области спектра

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

> Чита 2013

Работа выполнена в лаборатории термоэлектрического материаловедения кафедры Физики, теории и методики обучения физике федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Забайкальский государственный гуманитарнопедагогический университет им. Н. Г. Чернышевского»

Научный руководитель: Степанов Николай Петрович, доктор физикоматематических наук, профессор ФГБОУ ВПО «Забайкальский государственный гуманитарнопедагогический университет им. Н. Г. Чернышевского

Официальные оппоненты: Немов Сергей Александрович, доктор физикоматематических наук, профессор ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет»;

> Дресвянский Владимир Петрович, кандидат физико-математических наук, доцент, старший научный сотрудник Иркутского филиала ФГБУН «Институт лазерной физики Сибирского отделения Российской академии наук»

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО «Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена»

Защита состоится 21 февраля 2013 г. в 16-00 на заседании диссертационного совета Д 212.074.04 при ФГБОУ ВПО «Иркутский государственный университет» по адресу: 664003, Иркутск, бульвар Гагарина, 20.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБОУ ВПО «Иркутский государственный университет».

Автореферат разослан «18» января 2013 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д 212.074.04 канд. физ.-мат. наук, доцент

Ala

Б.В.Мангазеев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Исследование монокристаллов твердых растворов системы Bi₂Te₃-Sb₂Te₃ в спектральной области, характерной для края фундаментального поглощения, обусловлено необходимостью изучения закономерностей сближения энергий различных элементарных возбуждений электронной системы полупроводникового кристалла, что является одной из актуальных задач физики конденсированного состояния. Поскольку исследуемые материалы занимают промежуточное положение между полупроводниками и полуметаллами, диапазон наблюдения сближения энергий плазменных колебаний и межзонных переходов находится в спектральной области 200..4000 см⁻¹, что позволяет использовать высококачественную технику Фурье-спектроскопии. Современные Фурье-спектрометры позволяют получать детальные представления о механизмах взаимодействия падающего электромагнитного излучения и электронной системы кристалла в средней ИК области, что крайне затруднительно в спектральной области, выходящей за границы указанного диапазона. Таким образом, стандартная техника Фурье-спектроскопии и высокий уровень сигнала позволяют резко повысить качество получаемых результатов, что, в свою очередь, способствует более детальному описанию спектральных зависимостей коэффициента отражения.

Актуальным является исследование закономерностей изменения оптических свойств кристаллов твердых растворов системы Bi₂Te₃-Sb₂Te₃ в зависимости от состава и температуры. Это позволит с одной стороны объяснить особенности, наблюдающиеся в спектрах пламенного отражения, а с другой – причину резкого увеличения ширины оптической запрещенной зоны, наблюдавшегося в более ранних работах.

Особенно актуальным является исследование зонной структуры и ее перестройки в зависимости от содержания Sb₂Te₃ в твердом растворе Bi₂Te₃-Sb₂Te₃, поскольку исследуемые материалы являются эффективными термоэлектриками. Исследование их оптических свойств в области частот, характерных для края фундаментального поглощения, учитывающее существенное влияние плазмы свободных носителей заряда на процессы поглощения и экранировки электромагнитного излучения, а также наблюдающиеся межзонные переходы, дают возможность проследить за изменением края фундаментального поглощения и перестройкой зонной структуры.

Необходимо подчеркнуть, что исследуемые соединения являются наиболее эффективным материалом для создания *p*-ветвей термоэлектрических элементов, поскольку именно в них наблюдается максимальное сближение элементарных одночастичных и коллективных возбуждений электронной системы.

Предметом исследования являются закономерности поведения основных оптических параметров в зависимости от температуры и состава полупроводниковых кристаллов твердых растворов системы Bi₂Te₃-Sb₂Te₃.

Объектом исследования являются монокристаллы твердых растворов системы Bi₂Te₃-Sb₂Te₃, выращенные методом Чохральского.

Цель работы. Цель настоящего диссертационного исследования состоит в экспериментальном исследовании спектров коэффициента отражения кристаллов твердых растворов Bi₂Te₃-Sb₂Te₃ в области плазменных эффектов; в определении значения основных оптических параметров и их изменения в зависимости от температуры и состава твердого раствора Bi₂Te₃-Sb₂Te₃; в установлении закономерностей сближения энергий элементарных возбуждений в электронном и плазмонном спектрах; в определении параметров анизотропии оптических свойств; в установлении закономерностей изменения характера электронной системы от состава и температуры.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1) подготовить образцы для исследования спектров отражения от плоскости, перпендикулярной плоскости скола;

2) измерить коэффициент отражения поляризованного инфракрасного излучения на спектрофотометре IFS BRUKER и спектрофотометре SHIMADZU FTIR-8400S;

3) выявить закономерности изменения спектров коэффициента отражения кристаллов твердых растворов системы Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 в зависимости от состава и температуры;

4) определить параметры электронной системы исследованных кристаллов Bi₂Te₃-Sb₂Te₃ в результате расчета спектров оптических функций при помощи соотношений Крамерса-Кронига и последующего моделирования экспериментальных спектров отражения;

5) установить химический состав кристаллов, в которых наблюдается сближение энергий плазменных колебаний и межзонных переходов. Провести анализ условий, обеспечивающих такое сближение;

6) исследовать поведение оптических функций анизотропных кристаллов в условиях интенсивного электрон-плазмонного взаимодействия;

7) исследовать температурную зависимость плазменных колебаний свободных носителей заряда в указанных полупроводниковых соединениях.

Методы исследования:

1. Экспериментальное исследование спектральных зависимостей коэффициента отражения в зависимости от ориентации вектора напряженности магнитного поля (\overline{H}) относительно тригональной оси (C₃), температуры и состава твердого раствора.

2. Анализ полученных результатов при помощи соотношений Крамерса-Кронига с целью получения спектральных зависимостей основных оптических параметров, а также анализ влияния их поведения на электронный спектр свободных носителей заряда.

3. Моделирование поведения действительной и мнимой частей комплексной функции диэлектрической проницаемости в рамках модели Друде-Лоренца, учитывающей вклад свободных носителей заряда, а также в рамках аддитивной модели, учитывающей в адиабатическом приближении вклад свободных носителей заряда и межзонных переходов. **Научная новизна результатов исследования**. Новыми, впервые полученными в ходе выполнения диссертационного исследования, являются следующие результаты:

1) впервые выполнены исследования плазменного отражения кристаллов, содержащих от 0 до 100 % Sb_2Te_3 в твердом растворе Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 , выращенных методом Чохральского;

2) впервые выполнен расчет спектральных зависимостей коэффициента отражения кристаллов твердых растворов системы $Bi_2Te_3-Sb_2Te_3$ при помощи соотношений Крамерса-Кронига. Получены значения основных оптических параметров. Произведен расчет спектральных зависимостей действительной ε_1 и ε_2 мнимой частей комплексной функции диэлектрической проницаемости, функции энергетических потерь –Im ε^{-1} , а также коэффициента поглощения α ;

3) проведено моделирование спектров коэффициента отражения кристаллов твердых растворов системы Bi₂Te₃-Sb₂Te₃ в рамках модели Друде, а также в рамках аддитивной модели, учитывающей в адиабатическом приближении вклад свободных носителей заряда и межзонных переходов;

4) определена температурная зависимость плазменной частоты в диапазоне 80...300 К в твердых растворах системы Bi₂Te₃-Sb₂Te₃;

5) установлена корреляция между температурным изменением плазменной частоты и аномальным поведением коэффициента Холла в составах, содержащих 25...50 % Sb₂Te₃ в твердом растворе Bi₂Te₃-Sb₂Te₃;

6) впервые получены значения энергий межзонных переходов и их зависимость от состава для кристаллов, содержащих более 50 % Sb_2Te_3 в твердом растворе Bi_2Te_3 -Sb₂Te₃.

Достоверность и обоснованность результатов и выводов обеспечивается применением многократно проверенной при исследовании оптических свойств полупроводников и металлов методикой проведения эксперимента, основанной на исследовании спектров отражения при малых углах падения излучения на образец; использованием высококачественных кристаллов Bi₂Te₃-Sb₂Te₃; использованием техники фурье-спектроскопии. Достоверность наблюдения сближения энергий указанных элементарных возбуждений электронной системы обеспечивается комплексностью выполненной работы, обусловленной исследованием оптических и электрических свойств, а также результатами моделирования оптических функций.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Увеличение резонансных частот плазменных колебаний, наблюдающееся в кристаллах твердых растворов Bi₂Te₃-Sb₂Te₃ при уменьшении температуры от 290 до 80 К, коррелирующее с аномальным поведением температурной зависимости коэффициента Холла, обусловлено сложным строением валентной зоны.

2. В спектрах коэффициента отражения инфракрасного излучения кристаллов твердых растворов Bi₂Te₃-Sb₂Te₃, содержащих до 80 % Sb₂Te₃, наблюдаются особенности в диапазоне, соответствующем ширине запрещенной зоны, характер которых указывает на наличие, наряду с плазменными колебаниями свободных носителей заряда, дополнительного механизма взаимодействия излучения с кристаллом.

3. Особенности в поведении коэффициента отражения, а соответственно, и в поведении действительной и мнимой частей комплексной функции диэлектрической проницаемости, а также функции энергетических потерь, достигающие наибольшей интенсивности при совпадении энергий плазменных колебаний $E_p=\hbar\omega_p$ и оптической ширины запрещенной зоны $E_{g.opt}$, в совокупности с результатами моделирования диэлектрической функции, учитывающего в адиабатическом приближении вклад внутризонных и межзонных переходов, свидетельствует о том, что дополнительный механизм взаимодействия излучения с кристаллом обусловлен межзонными переходами.

4. При увеличении процентного содержания Sb_2Te_3 в кристаллах твердых растворов Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 наблюдается сближение энергий возбуждений электронной подсистемы, обусловленное увеличением резонансной частоты плазменных колебаний и уменьшением частоты максимума интенсивности межзонных переходов.

Теоретическая значимость. Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы, обусловливающие теоретическую значимость проведенных исследований.

1. В кристаллах твердых растворов системы Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 в диапазоне 400..4000 см⁻¹ наблюдаются возбуждения свободных носителей заряда, а также межзонные переходы.

2. В исследуемых кристаллах увеличение содержания Sb_2Te_3 в твердом растворе системы Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 приводит к сближению энергий плазменных колебаний свободных носителей заряда и энергий межзонных переходов.

3. Исследование межзонных переходов в условиях максимального сближения их энергии с энергией плазменных колебаний позволит получить информацию о параметрах зонной структуры.

4. Наблюдающаяся анизотропия плазменных колебаний позволяет определить анизотропию эффективных масс свободных носителей заряда, которая согласуется с представлениями о шестиэллипсоидальной зонной структуре в модели Драббла-Вольфа.

5. Скорость изменения ширины запрещенной зоны в зависимости от температуры может быть определена при помощи соотношения Мосса.

Практическая значимость. Совокупность данных, полученных в результате данного диссертационного исследования, может быть использована для оптимизации термоэлектрических устройств и приборов на основе кристаллов твердых растворов Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 . Интерпретация представлений о зонной структуре может быть положена в основу разработки перспективных технологий получения материалов с заданными свойствами для определенных целей. Исследование корреляции между $\omega_p(T)$ и R(T) позволяет сделать выводы о сложности структуры валентной зоны. В результате исследования оптических свойств указанных полупроводниковых соединений определена динамика изменения соотношения концентрации свободных носителей заряда и их эффективных масс p/m_* .

Апробация работы. Основные научные результаты докладывались на следующих конференциях и семинарах: Международной научной конференции «Актуальные проблемы физики твердого тела» (Минск, ФТТ-2007 г.), XI Межгосударственном семинаре «Термоэлектрики и их применения» (Санкт-Петербург, 2008 г.), Всероссийской научно-практической конференции «Физические явления в конденсированном состоянии вещества» (Чита, 2009 г.), Всероссийской научно-практической конференции «Неравновесные процессы в природе» (Елец, 2010 г.), XII Межгосударственном семинаре «Термоэлектрики и их применения» (Санкт-Петербург, 2010г), IV Международной научнопрактической конференции «Инновационные технологии в технике и образовании» (Чита, 2011 г.), а также на научных семинарах лаборатории «Термоэлек-«ФТиМОФ» трического Материаловедения» кафедры ЗабГГПУ ИМ. Н. Г. Чернышевского.

Публикации: по теме диссертации опубликовано 17 работ, из них 4 – в журналах из списка ВАК.

Структура и объем диссертации: диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Работа содержит 124 страницы сквозной нумерации, 55 рисунков, 6 таблиц. Список литературы включает 156 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении сформулированы актуальность, основные цели и задачи работы, научная новизна и защищаемые положения, научная и практическая значимость работы.

В первой главе, имеющей обзорный характер, приведены литературные данные по исследованию зонной структуры в кристаллах твердых растворов системы Bi₂Te₃-Sb₂Te₃. Представлено строение кристаллической решетки исследуемых соединений, а также параметры, определяющие строение зонной структуры. Приведены зависимости основных кинетических коэффициентов от состава твердого раствора и температуры. В заключении главы приведены основные вопросы, которые определили цели и задачи диссертационного исследования.

Во второй главе описаны механизмы взаимодействия электронной и ионной систем с электромагнитным излучением. Рассматривается зависимость энергий в электронном, плазмонном и фононном спектрах от количества легирующей примеси и температуры кристаллов твердых растворов системы Bi₂Te₃-Sb₂Te₃.

Комплексные исследования фононных спектров кристаллов твердых растворов Bi₂Te₃-Sb₂Te₃ проводились в работе [1]. Анализ предоставленных авторами данных позволяет утверждать, что взаимодействие падающего электромагнитного излучения с кристаллической решеткой происходит в диапазоне энергий, соответствующих значению волнового числа 50...200 см⁻¹. Так как с ростом содержания теллурида сурьмы в твердом растворе Bi₂Te₃-Sb₂Te₃ плазменный край смещается в высокочастотную область спектра, то о влиянии фононов на поведение свободных носителей заряда можно говорить лишь для составов с малым содержанием теллурида сурьмы. Изучение края собственного поглощения в теллуриде висмута и твердых растворах на его основе проводились в ряде работ [2, 3, 4]. Авторами было показано, что с ростом содержания Sb₂Te₃ в твердом растворе Bi₂Te₃-Sb₂Te₃ происходит смещение края фундаментального поглощения в высокочастотную область спектра. Исследование края фундаментального поглощения при помощи анализа спектральных зависимостей коэффициента отражения проводились в работе [5]. Авторы исследовали межзонное отражение в высокочастотной области спектра для составов (Bi_{1-x}Sb_x)₂Te₃ с x > 0.5 и его анизотропию. На рис. 1 изображены спектральные зависимости коэффициента отражения в диапазоне энергий, соответствующих ширине запрещенной зоны для поляризаций E_C₃ (а) и E||C₃ (б).



Рис. 1. Зависимость коэффициента отражения R от волнового числа v твердого раствора $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ в поляризации $E \perp C_3$ (а) и $E \parallel C_3$ (б). (1) x=0.5, (2) 0.7, (3) 0.75, (4) 0.8.[5]

Исследование поведения плазмы свободных носителей заряда в зависимости от состава твердых растворов Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 , выращенных методом Бриджмена, проводилось в работе [6]. Спектральные зависимости коэффициента отражения в диапазоне 200..2000 см⁻¹ представлены на рис. 2.



Рис. 2. Зависимость коэффициента отражения R от волнового числа v твердого раствора $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ в поляризации $E \perp C_3$ (а) и $E \parallel C_3$ (б). (1) x=0, (2) 0.1, (3) 0.2, (4) 0.3, (5) 0.4, (6) 0.5. (7) 0.6. (8) 0.7. (9) 0.85. (10) 0.9. (11) 1.[6]





На основе анализа данных экспериментальных и теоретических исследований выделены недостаточно изученные вопросы, конкретизирована цель и задачи исследования.

Третья глава посвящена методике и технике эксперимента. Исследовались монокристаллы твердых растворов системы Bi_2Te_3 -Sb₂Te₃, содержащие 0, 10, 25, 40, 50, 60, 65, 70, 75, 80, 90, 99,5 и 100 мол.% Sb₂Te₃. Химический состав выращенных монокристаллов определялся атомно-адсорбционной методом спектрометрии. предотвращения Для дефектообразования использовался электроискровой метод вырезания образцов из слитков. Нарушенный при резке слой толщиной около 100 МКМ удалялся обработкой в травителе состава: 6 частей HNO₃ + 6 частей CH₃COOH + 1 H_2O . Образцы часть для получения отражения неполяризованного спектров излучения в инфракрасном диапазоне длин волн имели массу 8...12 грамм.

Измерение спектров отражения от плоскостей, содержащих ось С₃, с применением поляризованного излучения обеспечивает выполнение условий $k \perp C_3$, $E \perp C_3$ и Е С₃, позволяющих определить анизотропию коэффициента отражения (R_{\perp} и R_{\parallel}), диэлектрической проницаемости (ε_{\perp} и ε_{\parallel}), плазменной частоты ($\omega_{p\perp}$ и $\omega_{p\parallel}$) и оптической эффективной массы (m_{1ont} и m_{3ont}). Спектры отражения неполяризованного излучения регистрировались на Фурьеспектрометрах PERKIN ELMER 1720Х и FTIR-8400S фирмы Shimadzu в диапазоне 400..4000 см⁻¹ с разрешением 1 см⁻¹ при комнатной температуре T = 300 К.

П-291 К, ЕЦС3 Описана методика и техника проведения оптического эксперимента. Описана методика получения значений основных оптических параметров.

В четвертой главе приведены результаты исследования спектральных зависимостей коэффициента отражения поляризованного инфракрасного излу-

чения от кристаллов $(Bi_{x-1}Sb_x)_2(Te)_3$ с x = 0, 0.1, 0.25, 0.4, 0.5, 0.6, 0.65, 0.7, 0.8, 0.9, 1, некоторые из которых приведены на рис. 3.

Как видно из рис. 3, в спектрах наблюдается минимум отражения, положение и глубина которого зависят от процентного содержания Sb₂Te₃ в твердом растворе Bi₂Te₃-Sb₂Te₃. Наблюдающийся минимум коэффициента отражения обусловлен плазменным резонансом свободных носителей заряда. Минимум отражения, спектральное положение которого ω_{min} , в первом приближении совпадает с резонансной частотой плазменных колебаний свободных носителей заряда ω_p , при увеличении содержания Sb₂Te₃ в твердом растворе смещается в высокочастотную область. В соответствии с выражением (1) это можно связать с увеличением концентрации свободных носителей заряда – дырок *p*, обладающих эффективной массой *m*^{*}, зарядом *e* и находящихся в среде, характеризующейся высокочастотной диэлектрической проницаемостью ε_{∞} :

$$\left(\omega_{p}\right)^{2} = \frac{e^{2}}{\varepsilon_{\infty}\varepsilon_{0}}\frac{p}{m^{*}}.$$
(1)

С целью исследования анизотропии плазменного отражения монокристаллов твердых растворов Bi_2Te_3 -Sb₂Te₃ были получены спектральные зависимости коэффициента отражения в геометрии $k \perp C_3$, $\overline{E} \perp C_3$ и $\overline{E} \parallel C_3$, представленные на рис. 4.





Анизотропия плазменного отражения связана с анизотропией эффективных масс носителей заряда и диэлектрической проницаемости. Как следует из эксперимента, величина анизотропии меняется незначительно при увеличении процентного содержания Sb₂Te₃.

Из рисунка видно, что для исследованных кристаллов $\omega_{p\perp \min} > \omega_{p\parallel\min}$. Для выделения вклада в анизотропию от m^* целесообразно рассмотреть отношение

$$A_{m \exp} = \frac{\left(\omega_{\rho\perp}\right)^2 \varepsilon_{\infty\perp}}{\left(\omega_{\rho\parallel}\right)^2 \varepsilon_{\infty\parallel}}.$$
(2)

Учитывая анизотропию высокочастотной диэлектрической проницаемости, которая в исследованных кристаллах $\frac{\varepsilon_{\infty\perp}}{\varepsilon_{\infty\parallel}} \approx 1.6$, а также то, что при температуре 293 К $(\omega_{p\perp})^2/(\omega_{p\parallel})^2 \approx 1.8$, получим $A_{mexp} = \frac{m_{\parallel}^*}{m_{\perp}^*} \approx 2.9$, и таким образом $m_{\perp}^* < m_{\parallel}^*$, что качественно и количественно согласуется с предложенным Драбблом и Вольфом вариантом зонной структуры, содержащей 6 эллипсоидов.

Для шестиэллипсоидальной модели Драббла-Вольфа эффективная масса восприимчивости для измерений вдоль оси С₃ m_{\parallel}^* и перпендикулярно ей m_{\perp}^* определяется следующим образом:

$$\frac{1}{m_{\parallel}^*} = \frac{\alpha_{33}}{m_0}, \ \frac{1}{m_{\perp}^*} = \frac{1}{2m_0} (\alpha_{11} + \alpha_{22}), \tag{3}$$

где $\alpha_{11} = c^2 \alpha_1 + s^2 \alpha_3$; $\alpha_{22} = \alpha_2$; $\alpha_{33} = s^2 \alpha_1 + c^2 \alpha_3$, c = cos(v), s = sin(v), a v -угол наклона эллипсоида, центрированного на плоскости отражения *xz*, к оси кристалла *y*. Ось *C*₃ направлена вдоль *z*. В p-Bi₂Te₃ угол $v \approx 24^0$. Подстановка компонент тензора эффективных масс для p-Bi₂Te₃ 1/ $\alpha_1 = m_0/m_1 = 0.43$; $1/\alpha_2 = m_0/m_2 = 0.048$; $1/\alpha_3 = m_0/m_3 = 0.19$ в выражение позволяет получить $m_{\perp}^* = 0.09m_0$, $m_{\parallel}^* = 0.22m_0$, откуда $A_{m_{\perp}teor} = \frac{m_{\parallel}^*}{m_{\perp}^*} \approx 2.4$, т. е. $m_{\perp}^* < m_{\parallel}^*$, что согласуется с результатами

исследования анизотропии плазменного отражения. Таким образом, использование параметров валентной зоны теллурида висмута дает возможность на качественном уровне объяснить наблюдающуюся анизотропию плазменного от-

ражения. Отметим, что значение
$$A_{m_teor} = \frac{m_{\parallel}}{m_{\perp}} \approx 2.4$$
 отличается от $A_{m_exp} = \frac{m_{\parallel}}{m_{\perp}} \approx 2.9$, полученного из результатов исследования плазменного от-

ражения. Это обстоятельство указывает на возможное влияние другой группы носителей заряда, также находящихся в валентной зоне.

На рис. 5 приведена динамика изменения спектров плазменного отражения, полученных от скола образца $Bi_{1,5}Sb_{0,5}Te_3$ в геометрии $E\perp C_3$ в зависимости от температуры. Наблюдается смещение плазменного минимума в низкочастотную область спектра при увеличении температуры. Подобное поведение плазменных колебаний в зависимости от температуры характерно для всех составов твердого раствора Bi_2Te_3 -Sb₂Te₃. Требуется анализ, учитывающий температурное изменение поляризационного фона кристалла ε_{∞} , концентрации дырок *p* и эффективных масс носителей заряда m^* . Обращает на себя внимание и динамика изменения величины коэффициента отражения в высокочастотной области спектра R_{∞} . Как видно из рис. 5, R_{∞} монотонно увеличивается с ростом температуры, что свидетельствует и об увеличении ε_{∞} , так как при изменении частоты $\omega \rightarrow \infty$, $R \rightarrow ((\varepsilon_{\infty})^{1/2} - 1)/(((\varepsilon_{\infty})^{1/2} + 1))^2$.



Рис. 5. Спектры отражения образца $Bi_{1,5}Sb_{0,5}Te_3$ в зависимости от температуры. Е $\perp C_3$

Моделирование спектров отражения, представленных на рис. 5, в рамках классической электронной теории позволяет получить значения ω_p , ε_{∞} и оптических времен релаксации τ_{opt} , приведенные в табл. 1, из которой видна динамика изменения перечисленных параметров. Учитывая изменение значений ω_p и ε_{∞} с ростом температуры 80..300 К, в соответствии с выражением (1), получим, что соотношение p/m^* уменьшается в 1.5 раза.

Таблица 1

Значения оптических параметров кристаллов для твердых растворов Bi₂Te₃-Sb₂Te₃

Т, К	$\omega_{p} \perp \times 10^{13}, c^{-1}$	$\perp_{\infty} 3$	$\tau_{opt} \times 10^{-13}, c$	$p/m^* \times 10^{56} (M^{3*} \kappa \Gamma)^{-1}$
80	8,20	54	0,78	1,25
150	7,52	60	0,58	1,17
200	6,91	62	0,40	1,02
300	6,21	64	0,30	0,85

Ситуация с изменением плазменных частот оказывается аналогична той, что наблюдается с температурным изменением коэффициента Холла, который увеличивается в р типе Bi₂Te₃ в диапазоне температур 50..250 К, а в р типе Sb₂Te₃ в диапазоне температур 130..600 К. Аномальный рост коэффициента Холла с увеличением температуры на сегодняшний день наиболее правдоподобно объясняется наличием в валентной зоне второй подзоны тяжелых дырок. Таким образом, существует корреляция между температурными зависимостями плазменных частот и гальваномагнитных коэффициентов.

В ходе оптического эксперимента в высокочастотной по отношению к плазменному краю области спектра были обнаружены особенности, отчетливо наблюдающиеся в составах, содержащих от 50 до 80 % Sb₂Te₃ в твердом растворе Bi₂Te₃-Sb₂Te₃. На рис. 6 представлены экспериментальные спектры, а также спектры, полученные в рамках модели Друде. Так, на кривых 1, 2 рис. 6(б), в высокочастотном по отношению к плазменному краю диапазоне спектра, появляется размытый максимум отражения, который практически сливается с плазменным минимумом в кристалле, содержащем 80 % теллурида сурьмы (кривая 1 рис. 6(в)). Особенности, наблюдающиеся в спектрах отражения, можно связать с наличием в диапазоне 1200..2500 см⁻¹ дополнительного, по отношению к плазменному, механизма взаимодействия



Рис. 6. Спектры коэффициента отражения *R* кристаллов твердых растворов Bi₂Te₃-Sb₂Te₃, полученные в неполяризованном излучении при *T*=291 K, E⊥C₃

падающего электромагнитного излучения и кристалла. Энергетический диапазон проявления особенностей в отражения соответствует спектрах ширине запрещенной зоны в кристаллах Bi₂Te₃-Sb₂Te₃, а следовательно, не исключено влияние межзонных переходов. Интересно отметить, что максимальная интенсивность проявления особенностей в спектрах отражения наблюдается в составах, содержащих 80 % Sb₂Te₃ в твердом растворе Bi₂Te₃-Sb₂Te₃, в которых, по данным работы, был обнаружен скачок ширины оптической запрещенной зоны $E_{g \text{ opt.}}$

В кристаллах, содержащих более 80 % Sb₂Te₃, особенности исчезают, и спектры приобретают вид, характерный для поведения плазмы свободных носителей заряда, описываемого в рамках классической модели.

С целью получения более детальной информации о наблюдаемых отклонениях спектры отражения анализировались при помощи соотношений Крамерса-Кронига:

$$\theta(\omega_0) = -\frac{2\omega_0}{\pi} \int_0^\infty \frac{\ln R^{0.5}(\omega) d\omega}{\omega^2 - \omega_0^2}, \quad (4)$$

позволяющих рассчитать частотную зависимость фазового угла отраженного излучения $\theta(\omega)$, а затем восстановить спектральные зависимости комплекса оптических функций, таких как действительная ε_1 и мнимая ε_2 части функции диэлектрической проницаемости, функции энергетических потерь – $\text{Im }\varepsilon^{-1} = \varepsilon_2 (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{-1}$, характеризующей скорость

производства энтропии в системе, а также коэффициента поглощения *α*. Полученные значения высокочастотной диэлектрической проницаемости, оптического времени релаксации и плазменной частоты использовались для расчета спектров, исходя из модели, учитывающей вклад свободных носителей заряда.

На рис. 7 и 8 представлены спектральные зависимости действительной и мнимой частей комплексной функции диэлектрической проницаемости, а также функции энергетических потерь.

Функция энергетических потерь представляет особый интерес для исследования оптических свойств вещества в области плазменных эффектов, поскольку большая часть экспериментальной информации о явлении плазменного резонанса носителей заряда в металлах и полупроводниках получена из экспериментов по характеристическим потерям энергии, в ходе которых непосредственно определяется зависимость - Im ε^{-1} . В высокочастотной по отношению к области плазменных колебаний части спектра наблюдается отклонение экспериментальных кривых от кривых, полученных при учете взаимодействия падающего электромагнитного излучения с плазмой свободных носителей заряда.



Рис. 7. Спектры действительной ε_1 и мнимой ε_2 частей функции диэлектрической проницаемости, рассчитанные по соотношениям Крамерса-Кронига из экспериментальных спектров отражения. Пунктир – расчет по классической модели. Содержание Sb₂Te₃, мол%: 50

Из рис. 8 видно, что кроме основного, соответствующего плазменным колебаниям пика на кривой – $\text{Im}\varepsilon^{-1}$, в кристаллах, содержащих менее 100 % Sb₂Te₃ в составе твердого раствора Bi₂Te₃-Sb₂Te₃, появляется дополнительный пик меньшей интенсивности, описывающий потери энергии излучения вследствие какого-либо иного механизма взаимодействия излучения с кристаллом. Пунктирными линиями изображен расчет в рамках модели, учитывающей вклад исключительно свободных носителей заряда.





Диэлектрическая функция узкощелевых полупроводников может быть рассчитана с учетом аддитивного вклада в $\varepsilon(\omega)$ от свободных носителей $\varepsilon_{f.c.}(\omega)$, межзонных переходов $\varepsilon_{v.c.}(\omega)$ и колебаний решетки $\varepsilon_{ph}(\omega)$. Было показано, что в том случае, если частоты элементарных возбуждений электронной и ионной подсистем кристалла удалены друг от друга не менее чем на 20–30 см⁻¹, диэлектрическая функция может быть рассчитана в соответствии с выражением

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \varepsilon_{\text{f.c.}}(\omega) + \varepsilon_{\text{v.c.}}(\omega) + \varepsilon_{\text{ph}}(\omega), \qquad (5)$$

которое, в адиабатическом приближении, учитывает влияние основных поляризационных механизмов, возможных в узкозонных полупроводниках в инфракрасной области спектра.

Поскольку исследованный спектральный диапазон удален от частот оптических фононов, которые в кристаллах Bi₂Te₃-Sb₂Te₃ располагаются на частотах до 100 см⁻¹, для расчета диэлектрической функции использовалось выражение

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \varepsilon_{\text{f.c.}}(\omega) + \varepsilon_{\text{v.c.}}(\omega). \tag{6}$$

Вклад в диэлектрическую функцию свободных носителей заряда $\varepsilon_{f.c.}(\omega)$ описывается выражением

$$\varepsilon_{1}(\omega)_{f.c.} = \varepsilon_{\infty} \left(1 - \frac{\omega_{p}^{2}}{\omega^{2} - \tau_{opt}^{-2}} \right); \qquad \varepsilon_{2}(\omega)_{f.c.} = \varepsilon_{\infty} \frac{\omega_{p}^{2}}{\omega^{3} \tau_{opt}} \quad . \tag{7}$$

Поведение частотной зависимости $\varepsilon_{v.c.}(\omega)$ для межзонных переходов, полученное в результате рассмотрения диэлектрической функции в приближении случайных фаз RPA, описывается выражением

$$\varepsilon_{\nu.c.}(\omega) = \frac{\sqrt{2}e^2 (m_c^* m_0)^{\frac{1}{2}}}{\pi \eta (1+P)} \int G(E) F(E,\omega) dE, \qquad (8)$$

15

где
$$G(E) = f(-PE) - f(E),$$

 $F(E,\omega) = \frac{E^{-\frac{1}{2}}}{E - \eta(\omega + i\gamma)/(1+P)} + \frac{E^{-\frac{1}{2}}}{E + \eta(\omega + i\gamma)/(1+P)}$

и $f(E) - функция распределения Ферми-Дирака, <math>f(E) = [1 + \exp(\frac{E - E_F}{kT})]^{-1}$. Здесь $\gamma -$ параметр, описывающий затухание перехода; $p = m_c^*/m_v^*$; $m_c^*, m_v^* - эффектив-$ ные массы плотности состояний в валентной зоне и зоне проводимости. Результаты расчета ε_I и ε_2 в рамках аддитивной модели представлены на рис. 9 сплошными тонкими линиями. Из рисунка видно, что экспериментальные спектры описываются в рамках аддитивной модели (6) гораздо лучше, чем в рамках модели Друде (7). Это дает возможность утверждать, что наблюдаемые в спектрах отражения особенности обусловлены межзонными переходами. В тоже время, для образца, содержащего 100 % Sb₂Te₃, наблюдается хорошее соответствие классической модели всех оптических функций.



Рис. 9. Спектры действительной ε_1 и мнимой ε_2 частей функции диэлектрической проницаемости. Содержание Sb₂Te₃, мол%: 1-50, 2-100

Расчет ε_1 и ε_2 , основанный на условии наилучшего описания экспериментальных спектров, позволил определить ряд параметров, характеризующих плазменные колебания свободных носителей заряда и межзонного перехода, которые приведены в табл. 2.

Таблица 2

Номер образца	Кристалл	Содержание Sb ₂ Te ₃ , мол%	$10^{13} c^{-1}$	⊥∞3	τ_{opt} , 10^{-14} c	р, 10 ¹⁹ см ⁻³	E _{g opt} , meV
1	Bi ₂ Te ₃	0	3,3	45	2,5	1,3	
2	$Bi_{1.8}Sb_{0.2}Te_3$	10	4,7	41	2,5	0,8	
3	$Bi_{1.8}Sb_{0.2}Te_3$	10	3,5	52	3,1	0,9	
4	$Bi_{1.2}Sb_{0.8}Te_3$	40	8,3	57	2,6	1,8	
5	BiSbTe ₃	50	7,8	78	2,2	1,6	250
6	$Bi_{0.8}Sb_{1.2}Te_3$	60	10,4	81	2,4	2,3	250
7	Bi _{0.7} Sb _{1.3} Te ₃	65	12,6	85	2,3	3,3	
8	$Bi_{0.6}Sb_{1.4}Te_3$	70	12,9	80	1,7	4,2	220
9	$Bi_{0.6}Sb_{1.4}Te_3$	70	13,0	81	1,8		
10	Bi _{0.4} Sb _{1.6} Te ₃	80	14,2	89	1,54	4,8	200
11	$Bi_{0.2}Sb_{1.8}Te_3$	90	14,1	83	1,63	5,1	
12	$Bi_{0.01}Sb_{1.99}Te_3$	99,5	19,4	62	1,96		
13	$Bi_{0.01}Sb_{1.99}Te_3$	99,5	19,4	69	2.06		
14	Sb ₂ Te ₃	100	17,9	55	2,15	8	
15	Sb ₂ Te ₃	100	17,5	57	2,93	8	

Значения основных оптических параметров кристаллов для твердых растворов Bi₂Te₃-Sb₂Te₃

Таким образом, в кристаллах твердых растворов Bi₂Te₃-Sb₂Te₃, которые являются материалом для создания высокоэффективных термоэлектрических преобразователей энергии, наблюдается сближение характерных энергий возбуждений электронной системы, что может оказать существенное влияние на оптические и физические свойства указанных полупроводниковых соединений.

В заключении перечислены основные результаты работы.

Основное содержание и результаты диссертации отражены в следующих публикациях:

1. Степанов Н. П., Калашников А. А. Особенности спектров отражения монокристаллов твердых растворов Bi₂Te₃-Sb₂Te₃ в области плазменных эффектов. ФТП, 2010. Т. 44. В. 9. С. 1165-1169.

(Features in reflection spectra of Bi₂Te₃-Sb₂Te₃ solid solution single crystals in the region of plasma effects. Semiconductors. Vol. 44. № 9. 2010. S. 1129-1133).

2. Степанов Н. П., Калашников А. А., Улашкевич Ю. В. Оптические функции кристаллов твердых растворов Bi₂Te₃-Sb₂Te₃ в области возбуждения плазмонов и межзонных переходов. Оптика и спектроскопия, 2010. Т. 109. № 6. С. 1138-1143.

(Optical functions of Bi_2Te_3 -Sb₂Te₃ solid solutions in the range of plasmon excitiation and interband transitions. Optics and spectroscopy, Vol. 109. No 6. 2010. S. 893-898).

3. Степанов Н. П., Калашников А. А., Гильфанов А. К., Грабов В. М., Улашкевич Ю. В., Иванова Л. Д., Гранаткина Ю. В. Анизотропия плазменного отражения твердых растворов (Bi_{2-x} Sb_x) Te₃ (0<x<1) в диапазоне температур от 78 до 293 К. Оптика и спектроскопия, 2011. Т. 111. № 6. С. 955–961.

(Anisotropy of plasma reflection of solid solutions $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ (0<x<1) in the Temperature Range 78-293 K. Optics and spectroscopy, 2011, Vol. 111, N₂6, p.955-961).

4. Степанов Н. П., Калашников А.А., Гильфанов А.К. Исследование анизотропии плазменного резонанса в твердых растворах теллурида висмута и теллурида сурьмы в инфракрасной области спектра при температурах от 78 до 293 К // Ученые записки ЗабГГПУ, серия «Физика, математика, техника, технология». № 3(44). Чита: ЗабГГПУ, 2012. С. 32–38.

5. Степанов Н. П., Калашников А. А., Гильфанов А. К. Электронплазмонное взаимодействие в легированных кристаллах теллурида висмута. ФТТ-2007 Актуальные проблемы физики твердого тела // Международная научная конференция. Объединенный институт физики твердого тела и полупроводников. Белоруссия. Г. Минск. Т. 3. Издательский центр БГУ. 2007 г. Т. 3. С. 279–281.

6. Степанов Н. П., Калашников А. А., Гильфанов А. К., Никитин В. М. Оптические и магнитные свойства легированных кристаллов теллурида висмута. Наука и предпринимательство. Чита: ЗИП СибУПК, 2007. С. 199-204.

7. Степанов Н. П., Калашников А. А. Расчет оптических функций в рамках модели, учитывающей взаимодействие излучения с плазмой свободных носителей заряда // Моделирование. Системный анализ. Технологии: межвузовский сборник научных трудов. Чита: ЗабИЖТ, 2008.

8. Степанов Н. П., Калашников А. А. Оптическое поглощение в системе Bi₂Te₃-Sb₂Te₃ // Молодежь Забайкалья: мир человека и человек мира: материалы XIII Международной научно-практической конференции. Чита: ЗабГГПУ, 2009.

9. Степанов Н. П., Калашников А. А. Оптические свойства монокристаллов твердых растворов телурида висмута и теллурида сурьмы в инфракрасной области спектра. ВИНИТИ № 86-В2009, 2009. Чита: ЗабГГПУ. 42 с.

10. Калашников А. А. Электрон-плазмонное взаимодействие в кристаллах сплавов Bi₂Te₃-Sb₂Te₃ // Молодежь Забайкалья: перспектива развития края: материалы XII Международной научно-практической конференции. Чита: ЗабИЖТ, 2008.

11. Калашников А.А. Электрон-плазмонное взаимодействие в легированных кристаллах теллурида висмута // Ресурсосберегающие технологии на транспорте и в промышленности: сборник научных трудов. Чита: ЗабИЖТ, 2007

12. Степанов Н. П., Калашников А. А., Улашкевич Ю. В. Оптические свойства твердых растворов Bi₂Te₃-Sb₂Te₃ в области плазменных эффектов // Термоэлектрики и их применение: сборник статей. С-Пб.: Изд-во ФТИ (РАН), 2008. С. 103–108

13. Степанов Н. П., Калашников А. А. Оптические свойства монокристаллов Bi₂Te₃-Sb₂Te₃ // Физические явления в конденсированном состоянии вещества: сборник материалов Всероссийской научно-практической конференции. Чита: ЗабГГПУ, 2009.

14. Степанов Н. П., Калашников А. А. Оптические свойства теллурида висмута в области плазменных эффектов // Всероссийская научно-практическая конференция «Неравновесные процессы в природе». Елец: ЕГУ, 2010. С. 9–15.

15. Степанов Н. П., Калашников А. А. Диэлектрическая функция монокристаллов твердых растворов // Ученые записки ЗабГГПУ, серия «Физика, математика, техника, технология». № 2(31). Чита: ЗабГГПУ, 2010. С. 97–101.

16. Степанов Н. П., Калашников А. А., Грабов В. М., Улашкевич Ю. В. Анизотропия плазменного отражения твердых растворов (Bi_{2-x}Sb_x)Te₃ (0<x<1) в диапазоне температур 78..293 К // Инновационные технологии в технике и образовании: материалы IV Междунар. науч.-практ. конф. ЗабГГПУ. Чита, 2012.

17. Степанов Н. П., Калашников А. А., Наливкин В. Ю. Оптические и магнитные свойства кристаллов твердых растворов Bi₂Te₃-Sb₂Te₃ // Термоэлектрики и их применение: сборник статей. С-Пб.: Изд-во ФТИ (РАН), 2012. С. 94–99.

Список цитируемой литературы

1. Richter V., Kohler H., Becker C.R. A Raman and far-infrared investigation of phonons in the rhombohedral V₂–VI₃compounds Bi₂Te₃, Bi₂Se₃, Sb₂Te₃ and Bi₂(Te_{1-x}Se_x)₃ (0<x<1), (Bi_{1-y}Sb_y)₂Te₃ (0<y<1). Physica Status Solidi (b), 1977, v.84, p.619-627.

2. Austin I.G. Sheard A. Some optical properties of Bi₂Te₃-Bi₂Se₃ alloys. Journal of Electronics and Control. 1957, v.3, №2, p.236-237.

3. Greenaway D.L., Harbeke G. Band structure of bismuth telluride, bismuth selenide and their respective alloys. Journal of Physics and Chemistry of Solids. 1965. v.26. P.1585-1604.

4. Sehr R., Testardi L.R. The optical properties of p-type Bi₂Te₃-Sb₂Te₃ alloys between 2–15 microns. Journal Physics and Chemistry of Solids. 1962, №23. p.1219-1224.

5. Stordeur M., Langhammer H.T., Sobotta H., Riede V. Valence Band Structure of $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ Single Crystals. Physica Status Solidi (b), 1981, v.104. p.513-522.

6. Stordeur M., Stolzer M., Sobotta H., Riede V. Investigation of the valence band structure of thermoelectric $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ Physica Status Solidi (b), 1988, v.150. p.165-176.

7. Jun Zhou, Yuanyuan Wang, Jeff Sharp, and Ronggui Yang. Optimal thermoelectric figure of merit in Bi₂Te₃/Sb₂Te₃ quantum dot nanocomposites. Physical Review B, 2012, v.85. №11. 11 p.12-16

8. Jiang Jun, Li Ya-Li, Xu Gao-Jie et al. Effect of preparation methods on thermoelectric properties of p-type Bi[2]Te[3]-based materials. Acta physica sinica. 2008, v.56. №6. P.2858-2862

Калашников Алексей Андреевич ОСОБЕННОСТИ СПЕКТРОВ ПЛАЗМЕННОГО ОТРАЖЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ВІ₂ТЕ₃-SB₂TE₃ В ИНФРАКРАСНОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА

Подписано в печать 09.01.2013 г. № заказа 012. Печать офсетная. Бумага тип. № 2. Формат 60х84/16. Печ. 1,16 л. Тираж 120.

672040, г. Чита, ул. Магистральная, 11, ЗабИЖТ