

# Зонная структура и процессы в электронной системе кристаллов $(\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x)\text{Te}_3$ ( $0 < x < 2$ ) по данным оптических исследований в инфракрасном диапазоне

© Н.П. Степанов<sup>1,4</sup>, А.А. Калашников<sup>2</sup>, О.Н. Урюпин<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Забайкальский государственный университет, 672036 Чита, Россия

<sup>2</sup> Забайкальский институт железнодорожного транспорта, 672040 Чита, Россия

<sup>3</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>4</sup> Забайкальский институт предпринимательства, 672000 Чита, Россия

E-mail: np-stepanov@mail.ru

Поступила в Редакцию 9 марта 2021 г.

В окончательной редакции 15 марта 2021 г.

Принята к публикации 15 марта 2021 г.

Наблюдаемое в кристаллах  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x$  ( $0 < x < 2$ )  $p$ -типа уменьшение резонансной частоты плазменных колебаний свободных носителей заряда  $\omega_p$  при увеличении температуры лишь частично может быть объяснено увеличением поляризационного фона кристалла  $\epsilon_\infty$ . Анализ экспериментальных данных позволяет утверждать, что температурное изменение  $\omega_p$ , наблюдающееся в интервале от 80 до 300 К, обусловлено также и уменьшением отношения концентрации свободных носителей заряда к их эффективной массе  $p/m^*$ . Это можно объяснить увеличением эффективной массы носителей с ростом температуры, а также процессом перераспределения дырок между неэквивалентными экстремумами валентной зоны, существование которого подтверждается закономерностями температурного изменения ширины оптической запрещенной зоны, наблюдающимися в спектрах отражения инфракрасного излучения.

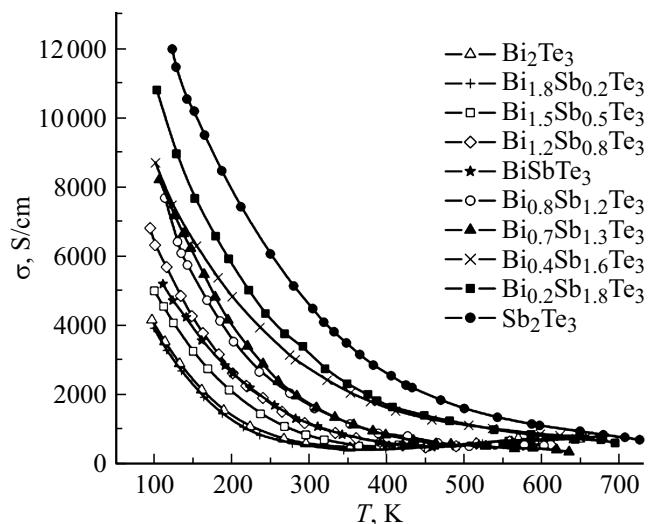
**Ключевые слова:** полупроводники, плазменный резонанс, концентрация, эффективная масса свободных носителей заряда, электропроводность, термическая и оптическая ширина запрещенной зоны.

DOI: 10.21883/FTP.2021.07.51023.9647

## 1. Введение

Благодаря тому что кристаллы твердых растворов  $(\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x)\text{Te}_3$  ( $0 < x < 2$ ) широко используются в термоэлектрическом материаловедении, накоплен большой объем экспериментальных данных об их физических свойствах [1]. Например, температурные зависимости электропроводности кристаллов  $p$ -типа проводимости, приведенные в работе [2], содержат сведения о температурном изменении времени релаксации, концентрации и эффективной массе носителей заряда, а также возможном перераспределении носителей между неэквивалентными экстремумами валентной зоны [3]. В связи с этим особый интерес представляет температурное изменение концентрации свободных носителей заряда в кристаллах  $(\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x)\text{Te}_3$ , особенно в температурном диапазоне наблюдения аномальной зависимости коэффициента Холла [1]. Однако, поскольку коэффициент электропроводности также зависит от времени релаксации и эффективной массы, закономерности температурного изменения которых могут формироваться несколькими одновременно действующими механизмами, из данных об электропроводности сложно извлечь информацию об изменении концентрации свободных носителей заряда от температуры. В связи с этим большой массив экспериментальных данных о величине электропроводности

кристаллов  $(\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x)\text{Te}_3$  ( $0 < x < 2$ ), представленных, например, в работе [2] и приведенных на рис. 1, не используется в полной мере. Поэтому актуальной яв-



**Рис. 1.** Зависимость электропроводности от состава и температуры твердого раствора  $(\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x)\text{Te}_3$  ( $0 < x < 2$ ) [2]. Электропроводность определялась вдоль направления, перпендикулярного тригональной оси кристалла  $C_3$ .

ляется задача проведения такого рода исследований, из которых можно было бы получить достоверные данные о температурном поведении отношения концентрации свободных носителей заряда  $p$  к эффективной массе  $m^*$ . Ранее нами были выполнены исследования магнитной восприимчивости, результаты которых позволяют смоделировать температурное поведение концентрации легких носителей заряда кристаллов  $(\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x)\text{Te}_3$ , указывающее на ее уменьшение в области температур проявления аномальной температурной зависимости коэффициента Холла [4]. Моделирование осуществлялось с учетом сложного строения валентной зоны и зоны проводимости, содержащих экстремумы легких и тяжелых дырок и электронов. В данной работе анализируется возможность описания экспериментальных температурных зависимостей электропроводности и плазменных частот кристаллов  $(\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x)\text{Te}_3$  ( $0 < x < 2$ )  $p$ -типа в рамках этой же модели зонной структуры, обоснования которой содержатся в работе [5].

Кроме этого, зная зависимость  $p/m^*$  от температуры и используя экспериментальные данные о температурной зависимости электропроводности кристаллов  $(\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x)\text{Te}_3$  ( $0 < x < 2$ ), можно в соответствии с выражением

$$\sigma = \sum_j \sigma_j = \sum_j \left( \frac{e^2 p \tau_{st}}{m^*} \right)_j \quad (1)$$

получить зависимость статического времени релаксации  $\tau_{st}$  от температуры, что представляет интерес для установления механизмов рассеяния носителей заряда в диапазоне температур, важном для практического применения кристаллов  $(\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x)\text{Te}_3$ .

Существует ограниченное количество физических величин, определяемых экспериментально, величина которых зависит от отношения  $p/m^*$ , но не зависит от времени релаксации свободных носителей заряда. К их числу относится плазменная частота  $\omega_p$ , величина которой определяется выражением

$$(\omega_p)^2 = \frac{e^2}{\varepsilon_\infty \varepsilon_0} \left[ \frac{p_1}{m_1^*} + \frac{p_2}{m_2^*} \right] = \frac{e^2}{\varepsilon_\infty \varepsilon_0} \left[ \frac{p}{m^*} \right], \quad (2)$$

которое учитывает существование в валентной зоне двух типов дырок с концентрациями  $p_1$  и  $p_2$  соответственно, существенно, в  $\sim 10$  раз, отличающихся величиной эффективной массы  $m_1^*$  и  $m_2^*$ , а также содержит диэлектрическую постоянную  $\varepsilon_0$ , величину  $\varepsilon_\infty$ , характеризующую поляризационный фон кристалла в высокочастотном диапазоне, а также заряд электрона  $e$ . Как показано в работе [4], вкладом электронов в плазменные эффекты и электропроводность до температуры 250–300 К можно пренебречь. Тогда, вследствие значительного различия в величине эффективной массы легких и тяжелых дырок в кристаллах  $(\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x)\text{Te}_3$  [1], в первом приближении можно считать, что доминирующими носителями заряда в области температур до 250–300 К, дающими определяющий вклад в величину плазменных частот и электропроводности, будут являться легкие дырки,

отношение концентрации которых к эффективной массе  $p/m^*$  и фигурирует в выражениях (1) и (2).

Таким образом, определив в ходе оптического эксперимента значения  $\omega_p^2$  и  $\varepsilon_\infty$ , имеем возможность рассчитать отношение  $p/m^*$ , подстановка которого в выражение (1) позволяет, как было отмечено выше, получить значение  $\tau_{st}$ .

В том случае, если в кристаллах со сложной зонной структурой перенос заряда обеспечивают несколько, например,  $j$  групп носителей заряда, то электропроводность описывается выражением вида

$$\sigma = \sum_j \sigma_j = \varepsilon_0 \varepsilon_\infty \sum_j (\omega_p^2 \tau_{st})_j = \varepsilon_0 \varepsilon_\infty \omega_p^2 \langle \tau_{st} \rangle, \quad (3)$$

в котором фигурирует усредненное время релаксации  $\langle \tau_{st} \rangle$ .

В связи с вышеизложенным одной из целей данной работы явилось изучение температурного поведения спектров отражения электромагнитного излучения от кристаллов  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$  ( $0 < x < 2$ ) в диапазоне наблюдения плазменного резонанса свободных носителей заряда, а также совместный анализ температурных зависимостей плазменной частоты и электропроводности, позволяющий получить температурную зависимость статического времени релаксации. Также решалась задача использования возможностей оптического метода исследования для изучения процессов, происходящих в электронной системе кристаллов  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$  ( $0 < x < 2$ ).

## 2. Исследованные кристаллы, образцы, методика эксперимента

Исследовались монокристаллы твердых растворов системы  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{—Sb}_2\text{Te}_3$ , содержащие 25 и 60 мол%  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , выращенные методом Чохральского в Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова [2]. В оптическом отношении твердые растворы  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{—Sb}_2\text{Te}_3$  являются одноосными кристаллами. Диэлектрическая проницаемость в них определяется тензором второго ранга с двумя независимыми компонентами  $\varepsilon_\perp$  и  $\varepsilon_\parallel$ , соответствующими перпендикулярной и параллельной ориентации вектора напряженности электрического поля  $E$  относительно оптической оси кристалла  $C_3$  [1]. Возможен скол кристалла по плоскости, перпендикулярной  $C_3$ , обладающей зеркальным блеском. Характерные размеры образцов для оптических измерений —  $10 \times 8 \times 6$  мм. Методика и техника оптического эксперимента подробно описаны в работе [6], в которой также приводится описание алгоритма определения из спектральных зависимостей коэффициента отражения инфракрасного излучения, полученных в диапазоне от  $100\text{—}2500\text{ см}^{-1}$ , параметров, характеризующих плазму свободных носителей заряда в исследуемом кристалле.

**Таблица 1.** Экспериментальные значения  $\omega_{p\perp}$ ,  $\varepsilon_{\infty\perp}$ ,  $\sigma_{\perp}$  и результаты расчета  $p/m^*$ ,  $\tau_{st}$  для кристалла  $\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Te}_3$ . Значения  $\sigma_{\perp}$  соответствуют данным, полученным в работе [2]

$T$ , К	$\omega_{p\perp} \cdot 10^{13}$ , рад/с	$\varepsilon_{\infty\perp}$	$\frac{p}{m^*} \cdot 10^{56}$ , $[\text{м}^3 \cdot \text{кг}]^{-1}$	$\sigma \cdot 10^{-6}$ , $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$	$\tau_{st} \cdot 10^{-13}$ , С
85	8.20	54	1.25	0.517	3.280
150	7.52	60	1.17	0.323	2.183
200	6.91	62	1.02	0.211	1.622
300	6.21	64	0.85	0.070	0.649

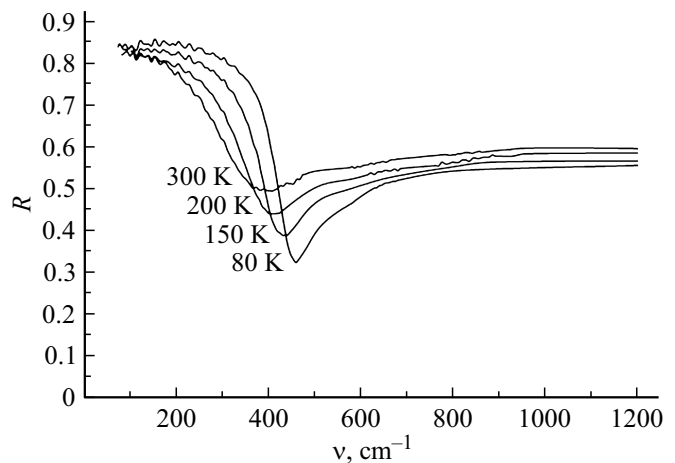
### 3. Описание и анализ экспериментальных результатов

На рис. 2 представлен спектр отражения кристалла  $\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Te}_3$ , полученный в геометрии  $\mathbf{E} \perp C_3$ , где  $C_3$  — тригональная ось кристалла, а  $\mathbf{E}$  — вектор напряженности электрического поля, падающей практически перпендикулярно к поверхности кристалла электромагнитной волны. В такой геометрии отраженный сигнал формируется колебаниями свободных носителей заряда относительно ионного остова, происходящими в направлении, перпендикулярном  $C_3$ , вдоль которого производились измерения электропроводности  $\sigma_{\perp}$ , результаты которых представлены на рис. 1.

Как видно из рис. 2, на спектрах коэффициента отражения инфракрасного излучения наблюдаются ярко выраженный плазменный край и минимум, который с ростом температуры смещается в низкочастотную область спектра. Методика определения из экспериментальных данных плазменной частоты  $\omega_p$  и поляризационного фона кристалла  $\varepsilon_{\infty}$  описана в работе [6]. Перечисленные параметры для кристалла  $\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Te}_3$ , полученные при температурах фиксации спектров отражения, приведены в табл. 1, из которой видно, что величина отношения  $p/m^*$ , рассчитанная в соответствии с выражением (2), уменьшается с ростом температуры. Таким образом, и поведение электропроводности кристалла  $\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Te}_3$ , уменьшающейся в диапазоне температур от 85 до 300 К в 7.39 раза, что также отражено в табл. 1, может быть частично обусловлено уменьшением отношения  $p/m^*$  в 1.47 раза.

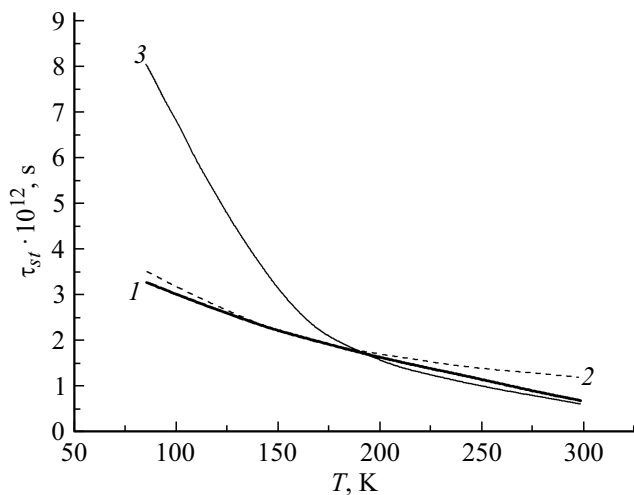
Полагая, что электропроводность, измеренная на постоянном токе, и плазменные эффекты обусловлены одними и теми же свободными носителями заряда, и зная из эксперимента по плазменному отражению динамику изменения отношения  $p/m^*$ , имеем возможность, в соответствии с выражением (3), рассчитать  $\tau_{st}$ . Результаты расчета приведены в табл. 1, из которой видно, что статическое время релаксации в кристалле  $\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Te}_3$  уменьшается в 5.05 раза в диапазоне температур 85–300 К.

Выполним оценки соответствия температурного изменения статического времени релаксации теоретическим представлениям. Из работ [7,8] известно, что



**Рис. 2.** Спектральные зависимости коэффициента отражения кристалла  $\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Te}_3$  при различных температурах,  $\mathbf{E} \perp C_3$ .

при температурах  $> 100$  К в кристаллах  $(\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x)\text{Te}_3$  ( $0 < x < 2$ ), не содержащих легирующих добавок, решеточное рассеяние доминирует над примесным. В соответствии с теоретическим описанием акустического механизма рассеяния для сильно вырожденных носителей заряда время релаксации приблизительно пропорционально  $T^{-1}$ , а для невырожденных зависимость может быть близка к  $T^{-2}$ . На рис. 3 приведена экспериментальная температурная зависимость времени релаксации, построенная в соответствии с данными табл. 1, и модельные кривые, характеризующие поведение времени релаксации от температуры, при рассеянии на акустических колебаниях кристаллической решетки носителей заряда, находящихся в вырожденном и невырожденном состояниях. Как видно из рис. 3, в диапазоне температур от 85 до 150 К наклон экспериментальной кривой  $\tau_{st}(T)$  гораздо лучше соответствует  $T^{-1}$ , в то время как в области температур от 200 до 300 К он соответствует  $T^{-2}$ . Это согласуется с представлением о том, что в исследуемом кристалле доминирует рассеяние носителей заряда на акустических колебаниях кристаллической решетки, вырождение снимается при температуре  $\sim 150$  К, а собственная проводимость начинается при температурах  $> 250$  К. Таким образом, есть основания считать, что полученные значения времени релаксации свободных носителей заряда исследованного кристалла в



**Рис. 3.** Температурная зависимость статического  $\tau_{st}$  времени релаксации кристалла  $\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Te}_3$  (1), а также модельные кривые, характеризующие поведение  $\tau_{st}(T)$  в вырожденном (2) и невырожденном (3) состояниях электронной системы.

диапазоне температур от 85 до 300 К достоверны, а вид температурной зависимости  $\tau_{st}(T)$  реалистично отражает процессы, происходящие в его электронной системе, и соответствует теоретическим представлениям. Это обстоятельство позволяет подтвердить предположение о том, что электропроводность, измеренная на постоянном токе, и плазменный резонанс обусловлены одними и теми же свободными носителями заряда, и обосновать возможность использования отношения  $p/m^*$ , полученного в ходе изучения оптических свойств, для анализа данных экспериментальных исследований электропроводности, гальваномагнитных и магнитных свойств, характеризующих процессы, происходящие в электронной системе кристаллов  $(\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x)\text{Te}_3$  ( $0 < x < 2$ ) при изменении состава твердого раствора и температуры.

Акцентируя внимание на температурном поведении времени релаксации, продолжим анализ причин обнаруженного в ходе исследования плазменного отражения уменьшения отношения  $p/m^*$  в 1.47 раза с ростом температуры от 85 до 300 К. Будем исходить из того, что в рамках модели, учитывающей существование в валентной зоне только экстремума легких дырок, уменьшение отношения  $p/m^*$  с ростом температуры без воздействия каких-либо других процессов, кроме тепловой генерации примесных или собственных носителей заряда, не может сопровождаться уменьшением их концентрации. Тогда уменьшение отношения  $p/m^*$  должно быть всецело обусловлено увеличением эффективной массы. Известно, что увеличение эффективной массы носителей заряда с ростом температуры может быть обусловлено тепловым расширением и гармоническими колебаниями кристаллической решетки, а также возможной небольшой непараболичностью энергетического спектра легких дырок. Результаты исследования температурных зависимостей термоэдс и электропроводности,

приведенные в работе [9], свидетельствуют о том, что эффективная масса электронов и дырок и в  $n$ - и в  $p$ -типе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  увеличивается с температурой по закону  $m^* \sim T^s$ , причем  $s$  варьируется в пределах от 0.12 до 0.2. Даже если принять  $s = 0.2$ , то тогда оказывается возможно увеличение эффективной массы с ростом температуры от 80 до 300 К только в 1.25 раза. Более быстрый рост в 1.47 уже не будет соответствовать зависимости  $m^* \sim T^{0.2}$ , которая следует из экспериментальных данных.

Обнаруженное несоответствие говорит о том, что для анализа процессов, происходящих в электронной системе кристаллов  $(\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x)\text{Te}_3$  ( $0 < x < 2$ ) при изменении температуры, действительно необходимо использовать представление о наличии в их валентной зоне экстремумов легких и тяжелых дырок. Тогда, если считать, что в интервале температур от 85 до 300 К эффективная масса носителей заряда все же увеличивается, как это следует из экспериментальных данных, в 1.25 раза, то уменьшение отношения  $p/m^*$  в 1.47 раза, возможно, происходит и за счет уменьшения концентрации легких носителей заряда, в  $\sim 1.17$  раза, благодаря процессу перераспределения дырок между неэквивалентными экстремумами валентной зоны. Очевидно, что во столько же раз будет увеличиваться концентрация тяжелых дырок, также вносящих вклад в электропроводность и плазменные частоты. Однако, вследствие гораздо меньшей подвижности, их влияние не будет являться определяющим до достижения температуры, при которой происходит переход температурной зависимости коэффициента Холла от аномальной к нормальной. Такой переход наблюдается в кристаллах  $(\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x)\text{Te}_3$  при температуре  $\sim 300$  К в том случае, если  $x = 0$ , и 600 К, если  $x = 2$ . Таким образом, совместное использование экспериментальных данных о температурных зависимостях плазменных частот, электропроводности, коэффициента Холла и эффективной массы носителей заряда позволяют подтвердить представления о сложном строении валентной зоны кристаллов  $(\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x)\text{Te}_3$  ( $0 < x < 2$ ) [3–5].

Кроме этого, как следует из данных эксперимента, представленных на рис. 4 для кристалла  $\text{Bi}_{0.8}\text{Sb}_{1.2}\text{Te}_3$ , оптические исследования позволяют непосредственно наблюдать изменение оптической ширины запрещенной зоны, происходящее при увеличении температуры, подтверждающее существование перехода дырок между экстремумами валентной зоны. Действительно, анализируя данные, представленные на рис. 4, вначале отметим, что на спектрах вблизи  $1250 \text{ см}^{-1}$ , соответствующей энергии 155 мэВ, наблюдается небольшое увеличение коэффициента отражения, свидетельствующее об интенсификации поляризационного процесса на этой частоте. Поскольку данная энергия практически совпадает с шириной термической запрещенной зоны в исследуемых материалах, можно предположить, что повышенная поляризация на частоте  $1250 \text{ см}^{-1}$  обусловлена влиянием межзонных

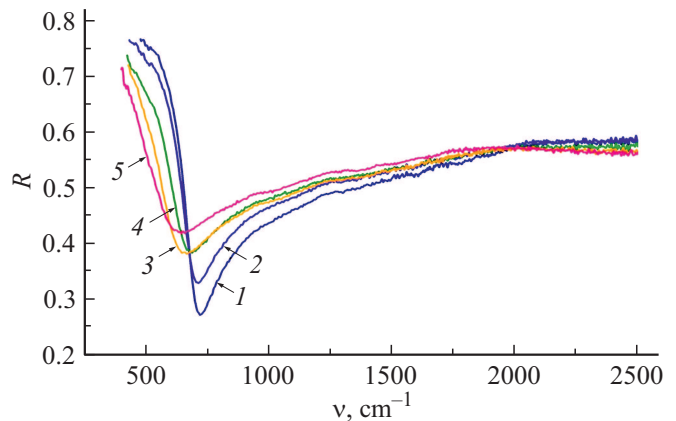
**Таблица 2.** Плазменная частота  $\omega_p$ , удельная электропроводность  $\sigma$  и частота максимума интенсивности межзонного перехода  $\nu_l$  для кристалла  $\text{Bi}_{0.8}\text{Sb}_{1.2}\text{Te}_3$  при различных температурах

$T$ , К	$\omega_p \cdot 10^{14}$ , рад/с	$\sigma$ , См/см	$\nu_l$ , $\text{см}^{-1}$	$\nu_l$ , мЭВ
79	1.29	10944	2500	310
97	1.26	8732	2347	291
148	1.17	5500	2190	271
213	1.11	3212	2036	252
290	1.06	1870	1890	234

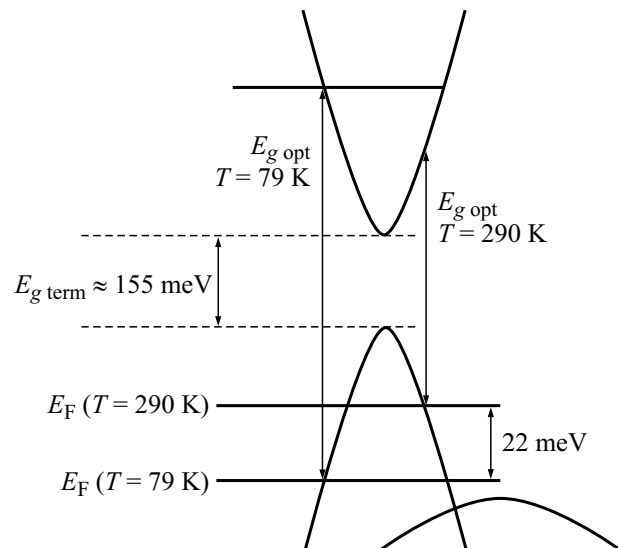
переходов между экстремумами валентной зоны и зоны проводимости в кристаллах  $(\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x)\text{Te}_3$ .

Из рис. 4 также видно, что на температурных зависимостях коэффициента отражения наблюдается смещение размытого и небольшого по величине максимума отражения с ростом температуры в низкочастотную область спектра. Так, если при температуре  $T = 79$  К максимальное значение коэффициента отражения в высокочастотной области наблюдается на частоте  $2500 \text{ см}^{-1}$ , то при  $T = 290$  К уже на частоте  $1890 \text{ см}^{-1}$ . Значения частот, соответствующих высокочастотному максимуму коэффициента отражения для всех температур фиксации спектров, представлены в табл. 2. Исходя из известной информации об оптических свойствах исследуемых материалов [1] можно утверждать, что описанные особенности в поведении коэффициента отражения попадают в диапазон доминирования межзонных переходов, формирующих край фундаментального поглощения и определяющих значение оптической ширины запрещенной зоны.

В рамках аддитивной модели, учитывающей вклад внутризонных и межзонных переходов, удается описать спектры отражения кристалла  $\text{Bi}_{0.8}\text{Sb}_{1.2}\text{Te}_3$  во всем исследованном спектральном диапазоне [6]. В ходе моделирования были получены энергии, соответствующие максимумам интенсивности межзонных переходов для всех температур, при которых производилась фиксация спектров отражения. Они также приведены в табл. 2, из которой видно, что с ростом температуры энергия максимума интенсивности межзонных переходов уменьшается. Это может быть обусловлено изменением ширины термической запрещенной зоны  $E_{g \text{ term}}$ , которая в соответствии с данными работ [1,10] должна уменьшиться, на  $\sim 32$  мЭВ при увеличении температуры от 79 до 290 К. Однако наблюдаемое нами уменьшение энергии межзонного перехода оказывается значительно больше и составляет 76 мЭВ. Это свидетельствует о необходимости учета влияния сдвига Бурнштейна–Мосса, описываемого выражением  $E_{g \text{ opt}} = E_{g \text{ term}} + 2E_F$ . Тогда наблюдаемое уменьшение ширины оптической запрещенной зоны может быть обусловлено не только уменьшением  $E_{g \text{ term}}$ , но и энергии Ферми  $E_F$ , на  $\sim 22$  мЭВ. Это свидетельствует о смещении уровня химического



**Рис. 4.** Спектральные зависимости коэффициента отражения кристалла  $\text{Bi}_{0.8}\text{Sb}_{1.2}\text{Te}_3$  при различных температурах, К: 1 — 79, 2 — 93, 3 — 148, 4 — 213, 5 — 290.



**Рис. 5.** Зонная структура кристалла  $\text{Bi}_{0.8}\text{Sb}_{1.2}\text{Te}_3$  и величина ширины оптической ширины запрещенной зоны при различных температурах по данным оптических исследований в инфракрасном диапазоне.

потенциала к потолку валентной зоны. Из данных работы [11] следует, что энергия Ферми в близком по химическому составу кристалле  $\text{BiSbTe}_3$ , определенная при температуре жидкого гелия, в ходе исследования осцилляций Шубникова-де Гааза, составляет 38.5 мЭВ, что указывает на реалистичность полученного нами значения изменения энергии Ферми на 22 мЭВ при изменении температуры. Поскольку оптические данные позволяют оценить ширину термической запрещенной зоны и глубину залегания уровня химического потенциала в валентной зоне при различных температурах, существует возможность детализации зонной структуры кристалла  $\text{Bi}_{0.8}\text{Sb}_{1.2}\text{Te}_3$ , которая отражена на рис. 5.

#### 4. Заключение

В заключение отметим, что в случае простого строения валентной зоны и зоны проводимости, каждая из которых имеет по одному экстремуму, рост температуры в полупроводнике  $p$ -типа должен приводить к увеличению концентрации дырок вследствие генерации электронно-дырочных пар, что привело бы к смещению уровня химического потенциала в глубину валентной зоны и увеличению оптической ширины запрещенной зоны. Следовательно, наблюдаемое уменьшение величины оптической запрещенной зоны с ростом температуры прямо подтверждает предположение о сложном строении валентной зоны и существовании процесса перехода носителей заряда между подзонами легких и тяжелых дырок в кристаллах  $(\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x)\text{Te}_3$  ( $0 < x < 2$ ), влияющего на поведение всех физических величин, определяющих термоэлектрическую эффективность материала.

#### Финансирование работы

Работа выполнена в рамках гранта 15-2021 ФГБОУ ВО „Забайкальский государственный университет“, выделенного на поддержку научных подразделений Советом по научной и инновационной деятельности.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов. *Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$*  (М., Наука, 1972).
- [2] Л.Д. Иванова, Ю.В. Гранаткина. Неорг. матер., **36** (7), 810 (2000).
- [3] С.А. Немов, Н.М. Благих, Л.Д. Иванова. ФТТ, **56** (9), 1696 (2014).
- [4] Н.П. Степанов, В.Ю. Наливкин, В.А. Комаров. Изв. РГПУ им. А.И. Герцена, **157**, 74 (2013).
- [5] V.A. Kul'bachinskii, A.Yu. Kaminskii, V.G. Kytin. J. Experimental and Theoretical Phys., **90** (6), 1081 (2000).
- [6] Н.П. Степанов, А.А. Калашников. Опт. и спектр., **129**, 619 (2021).
- [7] L.R. Testardi, J.N. Bierly, F.J. Danahoe. J. Phys. Chem. Sol., **23**, 1209 (1962).
- [8] C.H. Champness, A.L. Kipling. J. Phys. Chem. Sol., **27**, 1409 (1966).
- [9] В.А. Кутасов, Б.Я. Мойжес, И.А. Смирнов. ФТТ, **7**, 1065 (1965).
- [10] J.H. Dennis. *Anisotropy of thermoelectric power in bismuth telluride. Laboratory of electronics* (Massachusetts Institute of Technology; Cambridge, Massachusetts, 1961).
- [11] В.А. Кульбачинский, В.Г. Кыгин, П.М. Тарасов, Н.А. Юзева. ФТТ, **52** (9), 1707 (2010).

Редактор Г.А. Оганесян

#### Band structure and processes in the electronic system of crystals $(\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x)\text{Te}_3$ ( $0 < x < 2$ ), according to optical studies in the infrared range

N.P. Stepanov<sup>1</sup>, A.A. Kalashnikov<sup>2</sup>, O.N. Uryupin<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Zabaykalsky State University,  
672036 Chita, Russia

<sup>2</sup> Trans-Baikal Institute of Railway Transport,  
672040 Chita, Russia

<sup>3</sup> Ioffe Institute,  
194021 St. Petersburg, Russia

**Abstract** The decrease in the resonant frequency of plasma oscillations of free charge carriers  $\omega_p$  observed in  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x$  ( $0 < x < 2$ )  $p$ -type crystals with an increase in temperature can only partially be explained by an increase in the polarization background of the crystal  $\epsilon_\infty$ . Analysis of the experimental data suggests that the temperature change in  $\omega_p$ , observed in the range from 80 to 300 K, is also due to a decrease in the ratio of the concentration of free charge carriers to their effective mass  $p/m^*$ . This can be explained by an increase in the effective mass of carriers with increasing temperature, as well as by the process of redistribution of holes between non-equivalent extremes of the valence band, the existence of which is confirmed by the regularities of temperature changes in the width of the optical band gap observed in the infrared reflection spectra.