

Оптические свойства легированных кристаллов теллурида висмута в области плазменных эффектов

© Н.П. Степанов, С.А. Немов*, М.К. Житинская*, Т.Е. Свечникова

Забайкальский государственный гуманитарно-педагогический университет им. Н.Г. Чернышевского, 672000 Чита, Россия

* Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, 195251 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 15 ноября 2006 г. Принята к печати 29 ноября 2006 г.)

Исследованы оптические свойства кристаллов теллурида висмута, легированных примесями донорного и акцепторного типов. В инфракрасной области спектра, в которой наблюдаются основные элементарные возбуждения электронной системы этих материалов, обнаружено сближение энергий, соответствующих резонансной частоте плазменных колебаний свободных носителей заряда (плазмона) и ширине запрещенной зоны. Указанное сближение изменяет величину интенсивности электрон-плазмонного взаимодействия, влияющего на ход рекомбинационных процессов в материалах, широко используемых для создания термоэлектрических преобразователей энергии.

PACS: 71.45.Gm, 78.30.Hv

В работах [1–4] обнаружена высокая пространственная электрическая однородность кристаллов теллурида висмута, легированных акцепторной примесью олова. При легировании существенно изменяется и вид температурных зависимостей электропроводности, теплопроводности и термоэдс [2]. Электрофизические свойства кристаллов теллурида висмута, легированных оловом, объясняются присутствием резонансных состояний на фоне разрешенного спектра [1,2].

В ходе дальнейших исследований было установлено, что легирование кристаллов твердых растворов $\text{Bi}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ n -типа проводимости оловом в количестве $x = 0.002$ и 0.004 не изменяет качественного вида температурных зависимостей кинетических коэффициентов, т.е. не приводит к образованию квазилокальных состояний, как это происходит в кристаллах Bi_2Te_3 при легировании оловом. Однако в этих монокристаллах, так же как и в монокристаллах p -типа проводимости, наблюдается повышенная пространственная электрическая однородность [4]. Указанное обстоятельство стимулировало дальнейшие исследования физических свойств легированных кристаллов теллурида висмута, в том числе и оптических свойств в области энергий, характерных для основных элементарных возбуждений электронной и ионной систем этих материалов.

Предшествующие исследования оптических свойств кристаллов Bi_2Te_3 в диапазоне частот $\nu = 50\text{--}1200\text{ см}^{-1}$, результаты которых отражены в работах [5–7], позволили обнаружить ярко выраженный минимум отражения. Как видно из рис. 1, положение минимума отражения (R) изменяется в интервале от 300 до 750 см^{-1} в зависимости от температуры (T), ориентации вектора электрического поля зондирующего излучения \mathbf{E} относительно тригональной оси кристалла \mathbf{c} и концентрации носителей заряда. Концентрационная зависимость положения минимума отражения (кривые 1 и 2 на рис. 1) показывает его связь с плазменным резонансом

свободных носителей заряда. Уменьшение величины коэффициента отражения R , наблюдающееся в диапазоне от 25 до 50 см^{-1} , было связано авторами работы [6] с проявлением оптических фононов.

С целью исследования оптических характеристик теллурида висмута нами использовались монокристаллы, выращенные методом Чохральского с подпиткой жидкой фазы из плавающего тигля [8]. Химический состав исследованных образцов указан в таблице. В качестве исходных компонент использовались Bi , Te и Sn с чистотой 99.9999%. Содержание примеси определялось методом плазменной атомно-адсорбционной спектроскопии. Кристаллическое качество монокристаллов контролировалось методом рентгеновской дифракционной топографии. Для исследования оптических функций в инфракрасном диапазоне спектра использовался све-

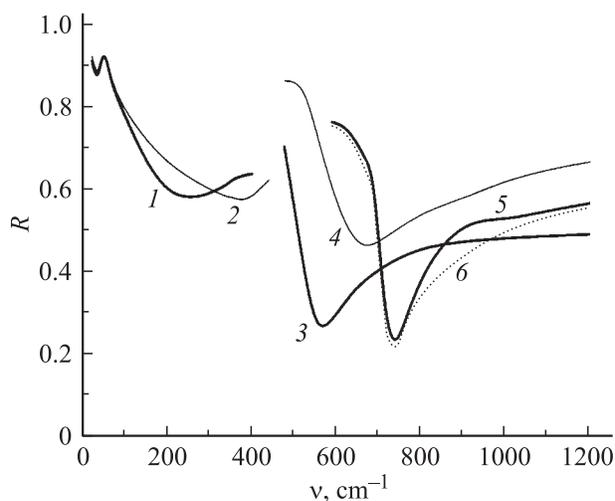


Рис. 1. Спектры коэффициента отражения кристаллов Bi_2Te_3 : 1, 2 — нелегированные [6]; (3–5) — содержащие примесь [5]; 6 — модельный расчет. 1, 2, 4, 5 — $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$, 3 — $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$. $T = 78$ (3, 5) и 300 К (1, 2, 4).

Химический состав и оптические свойства исследованных кристаллов

№ образца	Состав	Тип проводимости	Плазменная частота $\omega_p, 10^{13} \text{ c}^{-1}$	Время релаксации $\tau_{\text{opt}}, 10^{-14} \text{ c}$	ϵ_∞	$T, \text{ K}$
1	$\text{Bi}_2\text{Te}_3 + (\text{SbI}_3)$	n	13.7	0.55	23.5	300
2	$\text{Bi}_{1.98}\text{Sn}_{0.02}\text{Te}_3$	p	9.23	1.01	45.2	300
3	Bi_2Te_3 (с избытком Te)	p	8.73	1.47	47.1	300
4	Bi_2Te_3 (без примеси)	p	6.65	6.96	40.5	78
			6.43	1.71	49.3	300

жеприготовленный скол по плоскости, перпендикулярной оптической оси кристалла c . Спектры отражения неполяризованного излучения регистрировались на фурье-спектрометре PERKIN ELMER 1720X в диапазоне $400\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ с разрешением 1 cm^{-1} при температуре $T = 300 \text{ K}$ и фурье-спектрометре BRUKER IFS-113V в диапазоне $100\text{--}600 \text{ cm}^{-1}$ с разрешением 2 cm^{-1} при температурах 78 и 300 K. Угол падения излучения на образец не превышал 8° .

Полученные в ходе исследования спектры отражения представлены на рис. 2. Как видно из рисунка, в спектрах наблюдается минимум отражения, положение и глубина которого зависят от вида примеси, что позволяет связать его с плазменным резонансом свободных носителей заряда. В легированных образцах плазменный минимум оказался смещен в коротковолновую часть спектра по отношению к его положению в чистом нелегированном кристалле. Подобное смещение плазменного минимума в высокочастотную область наблюдалось и в работе [7], посвященной исследованию спектров отражения легированных оловом кристаллов теллурида висмута, в которой было показано, что изменение концентрации примеси олова от 0 до $29.6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ приводит к увеличению плазменной частоты с $6.42 \cdot 10^{13}$ до $14.2 \cdot 10^{13} \text{ c}^{-1}$.

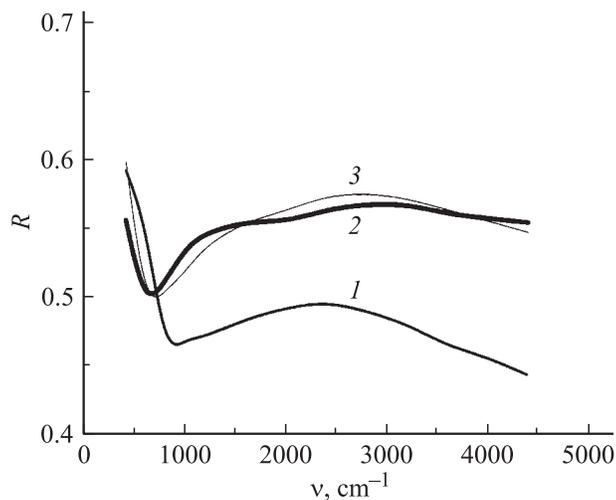


Рис. 2. Спектры коэффициента отражения легированных кристаллов Bi_2Te_3 , полученные при $T = 300 \text{ K}$, $\mathbf{E} \perp c$. Номера спектров соответствуют номерам образцов в таблице.

В высокочастотной по отношению к плазменному краю области спектра наблюдается увеличение коэффициента отражения с одним размытым максимумом для образцов n -типа проводимости и двумя максимумами для образцов p -типа. Для образцов n -типа в поведение коэффициента отражения качественно подобно тому, что наблюдается на рис. 1 (кривая 4) в диапазоне $800\text{--}1100 \text{ cm}^{-1}$, где отклонение спектра от классической формы линии плазменного отражения свидетельствует о наличии дополнительного механизма поляризации и поглощения излучения кристаллом в этой области частот. Необходимо отметить, что по энергии указанный диапазон частот соответствует ширине запрещенной зоны E_g , которая в кристаллах Bi_2Te_3 равна 125 мэВ (1040 cm^{-1}), а следовательно, не исключена возможность влияния межзонных переходов.

Полученные спектры отражения анализировались при помощи соотношения Крамера—Кронига с целью расчета частотной зависимости действительной и мнимой частей функции диэлектрической проницаемости, что позволило определить частоту плазменного резонанса свободных носителей заряда ω_p , высокочастотную диэлектрическую проницаемость ϵ_∞ и оптическое время релаксации τ_{opt} . Эти данные представлены в таблице. На рис. 3 приведены спектральные зависимости мнимой части функции диэлектрической проницаемости ϵ_2 , на которых отмечены частоты повышенного поглощения излучения, обусловленного, наиболее вероятно, межзонными переходами. Действительно, используя в качестве энергии межзонного перехода значение, соответствующее первому максимуму мнимой части диэлектрической проницаемости ϵ_2 , $E_t = 185 \text{ мэВ}$ (1500 cm^{-1}) и значение $E_g = 125 \text{ мэВ}$, в соответствии с выражением $E_t = E_g + 2E_F$, учитывающим сдвиг Бурштейна—Мосса, можно оценить энергию Ферми как $E_F \approx 30 \text{ мэВ}$, что является приемлемым значением.

Существование второй полосы повышенного поглощения излучения, начинающегося на частоте 2000 cm^{-1} и достигающего максимума в образцах p -типа проводимости на частоте 2900 cm^{-1} , вероятнее всего, связано с переходами их глубоколежащей валентной зоны, обладающей высокой плотностью состояний. Эта зона расположена примерно на 100 мэВ ниже потолка валентной зоны [3]. На ее существование указывает также и температурная зависимость плазменных частот

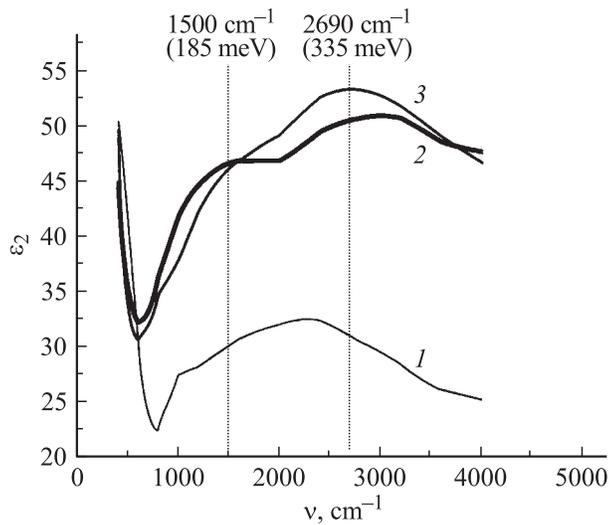


Рис. 3. Спектральные зависимости мнимой части функции диэлектрической проницаемости ε_2 кристаллов, спектры отражения которых представлены на рис. 2.

в кристаллах Bi_2Te_3 . Как видно из рис. 1 (кривые 1 и 2), увеличение температуры приводит к смещению плазменного минимума в низкочастотную часть спектра, что в соответствии с выражением

$$(\omega_p)^2 = \frac{e^2}{2\varepsilon_\infty} \left[\frac{n_1}{m_1} + \frac{n_2}{m_2} \right], \quad (1)$$

учитывающим вклад в плазменные эффекты различных групп свободных носителей заряда с концентрациями $n_{1,2}$ и эффективными массами $m_{1,2}$, свидетельствует об увеличении парциального вклада тяжелых носителей заряда вследствие температурного смещения уровня химического потенциала в глубину валентной зоны. Аналогичная картина температурного смещения плазменных частот наблюдается и в кристаллах висмут–сурьма [9].

Таким образом, полученные экспериментальные данные указывают на сближение энергии, соответствующей резонансной частоте возбуждения продольных колебаний плотности свободных носителей заряда (плазмона), и ширины запрещенной зоны в кристаллах теллурида висмута вследствие легирования. Хорошо известно, что это сближение может быть причиной увеличения интенсивности электрон-плазмонного взаимодействия [10]. Одно из проявлений этого взаимодействия заключается в изменении механизма релаксации неравновесных носителей заряда, что обусловлено усилением роли рекомбинации электронно-дырочных пар с образованием плазмона, наблюдающейся в случае выполнения условия $\hbar\omega_p \lesssim E_{g\text{opt}}$ ($E_{g\text{opt}}$ — оптическая ширина запрещенной зоны). При сближении энергии плазмона и ширины запрещенной зоны интенсивность рекомбинации через плазмонный канал усиливается и оказывается на 2 порядка больше интенсивности излучательной или ударной рекомбинации [10]. Это обстоятельство должно приводить к резкому усилению рассеяния носителей заряда.

Этот вывод подтверждается и исследованиями, выполненными в работе [4], в ходе которых было обнаружено увеличение параметра рассеяния от 0.1 до 0.3 при введении примеси олова в кристаллы $\text{Bi}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$, что говорит о появлении дополнительного механизма рассеяния электронов.

Наблюдающееся в легированных кристаллах Bi_2Te_3 сближение энергии плазменных колебаний и ширины запрещенной зоны может повлиять и на температурную зависимость кинетических коэффициентов. Так, в работе [2] приводятся температурные зависимости электропроводности (σ) легированных и нелегированных кристаллов Bi_2Te_3 , изображенные на рис. 4. Как видно из рис. 4, при $T = 78$ К величина электропроводности легированного кристалла оказывается в 6 раз меньше, чем электропроводность чистого нелегированного образца, что свидетельствует о существовании дополнительного механизма рассеяния носителей, который по некоторой причине не действует при $T = 300$ К (в этом случае электропроводности нелегированного и легированного образцов практически выравниваются). Из приведенных выше результатов исследования оптических свойств легированных кристаллов Bi_2Te_3 следует, что таким механизмом рассеяния может быть электрон-плазмонное взаимодействие. Действительно, при $T = 78$ К энергия плазменных колебаний оказывается гораздо ближе к ширине запрещенной зоны именно в легированных кристаллах. Так, если в нелегированных образцах Bi_2Te_3 при $T = 78$ К параметр, характеризующий интенсивность электрон-плазмонного взаимодействия, $\rho = E_{g\text{opt}}/\hbar\omega_p$, ≈ 2.8 , то в легированных образцах $\rho \approx 1.3$. С увеличением температуры плазменные частоты в легированных кристаллах смещаются в длинноволновый диапазон, соотношение $\rho = E_{g\text{opt}}/\hbar\omega_p$ возрастает, что и приводит к уменьшению рассеяния носителей заряда и, как следствие, к возрастанию электропроводности.

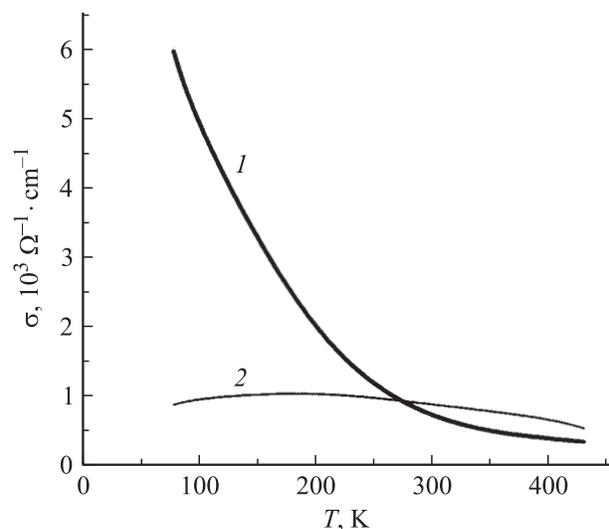


Рис. 4. Температурные зависимости электропроводности для нелегированного Bi_2Te_3 (1) и легированного оловом кристалла $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$ (2).

Таким образом, полученные в ходе исследования оптических свойств кристаллов Bi_2Te_3 результаты позволяют установить факт сближения энергий элементарных возбуждений в межзонном и плазмонном спектрах, происходящего вследствие легирования исходного материала примесями как акцепторного, так и донорного типа. В связи с этим представляется необходимым исследование зависимости между сближением энергий указанных элементарных возбуждений электронной системы и физическими свойствами полупроводниковых материалов, широко использующихся для создания термоэлектрических преобразователей энергии.

Список литературы

- [1] М.К. Житинская, С.А. Немов, Т.Е. Свечникова, П. Рейнхаус, Э. Мюллер. ФТП, **34** (12), 1417 (2000).
- [2] М.К. Житинская, С.А. Немов, Т.Е. Свечникова, Э. Мюллер. В сб.: *Термоэлектрики и их применения* (СПб., Изд-во ФТИ им. А.И. Иоффе, 2000) с. 42.
- [3] Т.Е. Свечникова, П.П. Константинов, М.К. Житинская, С.А. Немов, Д. Плачек, Е. Мюллер. В сб.: *Термоэлектрики и их применения* (СПб., Изд-во ФТИ им. А.И. Иоффе, 2002) с. 151.
- [4] М.К. Житинская, С.А. Немов, М.Ю. Никулина, Т.Е. Свечникова. В сб.: *Термоэлектрики и их применения* (СПб., Изд-во ФТИ им. А.И. Иоффе, 2002) с. 157.
- [5] Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов. *Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3* (М., Наука, 1972).
- [6] К.Н. Unkelbach, Ch. Becker, H. Kohler, A.V. Middendorff. Phys. Status Solidi, **60** (1), 41 (1973).
- [7] J. Horak, P. Lostak, J. Geurts. Phys. Status Solidi B, **167**, 459 (1991).
- [8] Т.Е. Свечникова, С.Н. Чижевская, Н.В. Поликарпова. Изв. АН СССР. Неорг. матер., **23** (7), 1128 (1987).
- [9] В.М. Грабов, Н.П. Степанов. ФТП, **35** (6), 734 (2001).
- [10] P. Tussing, W. Rosental, A. Hang. Phys. Status Solidi B, **52** (2), 451 (1972).

Редактор Л.В. Шаронова

Optical properties of doped bismuth telluride crystals in the plasma effects region

N.P. Stepanov, S.A. Nemov*, M.K. Zhitinskaya*, T.E. Svechnikova*

N.G. Chernyshevsky Zabaikalsky State Hummanitarian–Pedagogical University, 672000 Chita, Russia

* St. Petersburg State Polytechnical University, 195251 St. Petersburg, Russia

Abstract Optical properties of bismuth telluride crystals doped with donor and acceptor impurities have been investigated. In infrared spectral region, in which primary electron system excitations are observed, approaching of energy corresponding to resonance frequency of free carriers plasma oscillation (plasmon) to band-gap energy has been discovered. Indicated approaching varies the intensity of electron–plasmon interaction affecting the course of recombination process in materials widely used for creation of thermoelectric energy converters.