

Сближение энергий плазмона и электронного перехода в кристалле $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{1.4}\text{Te}_3$

© Н.П. Степанов

Забайкальский государственный университет, Байкальский государственный университет, 672036 Чита, Россия

E-mail: np-stepanov@mail.ru

Принята в Редакцию 11 мая 2023 г.

В окончательной редакции 1 декабря 2023 г.

Принята к публикации 3 декабря 2023 г.

Исследованы температурные зависимости спектров коэффициента отражения в диапазоне проявления эффектов, обусловленных резонансным поведением плазмы свободных носителей заряда кристалла $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{1.4}\text{Te}_3$, в температурных зависимостях магнитной восприимчивости которого наблюдаются особенности. Обнаружено изменение формы плазменного края и обусловленное им расщепление пика функции энергетических потерь, позволяющее сделать вывод о наблюдении электрон-плазмонного взаимодействия, влияющего на состояние электронной системы.

Ключевые слова: теллуриды висмута и сурьмы, плазменное отражение, плазмон, электрон-плазмонное взаимодействие.

DOI: 10.61011/FTP.2023.08.56966.5056

1. Введение

Монокристаллы твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Sb}_2\text{Te}_3$ продолжают интенсивно исследоваться. Представляют интерес их объемные свойства, влияющие на термоэлектрическую эффективность [1,2], изготовленные из них пленки [3,4] и наноматериалы [5]. Все это предопределяет значимость исследования элементарных возбуждений электронной системы и их взаимодействий, которые могут оказывать влияние на физические свойства монокристаллов $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Sb}_2\text{Te}_3$. К числу таких возбуждений относятся плазменные колебания, или продольные колебания свободных носителей заряда относительно ионного остова, собственная частота которых зависит от их концентрации. Плазма откликается на внешнее электромагнитное воздействие, и плазменный резонанс свободных носителей заряда отчетливо наблюдается при комнатной и даже более высокой температуре. При этом величина собственной частоты, а следовательно, и энергия плазмона E_p — кванта плазменных колебаний изменяется в зависимости от количества и типа легирующей примеси, давления, температуры. В кристаллах $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Sb}_2\text{Te}_3$ нарушением стехиометрии можно создать достаточно высокую концентрацию носителей заряда, вследствие чего плазменный резонанс будет наблюдаться в средней инфракрасной области спектра. Другими, хорошо известными возбуждениями электронной системы являются межзонные и внутризонные переходы. В работе [6] показано, что в кристаллах $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Sb}_2\text{Te}_3$ p -типа энергия плазмона E_p оказывается близка к энергии ΔE одночастичного возбуждения электронной системы — перехода электронов из подзоны тяжелых дырок в подзону легких. Специфика этого перехода заключается в том, что благодаря его действию, усиливающемуся с ростом температуры,

концентрация легких дырок, дающих основной вклад в кинетические явления, уменьшается. Это, в частности, предопределяет существование аномальной температурной зависимости коэффициента Холла в кристаллах $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Sb}_2\text{Te}_3$ p -типа [7]. Уменьшение концентрации легких дырок с ростом температуры также приводит и к уменьшению энергии плазмона, в то время как энергия перехода ΔE увеличивается, поскольку уровень химического потенциала, реагирующий на уменьшение концентрации легких дырок, смещается к потолку валентной зоны. Это встречное изменение энергий плазмона и электронного перехода создает благоприятные возможности для их сближения и, таким образом, наблюдения электрон-плазмонного взаимодействия (ЭПВ) в кристаллах $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Sb}_2\text{Te}_3$.

Последствия сближения энергий коллективного возбуждения электронной системы — плазмона и одночастичного межзонного перехода, сопровождающегося усилением ЭПВ, рассматривались в ряде теоретических работ [8–10]. Было показано, что плазмоны могут участвовать в процессах генерации и рекомбинации свободных носителей заряда, а также приводить к возникновению связанного состояния электронов [11].

Принципиальная возможность для наблюдения электрон-плазмонного взаимодействия существует в полуметаллах и узкозонных полупроводниках. Однако наблюдение ЭПВ, например, в полуметалле висмуте, требует постановки оптического эксперимента в длинноволновой инфракрасной области при низких температурах, что обусловлено малым значением энергетического зазора в L -точке зоны Бриллюэна. В связи с этим была сформулирована задача исследования электрон-плазмонного взаимодействия в достаточно подробно изученном узкозонном полупроводнике $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Sb}_2\text{Te}_3$, отличающемся

от висмута большей величиной запрещенной зоны, что сдвигает диапазон наблюдения ЭПВ в более доступную среднюю инфракрасную область. Решение этой задачи потребовало проведения исследования плазменного резонанса свободных носителей заряда в зависимости от состава твердого раствора $\text{Ve}_2\text{Te}_3\text{—Sb}_2\text{Te}_3$ и температуры [12].

Кроме этого, оставался открытым вопрос о том, может ли взаимодействие тепловых плазмонов и электронных переходов влиять на физические свойства материала. Поэтому исследовались и магнитные свойства кристаллов $\text{Ve}_2\text{Te}_3\text{—Sb}_2\text{Te}_3$. Акцент на исследование магнитных свойств был сделан по ряду причин. С одной стороны, магнитная восприимчивость как равновесный термодинамический параметр не зависит от интенсивности релаксационных процессов, сложность интерпретации которых затрудняет их использование для обнаружения и выделения вклада электрон-плазмонного взаимодействия, а с другой — использование чувствительных СКВИД магнитометров позволяет проследить за изменением состояния электронной системы изучаемого материала. Действительно, в ходе исследования были обнаружены особенности в поведении температурных зависимостей магнитной восприимчивости кристаллов $\text{Ve}_2\text{Te}_3\text{—Sb}_2\text{Te}_3$, описанные в работе [6]. Их анализ показал, что они наблюдаются в случае сближения E_p и ΔE . Важно отметить, что результаты экспериментальных исследований, приведенные в работе [6], указывают на сближение E_p и ΔE в кристаллах Bi_2Te_3 при температуре ≈ 300 К. Однако тепловая хаотизация в этом случае оказывается велика, что делает электрон-плазмонное взаимодействие практически не наблюдаемым. В ходе анализа, выполненного в работе [6], также было показано, что особенности, обнаруженные в поведении температурной зависимости магнитной восприимчивости кристалла $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{1.4}\text{Te}_3$, обусловлены сближением E_p и ΔE в области низких температур, что создает благоприятную возможность для экспериментального обнаружения электрон-плазмонного взаимодействия. В связи с этим была поставлена задача экспериментального исследования спектров коэффициента отражения в диапазоне проявления эффектов, обусловленных резонансным поведением плазмы свободных носителей заряда в кристалле $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{1.4}\text{Te}_3$.

2. Методика и техника эксперимента

Исследовался монокристалл $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{1.4}\text{Te}_3$, выращенный методом Чохральского в Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН. Спектры коэффициента отражения кристалла $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{1.4}\text{Te}_3$ были получены на инфракрасном фурье-спектрометре IFS-113V (Bruker) при фиксированных температурах. Угол падения электромагнитного излучения на зеркальный скол кристалла вдоль плоскости, перпендикулярной оптической оси C_3 , был равен 7° . При проведении температур-

ных измерений осуществлялась стабилизация температуры с точностью до 2 К. Более подробно методика и техника эксперимента описана в работе [12].

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Результаты исследования представлены на рис. 1, из которого видно, что спектры коэффициента отражения $R(\nu)$ имеют вид, характерный для резонансного взаимодействия электромагнитной волны и плазмы свободных носителей заряда. При уменьшении температуры минимум коэффициента отражения смещается в область высоких энергий, а плазменный край деформируется, на нем появляется точка перегиба, наличие которой свидетельствует о том, что плазма свободных носителей заряда испытывает влияние со стороны другого процесса, происходящего в кристалле. Причем его действие, усиливающееся при уменьшении температуры, приводит к расщеплению пика функции энергетических потерь $-\text{Im } \epsilon^{-1}(\nu)$, характеризующей скорость диссипации энергии в кристалле, температурные зависимости которой представлены на рис. 2. Спектральные зависимости величины

$$-\text{Im } \epsilon^{-1} = \epsilon_2(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{-1} \quad (1)$$

рассчитывались из спектров отражения $R(\nu)$, приведенных на рис. 1, при помощи соотношений Крамерса–Кронига, которые позволяют из частотной зависимости коэффициента отражения рассчитать частотную зависимость фазового угла отраженного излучения, а затем восстановить спектральные зависимости действительной ϵ_1 и мнимой ϵ_2 частей функции диэлектрической проницаемости, которые входят в выражение (1) [12].

Таким образом, данные, представленные на рис. 1 и 2, свидетельствуют о том, что при уменьшении температуры наблюдается сближение резонансной частоты плаз-

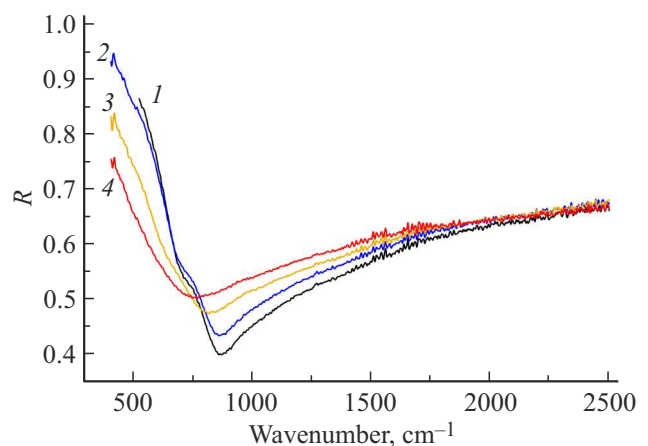


Рис. 1. Спектры коэффициента отражения R кристалла $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{1.4}\text{Te}_3$, полученные при различных температурах, К: 1 — 78, 2 — 101, 3 — 173, 4 — 292. (Цветной вариант рисунка представлен в электронной версии статьи).

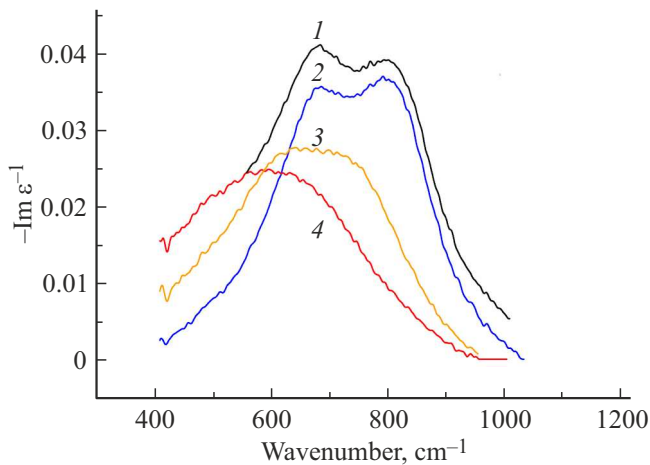


Рис. 2. Спектральные зависимости функции энергетических потерь $-\text{Im } \varepsilon^{-1}$ при различных температурах, К: 1 — 78, 2 — 101, 3 — 173, 4 — 292.

менных колебаний свободных носителей заряда с резонансной частотой другого механизма взаимодействия электромагнитного излучения и кристалла. Используем результаты, представленные на рис. 1 и 2. для качественного описания наблюдающегося явления. Вначале отметим, что, как видно из рис. 1, при уменьшении температуры происходит снижение величины коэффициента отражения в плазменном минимуме и увеличивается угол наклона плазменного края. Это свидетельствует об увеличении оптического времени релаксации, характеризующего интенсивность затухания плазменных колебаний при уменьшении температуры. Как видно из рис. 1, величина коэффициента отражения в высокочастотной области исследованного спектрального диапазона R_∞ практически не изменяется от температуры, что свидетельствует и о неизменности высокочастотной диэлектрической проницаемости ε_∞ , так как известно эмпирическое правило, в соответствии с которым при $\omega \rightarrow \infty$

$$R \rightarrow \left(\frac{(\varepsilon_\infty)^{1/2} - 1}{(\varepsilon_\infty)^{1/2} + 1} \right)^2.$$

Высокочастотная диэлектрическая проницаемость ε_∞ входит в выражение, определяющее значение плазменной частоты ω_p :

$$\omega_p^2 = \frac{pe^2}{m^* \cdot \varepsilon_0} \cdot \frac{1}{\varepsilon_\infty}, \quad (2)$$

в которое, кроме заряда электрона e , также входят диэлектрическая постоянная ε_0 , концентрация дырок p и их эффективная масса m^* . В соответствии с выражением (2) постоянство ε_∞ указывает на то, что увеличение плазменной частоты при понижении температуры обусловлено увеличением отношения p/m^* .

Из рис. 2 видно, что при температуре 292 К пик функции энергетических потерь, по спектральному положению которого определяется плазменная частота,

имеет один хорошо выраженный максимум на частоте 597 см^{-1} , что соответствует энергии плазмона, равной 74 мэВ. При уменьшении температуры до 173 К вид функции энергетических потерь $-\text{Im } \varepsilon^{-1}$ существенно изменяется, и вместо явно выраженного максимума наблюдается практически плоская вершина. Это свидетельствует о том, что энергетические потери обусловлены уже не только плазмонами, но и некоторым другим, дополнительным механизмом взаимодействия излучения и кристалла. Причем низкочастотная часть плато $\text{Im } \varepsilon^{-1}(\nu)$ соответствует энергии 79 мэВ, а высокочастотная — энергии 92 мэВ. Можно предположить, что низкочастотному возбуждению соответствует энергия плазмона E_p , а высокочастотному — энергия электронного перехода ΔE , который проявляется именно в высокочастотной по отношению к плазменной частоте области спектра. Это обусловлено спецификой поляризационного отклика плазмы, благодаря которой на плазменной частоте действительная часть функции диэлектрической проницаемости ε_1 проходит через нуль. Поэтому вблизи с плазменной частотой поляризационное действие электронных переходов, обычно слабое по сравнению со свободными носителями заряда, проявляется в спектрах оптических функций, в том числе и в поведении $-\text{Im } \varepsilon^{-1}(\nu)$ рассчитываемой в соответствии с выражением (1), в котором ε_1 входит в знаменатель.

Предположение о том, что высокочастотное возмущение обусловлено переходами электронов между подзонами дырок в валентной зоне может быть аргументировано и тем, что ширина запрещенной зоны в исследуемом кристалле значительно больше 92 мэВ и составляет $\sim 160\text{--}180$ мэВ. Кроме этого, известно, что в кристаллах $\text{Be}_2\text{Te}_3\text{--Sb}_2\text{Te}_3$ p -типа нет других, близких по энергии переходов и механизмов взаимодействия с электромагнитным излучением, которые проявили бы себя в ходе разносторонних исследований этих материалов. Соответственно, можно утверждать, что уменьшение температуры от 292 до 173 К привело к увеличению энергии плазмона и сближению ее с энергией электронного перехода ΔE .

Дальнейшее уменьшение температуры до 101 К, как видно из рис. 2, приводит к расщеплению пика функции энергетических потерь и увеличению ее абсолютных значений. Причем проявившаяся структура функции $-\text{Im } \varepsilon^{-1}(\nu)$ повторяется и при температуре 78 К, а энергетическое положение пиков перестает зависеть от температуры. При этом энергия низкочастотного пика оказывается равной 85 мэВ, а высокочастотного — 98 мэВ. Исходя из всего вышеизложенного можно предположить, что наблюдаемая структура функции энергетических потерь и ее нечувствительность к изменению температуры, наиболее вероятно, является результатом сближения энергий плазмона и электронного перехода, влияющего на концентрацию легких дырок, а соответственно, и на энергию плазмона. Действительно, в том случае, если энергия плазмона равна энергии

ΔE , необходимой для перевода электронов из подзоны тяжелых дырок в подзону легких, появление дополнительного по отношению к непосредственным тепловым забросам механизма уменьшения концентрации легких дырок будет способствовать формированию специфического состояния электронной системы. Причина этого заключается в том, что, ускоряя процесс уменьшения концентрации легких дырок, плазмоны в соответствии с выражением (2) одновременно уменьшают собственную энергию. Это в свою очередь приведет к снижению интенсивности переходов электронов под воздействием плазмонов, и концентрация легких дырок, дающих основной вклад в плазменную частоту, увеличится, что будет способствовать увеличению энергии плазмона и интенсивности электрон-плазмонного взаимодействия. Таким образом, будет формироваться состояние электронной системы, при котором концентрация свободных носителей заряда будет периодически изменяться, что и является причиной появления на плазменном крае точки перегиба, а в спектрах функции $-\text{Im} \varepsilon^{-1}(\nu)$ — двух пиков. Доминирование описанного процесса является наиболее вероятной причиной температурной стабилизации пиков функции энергетических потерь.

В работе [10] теоретически рассматривался вынужденный плазменный резонанс в узкозонном полупроводнике, помещенном во внешнее переменное электрическое поле. Было показано, что при определенных условиях на резонансной кривой возможно появление участка с гистерезисом, соответствующим наличию двух устойчивых состояний электронной системы. Это возможно, когда энергия плазмона будет достаточна для возникновения ударной ионизации. Тогда рост концентрации электронов в соответствии с выражением (2) приведет к увеличению плазменной частоты, а следовательно, к выходу системы из резонанса и прекращению процесса ударной ионизации. Процесс рекомбинации неравновесной концентрации свободных носителей заряда будет уменьшать плазменную частоту и энергию плазмона, что будет способствовать усилению ионизации плазмонами.

Таким образом, независимо от специфики электронного перехода в кристаллах Ve_2Te_3 – Sb_2Te_3 p -типа, который приводит не к увеличению концентрации легких, подвижных носителей заряда, а к ее уменьшению, сближение его энергии с энергией оптически возбуждаемого плазмона вызывает эффект, аналогичный теоретически рассмотренному в работе [10].

4. Заключение

В заключение отметим, что экспериментальное наблюдение электрон-плазмонного взаимодействия в кристалле $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{1.4}\text{Te}_3$, в котором в этом же температурном интервале обнаружено резкое уменьшение диэлектрической восприимчивости, подтверждает предположение о том, что его причиной является уменьшение концентрации легких диэлектрических дырок, обусловленное вза-

имоделированием термически возбуждаемых плазмонов и электронного перехода [6].

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-22-20055, <https://rscf.ru/project/22-22-20055/>, при финансовой поддержке правительства Забайкальского края.

Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] S.J. Jung, S.K. Kim, H.H. Park, D.B. Hyun, S.H. Baek, J.S. Kim. *J. Electron. Mater.*, **43**, 1726 (2014).
- [2] O. Meroz, N. Elkabets, Y. Gelbstein. *ACS Appl. Energy Mater.*, **3**, 2090 (2020).
- [3] W. Liu, H. Chi, J. C. Walrath, A. S. Chang, Vladimir A. Stoica, L. Endicott, X. Tang, R. S. Goldman, C. Uher. *Appl. Phys. Lett.*, **108** (4), 043902 (2016).
- [4] Л.Н. Лукьянова, Ю.А. Бойков, О.А. Усов, В.А. Данилов, М.П. Волков. *ФТП*, **51** (7), 880 (2017).
- [5] L.P. Bulat, I.A. Drabkin, V.B. Osvenskii, Yu.N. Parkhomenko, D.A. Pshenay-Severin, A.I. Sorokin, A.A. Igonina, V.T. Bublik, M.G. Lavrentev. *J. Electron. Mater.*, **44** (6), 1846 (2015).
- [6] Н.П. Степанов, М.С. Иванов. *ФТП*, **56** (12), 1103 (2022).
- [7] Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов. *Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3* (М., Наука, 1972).
- [8] P.A. Wolff. *Phys. Rev. Lett.*, **24**, 266 (1970).
- [9] A. Elci. *Phys. Rev. B*, **16**, 5443 (1977).
- [10] П.Н. Шикторов. *ФТП*, **20** (6), 1089 (1986).
- [11] А.М. Дюгаев. *Письма ЖЭТФ*, **55** (5), 2171 (1992).
- [12] Н.П. Степанов, А.А. Калашников. *Опт. и спектр.*, **129**, 619 (2021).

Редактор Г.А. Оганесян

Convergence of plasmon and electron transition energies in crystal $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{1.4}\text{Te}_3$

N.P. Stepanov

Trans-Baikal State University,
Baikal State University,
672036 Chita, Russia

Abstract The temperature dependences of the reflection coefficient spectra in the range of effects caused by the resonant behavior of the plasma of free charge carriers of the $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{1.4}\text{Te}_3$ crystal, in the temperature dependences of the magnetic susceptibility of which features are observed, are investigated. A change in the shape of the plasma edge and the resulting splitting of the peak of the energy loss function were detected, which allows us to conclude that an electron-plasmon interaction affecting the state of the electronic system has been observed.