

Особенности спектров отражения монокристаллов твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{—Sb}_2\text{Te}_3$ в области плазменных эффектов

© Н.П. Степанов[¶], А.А. Калашников

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

(Получена 2 февраля 2010 г. Принята к печати 12 февраля 2010 г.)

Исследованы спектры отражения монокристаллов твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{—Sb}_2\text{Te}_3$, содержащих 0, 10, 25, 40, 50, 60, 65, 70, 80, 90, 99.5 и 100 мол% Sb_2Te_3 , в диапазоне $400\text{—}4000\text{ см}^{-1}$ при температуре $T = 291\text{ К}$ и ориентации вектора напряженности электрического поля \mathbf{E} перпендикулярно тригональной оси кристалла C_3 ($\mathbf{E} \perp C_3$). Спектры имеют вид, характерный для плазменного отражения, и содержат особенности в диапазоне $1250\text{—}3000\text{ см}^{-1}$, соответствующем оптической ширине запрещенной зоны $E_{g\text{opt}}$. Интенсивность особенностей усиливается при увеличении содержания Sb_2Te_3 в составе твердого раствора $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{—Sb}_2\text{Te}_3$ до 80 мол%. Дальнейшее увеличение содержания Sb_2Te_3 сопровождается разрывами в функциональных зависимостях параметров, характеризующих плазменные колебания свободных носителей заряда от состава твердого раствора, а также резким увеличением $E_{g\text{opt}}$.

1. Введение

Полупроводниковые материалы на основе теллурида висмута, Bi_2Te_3 , и теллурида сурьмы, Sb_2Te_3 , в настоящее время широко используются для создания термоэлектрических преобразователей энергии, работающих в интервале температур $T = 200\text{—}350\text{ К}$. В то же время актуальной остается задача улучшения характеристик термоэлектрических материалов, что предполагает всестороннее исследование их физических, в том числе оптических свойств. Исследуя оптические функции, можно в ряде случаев получить информацию о состоянии электронной системы материала, не вдаваясь в конкретизацию картины механизмов рассеяния носителей заряда, обычно весьма сложную, чего не избежать при интерпретации данных, полученных при исследовании явлений переноса.

В предшествующих исследованиях оптических свойств кристаллов твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{—Sb}_2\text{Te}_3$, результаты которых представлены в работах [1,2], получены данные о положении края фундаментального поглощения, а также о его смещении в зависимости от температуры (рис. 1). Как видно из рис. 1, зависимость коэффициента поглощения α от энергии фотона делится на две почти линейные области с различным наклоном, что указывает на вклад непрямых и прямых межзонных переходов. В работе [3] исследовался край фундаментального поглощения в пленках теллурида висмута и также было показано, что наблюдаемая зависимость коэффициента поглощения может быть представлена в виде двух составляющих, обладающих различными частотными зависимостями, которые соответствуют прямым и непрямым разрешенным межзонным переходам. При этом наименьший энергетический зазор, отделяющий валентную зону от зоны проводимости, соответствует прямым переходам, при комнатной температуре он близок к 0.13 эВ , что хорошо согласуется с результа-

тами, приведенными в работе [4]. Как следует из рис. 1, оптическая ширина запрещенной зоны $E_{g\text{opt}}$ возрастает от Bi_2Te_3 к Sb_2Te_3 и уменьшается с ростом температуры ($E_{g\text{opt}}/dT = -1.5 \cdot 10^{-4}\text{ эВ/град}$) [4]. Установлено [2], что в кристаллах твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{—Sb}_2\text{Te}_3$, содержащих $\sim 80\text{ мол}\%$, оптическая ширина запрещенной зоны $E_{g\text{opt}}$ резко увеличивается и плохо согласуется с термической шириной запрещенной зоны $E_{g\text{therm}}$. Причина таких изменений в величине одного из основных параметров кристалла, обладающего высокой термоэлектрической эффективностью, остается невыясненной.

В кристаллах Bi_2Te_3 , легированных примесью олова в количестве от 0 до $3 \cdot 10^{20}\text{ см}^{-3}$, наблюдалось сближение энергии плазменных колебаний свободных носителей заряда E_p и оптической ширины запрещенной зоны $E_{g\text{opt}}$, сопровождающееся увеличением затухания плазмонов [5]. Исследование оптических функций теллурида висмута, содержащего примеси донорного и акцептор-

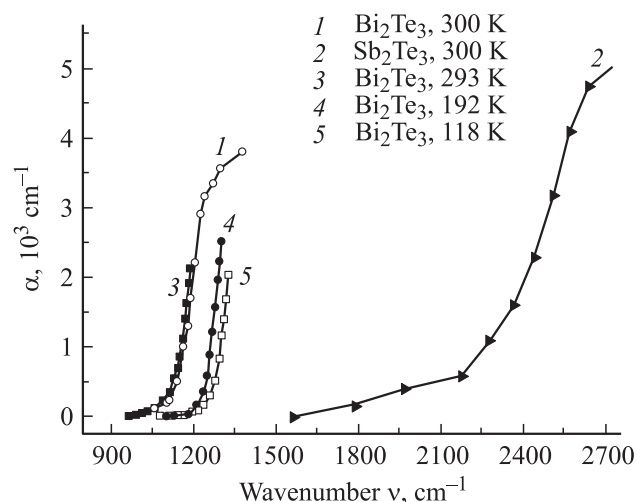


Рис. 1. Спектры коэффициента поглощения кристаллов Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 ; 1, 2 — данные [2]; 3, 4, 5 — данные [1].

[¶] E-mail: NPStepanov@academ.chita.ru

ного типов, выполненное в работе [6], также позволило обнаружить сближение энергий элементарных возбуждений в межзонном и плазмонном спектрах, сопровождающееся увеличением пространственной электрической однородности. Это проявляется, например, в уменьшении величины флуктуаций термоэдс, описанных в работах [7]. В связи с этим целью данной работы является изучение закономерностей изменения оптических свойств кристаллов твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{—Sb}_2\text{Te}_3$ в спектральном диапазоне, соответствующем E_p и $E_{g\text{opt}}$.

2. Кристаллы и методика эксперимента

Исследовались монокристаллы твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{—Sb}_2\text{Te}_3$, содержащие 0, 10, 25, 40, 60, 65, 70, 80, 90, 99.5 и 100 мол% Sb_2Te_3 , выращенные методом Чохральского. В качестве исходных материалов использовались Te, Sb, Bi, содержащие 99.9999% по массе основного вещества. Химический состав выращенных монокристаллов определялся методом атомно-адсорбционной спектроскопии. Качество монокристаллов контролировалось методом рентгеновской дифракционной топографии. Монокристаллы имели толщину 15–20 мм, хорошо выраженные плоскости спайности и массу 200–300 г. Образцы для оптических измерений вырезались при помощи электроискровой резки, а затем очищались травлением. Поверхность для исследования спектра коэффициента отражения $R(\nu)$ получалась сколом кристалла, охлажденного до температуры жидкого азота, по плоскости спайности, перпендикулярной тригональной оси кристалла C_3 . Спектры отражения неполяризованного излучения регистрировались от свежеприготовленного скола кристалла, обладающего зеркальным блеском. Угол падения излучения на образец не превышал 8° , при этом вектор напряженности электрического поля \mathbf{E} падающего на кристалл электромагнитного излучения практически перпендикулярен C_3 ($\mathbf{E} \perp C_3$). Измерения проводились на фурье-спектрометре PERKIN ELMER 1720X в диапазоне волновых чисел $\nu = 400\text{—}4000\text{ см}^{-1}$ с разрешением 1 см^{-1} при температуре $T = 291\text{ К}$.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

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 процентного содержания Sb_2Te_3 в твердом растворе $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{—Sb}_2\text{Te}_3$. Наблюдающийся минимум коэффициента отражения обусловлен плазменным резонансом свободных носителей заряда. Минимум отражения, частота которого в первом приближении совпадает с резонансной частотой плазменных колебаний свободных носителей заряда ω_p , при увеличении содержания Sb_2Te_3 в твердом растворе смещается в

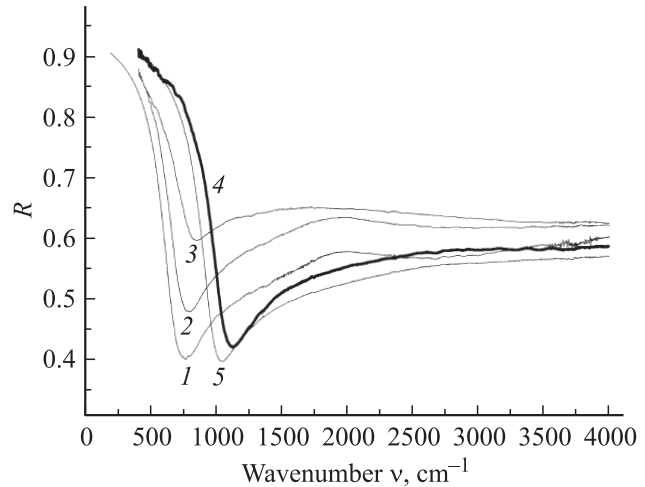


Рис. 2. Спектры коэффициента отражения R кристаллов твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{—Sb}_2\text{Te}_3$ в неполяризованном излучении при $T = 291\text{ К}$, $\mathbf{E} \perp C_3$. Содержание Sb_2Te_3 , мол%: 1 — 65, 2 — 70, 3 — 80, 4 — 99.5, 5 — 100.

высокочастотную область. Это можно объяснить увеличением концентрации свободных носителей заряда n , обладающих эффективной массой m^* , зарядом e и находящихся в среде, характеризующейся высокочастотной диэлектрической проницаемостью ϵ_∞ , так как

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{m^* \epsilon_\infty \epsilon_0}}. \quad (1)$$

(ϵ_0 — электрическая постоянная). Известно, что в кристаллах твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{—Sb}_2\text{Te}_3$ увеличение содержания Sb_2Te_3 сопровождается увеличением n [4,8]. Отметим, что зависимость спектрального положения плазменного минимума от содержания Sb_2Te_3 в твердом растворе имеет немонотонный характер. В образцах, содержащих до 80 мол% Sb_2Te_3 (кривые 1–3 на рис. 2), плазменный минимум плавно смещается в высокочастотную область от 750 до 850 см^{-1} , затем волновое число ν_{min} , соответствующее минимуму, скачком достигает значения 1100 см^{-1} (кривая 4), а в теллуриде сурьмы (кривая 5) значение ν_{min} уменьшается до 1000 см^{-1} .

Из рис. 2 также видно, что в спектрах отражения кристаллов, содержащих до 80 мол% Sb_2Te_3 , наблюдаются особенности в диапазоне 1500–2500 см^{-1} . Так, на кривых 1 и 2 в высокочастотном по отношению к плазменному краю диапазоне спектра появляется размытый максимум отражения, который практически сливается с плазменным минимумом в кристалле, содержащем 80 мол% теллурида сурьмы (кривая 3). Это приводит к увеличению коэффициента отражения в плазменном минимуме и уменьшению наклона плазменного края, что свидетельствует об усилении затухания плазменных колебаний свободных носителей заряда. Особенности, наблюдающиеся в спектрах отражения (кривые 1–3), можно связать с наличием в диапазоне 1500–2500 см^{-1}

Состав и характеристики исследованных кристаллов твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Sb}_2\text{Te}_3$

№ образца	Кристалл	Содержание Sb_2Te_3 , мол%	$\omega_{p\perp}$, 10^{13} c^{-1}	$\epsilon_{\infty\perp}$	$\tau_{\text{opt}\perp}$, 10^{-14} c	n , 10^{19} cm^{-3}
1	Bi_2Te_3	0	3.3	45	2.5	1.3
2	$\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_3$	10	4.7	41	2.5	0.8
3	$\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_3$	10	3.5	52	3.1	0.9
4	$\text{Bi}_{1.2}\text{Sb}_{0.8}\text{Te}_3$	40	8.3	57	2.6	1.8
5	BiSbTe_3	50	7.8	78	2.2	1.6
6	$\text{Bi}_{0.8}\text{Sb}_{1.2}\text{Te}_3$	60	10.4	81	2.4	2.3
7	$\text{Bi}_{0.7}\text{Sb}_{1.3}\text{Te}_3$	65	12.6	85	2.3	3.3
8	$\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{1.4}\text{Te}_3$	70	12.9	80	1.7	4.2
9	$\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{1.4}\text{Te}_3$	70	13.0	81	1.8	
10	$\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$	80	14.2	89	1.54	4.8
11	$\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{1.8}\text{Te}_3$	90	14.1	83	1.63	5.1
12	$\text{Bi}_{0.01}\text{Sb}_{1.99}\text{Te}_3$	99.5	19.4	62	1.96	
13	$\text{Bi}_{0.01}\text{Sb}_{1.99}\text{Te}_3$	99.5	19.4	69	2.06	
14	Sb_2Te_3	100	17.9	55	2.15	8
15	Sb_2Te_3	100	17.5	57	2.93	8

Примечание. В приводимых параметрах нижний индекс „ \perp “ указывает на геометрию $\mathbf{E} \perp C_3$.

дополнительного, по отношению к плазменному, механизма взаимодействия падающего электромагнитного излучения с кристаллом. Энергетический диапазон проявления особенностей в спектрах отражения соответствует ширине запрещенной зоны в кристаллах $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Sb}_2\text{Te}_3$, а следовательно, не исключено влияние межзонных переходов. Интересно отметить, что максимальная интенсивность проявления особенностей в спектрах отражения наблюдается в твердых растворах $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Sb}_2\text{Te}_3$, содержащих 80 мол% Sb_2Te_3 , в которых, по данным работы [5], был обнаружен скачок оптической ширины запрещенной зоны $E_{g\text{opt}}$. Действительно, в исследованных нами кристаллах, содержащих более 80% Sb_2Te_3 , особенности исчезают (кривая 5) и спектры приобретают вид, характерный для поведения плазмы свободных носителей заряда, описываемого в рамках классической модели.

С целью получения более детальной информации спектры отражения анализировались при помощи соотношений Крамерса–Кронига,

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

позволяющих рассчитать частотную зависимость фазового угла отраженного излучения $\theta(\omega)$, а затем восстановить спектральные зависимости действительной, ϵ_1 , и мнимой, ϵ_2 , частей функции диэлектрической проницаемости, функции энергетических потерь $-\text{Im} \epsilon^{-1} = \epsilon_2(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{-1}$, характеризующей скорость производства энтропии в системе, а также коэффициента поглощения α . Моделирование полученных таким образом ϵ_1 и ϵ_2 , а также функции энергетических потерь позволили определить ω_p , ϵ_{∞} и оптическое время релаксации τ_{opt} исследованных кристаллов, химический состав и перечисленные параметры которых

представлены в таблице. Как видно из таблицы, переход от кристаллов, содержащих 80 мол% Sb_2Te_3 в твердом растворе $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Sb}_2\text{Te}_3$, к теллуриду сурьмы сопровождается быстрыми изменениями в величине всех параметров, характеризующих плазменные колебания: ω_p , ϵ_{∞} , τ_{opt} . Например, оптическое время релаксации τ_{opt} оказывается минимальным в кристалле $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ и увеличивается на 30% в кристалле Sb_2Te_3 . Причина такого поведения может быть связана с особенностями, наблюдающимися в спектрах отражения и соответственно в спектрах других оптических функций. Так, на рис. 3 приведены спектры коэффициента поглощения ряда образцов, полученные при помощи соотношений Крамерса–Кронига (2) из спектров отражения. Низкочастотное увеличение коэффициента поглощения обусловлено свободными носителями заряда, а высокочастотное, наблюдающееся в образцах, содержащих 50, 70 и 80 мол% Sb_2Te_3 , может быть интерпретировано как край фундаментального поглощения. Действительно, величина $E_{g\text{opt}}$, определенная экстраполяцией края фундаментального поглощения на ось частот, например, для кристалла BiSbTe_3 (рис. 3, кривая 1), дает значение 170 мэВ, хорошо согласующееся с результатами, представленными в работе [2]. Из рис. 3 видно, что именно в кристалле, содержащем 80 мол% Sb_2Te_3 (кривая 3), происходит максимальное сближение полос поглощения, обусловленных свободными носителями и межзонными переходами. При этом возрастает величина поглощения в окне относительной прозрачности, край фундаментального поглощения существенно деформируется, а плазменный край (кривая 3 на рис. 2) становится более пологим. Необходимо также отметить, что спектр отражения кристалла Sb_2Te_3 (кривая 5 на рис. 2) не имеет особенностей, а в спектре коэффициента поглощения (кривая 4 на рис. 3) отсутствует высокочастотное увеличение коэффициента поглощения до верхней

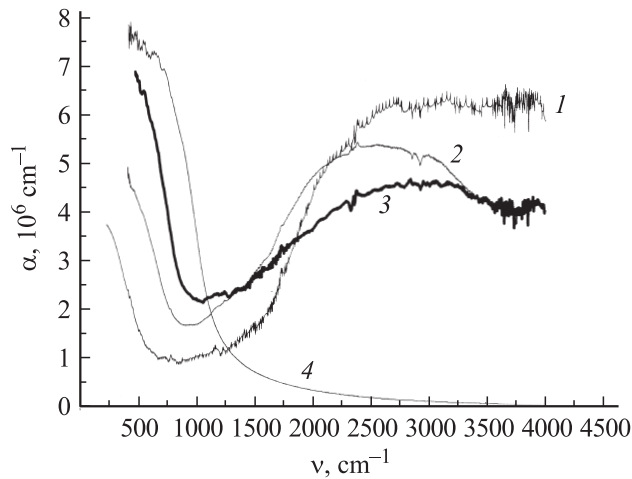


Рис. 3. Спектральные зависимости коэффициента поглощения в кристаллах $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ при $T = 291 \text{ K}$, $\mathbf{E} \perp C_3$. Содержание Sb_2Te_3 , мол%: 1 — 50, 2 — 70, 3 — 80, 4 — 99.5.

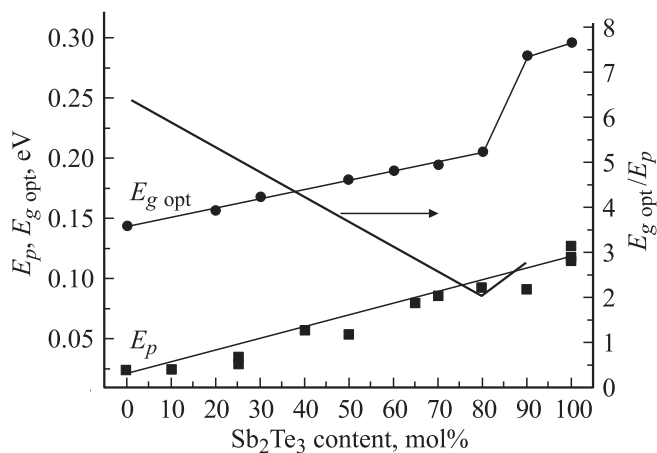


Рис. 4. Зависимости энергии плазмона E_p , оптической ширины запрещенной зоны $E_{g\text{opt}}$, а также соотношения $E_{g\text{opt}}/E_p$ от состава твердого раствора $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$.

границы исследованного диапазона 4000 cm^{-1} . Это указывает на существенное увеличение оптической ширины запрещенной зоны. Таким образом, скачок в величине $E_{g\text{opt}}$, описанной еще в работе [2], обнаруживается и в исследованных нами кристаллах.

Из изложенного следует, что при содержании 80 мол% Sb_2Te_3 в составе твердого раствора $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ наблюдаются:

- максимальная интенсивность проявления особенностей в спектрах отражения;
- разрывы в функциональных зависимостях параметров ω_p , ε_∞ , τ_{opt} , характеризующих плазменные колебания свободных носителей заряда, от состава твердого раствора;
- увеличение оптической ширины запрещенной зоны $E_{g\text{opt}}$.

Более того, в работе [9] представлены результаты исследования магнитной восприимчивости χ , выполнен-

ного для тех же кристаллов, результаты исследования оптических функций которых рассматриваются в данной работе. Было установлено, что при содержании 80 мол% Sb_2Te_3 в составе твердого раствора $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ происходит резкое уменьшение анизотропии магнитной восприимчивости. Отношение $\chi_{\parallel}/\chi_{\perp}$ изменяется от 1.85 в кристаллах, содержащих 60 мол% Sb_2Te_3 , до ~ 1 в кристаллах, содержащих 80 мол% Sb_2Te_3 , где компоненты магнитной восприимчивости χ_{\parallel} и χ_{\perp} соответствуют параллельной и перпендикулярной ориентации вектора напряженности магнитного поля \mathbf{H} относительно тригональной оси C_3 .

Существует и еще одна закономерность, которую необходимо отметить. Так, на рис. 4 представлены зависимости энергии плазмона $E_p = \hbar\omega_p$ и $E_{g\text{opt}}$ от состава твердого раствора $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$, а также их соотношение $E_{g\text{opt}}/E_p$. Как видно из рисунка, наблюдается сближение указанных энергий, происходящее при увеличении содержания Sb_2Te_3 от 0 до 80 мол%, после чего соотношение $E_{g\text{opt}}/E_p$ вновь возрастает, так как скачком увеличивается $E_{g\text{opt}}$. Вместе с вышеизложенным это позволяет утверждать, что сближение энергий плазменных колебаний свободных носителей заряда и межзонных переходов, наблюдающееся в кристаллах твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ при увеличении содержания Sb_2Te_3 от 0 до 80 мол%, приводит к усилению электрон-плазмонного взаимодействия [10] и, как следствие, к существенному изменению физических характеристик материала.

Работа выполнена в рамках АВЦП „Развитие научного потенциала высшей школы“.

Список литературы

- [1] J.G. Austin. Proc. Phys. Soc., **72**, 549 (1958).
- [2] R. Sehr, L.R. Testardi. J. Phys. Chem. Sol., **23**, 1219 (1962).
- [3] А.Н. Вейс. В сб.: *Термоэлектрики и их применения*, под ред. М.В. Ведерникова, Л.Н. Лукьяновой (СПб., Изд-во ФТИ им. А.И. Иоффе, 2006) с. 66.
- [4] Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов. *Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3* (М., Наука, 1972) с. 221.
- [5] J. Horak, P. Lostak, J. Geurts. Phys. Status Solidi B, **167**, 459 (1991).
- [6] Н.П. Степанов, С.А. Немов, М.К. Житинская. ФТП, **41** (7), 808 (2007).
- [7] М.К. Житинская, С.А. Немов, Т.Е. Свечникова, П. Рейнхаус, Э. Мюллер. ФТП, **34** (12), 1417 (2000).
- [8] Л.Д. Иванова, Л.И. Петрова, Ю.В. Гранаткина, В.С. Земсков. В сб.: *Термоэлектрики и их применения*, под ред. М.В. Ведерникова, Л.Н. Лукьяновой (СПб., Изд-во ФТИ им. А.И. Иоффе, 2006) с. 236.
- [9] Н.П. Степанов, А.К. Гильфанов, Л.Д. Иванова, Ю.В. Гранаткина. ФТП, **42** (4), 410 (2008).
- [10] A. Elci. Phys. Rev. B, **16** (12), 5443 (1999).

Редактор Л.В. Шаронова

Features in reflection spectra of $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Sb}_2\text{Te}_3$ solid solution single crystals in the region of plasma effects

N.P. Stepanov, A.A. Kalachnicov

N.G. Chernyshevsky Zabaikalsky State
Humanitarian-Pedagogical University,
672000 Chita, Russia

Abstract Reflectance spectra of $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Sb}_2\text{Te}_3$ solid solution single crystals containing 0, 10, 25, 40, 50, 60, 65, 70, 80, 90, 99.5 and 100 mol% of Sb_2Te_3 have been studied in the 40–4000 cm^{-1} wavenumber range at the temperature $T = 291$ K and the electric field strength vector perpendicular to the trigonal crystal axis C_3 ($\mathbf{E} \perp C_3$). The spectra have the form characteristic for the plasma reflection and contain features in the range 1250–3000 cm^{-1} coinciding with the width of the optical gap $E_{g\text{opt}}$. The intensity of the features increases with increase of Sb_2Te_3 content in the solid solution $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Sb}_2\text{Te}_3$ to 80 mol%. Further increase of the Sb_2Te_3 content is accompanied by discontinuities in the functional dependences of the parameters characterizing the plasma oscillations of free carriers on the composition of the solid solution, as well as the sharp increase of $E_{g\text{opt}}$.