

Спектры отражения кристаллов $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3:\text{Sn}$ в широкой ИК области

© С.А. Немов^{1,2}, Ю.В. Улашкевич³, А.А. Аллахха¹

¹ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
195251 Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“ им. В.И. Ульянова (Ленина),
197376 Санкт-Петербург, Россия

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

E-mail: nemov_s@mail.ru

(Получена 27 марта 2017 г. Принята к печати 5 августа 2017 г.)

Измерены спектры отражения кристалла $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3:\text{Sn}$ в диапазоне $50\text{--}7900\text{ см}^{-1}$. Спектры имеют особенности, характерные для плазменных колебаний носителей и вклада фононов. Показано, что использование в рамках теории Друде–Лоренца диэлектрической функции, включающей вклады плазменных колебаний дырок и двух фононов, хорошо описывает экспериментальные данные, полученные при комнатной температуре и при температуре $T = 78\text{ К}$.

DOI: 10.21883/FTP.2017.10.45011.8592

1. Введение

Теллурид висмута является основным материалом для холодильников Пельтье и термогенераторов, работающих вблизи комнатной температуры и поэтому уже более полувека представляет большой интерес для интенсивного изучения. Основные результаты ранних исследований были систематизированы и обобщены в монографии 1972 г. [1]. Поэтому в данной статье мы приводим ссылки на известные нам более поздние работы. При рассмотрении результатов, выполненных к настоящему времени исследований, обращает на себя внимание неоднозначность и даже противоречивость интерпретации экспериментальных данных по теллуридам Bi и Sb с дырочной проводимостью, а также твердых растворов на их основе [1–5]. В частности, при анализе явлений переноса используются как однозонная [4], так и двухзонная модели [5] энергетического спектра дырок. При этом наблюдается значительный разброс значений физических параметров. На наш взгляд, это обусловлено особенностями физико-химических свойств соединений $\text{A}_2^{\text{V}}\text{B}_3^{\text{VI}}$. Во-первых, кристаллы халькогенидов висмута и сурьмы растут со значительным отклонением от стехиометрического состава, что приводит к образованию большого количества разнообразных электрически активных точечных дефектов. Типичные концентрации носителей тока в кристаллах Bi_2Te_3 составляют величины порядка 10^{18} см^{-3} и имеют более высокие значения в других соединениях. Во-вторых, имеются трудности выращивания совершенных монокристаллов достаточно больших размеров в направлении тригональной оси C_3 , что связано с их низкой механической прочностью из-за преимущественно ван-дер-ваальсового характера связи между квинтетами. В-третьих, кристаллы слоистых соединений $\text{A}_2^{\text{V}}\text{B}_3^{\text{VI}}$ обладают ромбоэдрической симметрией кристаллической решетки и в связи с этим характеризуются значительной анизотропией физических свойств, зависящих к тому же от дефектности кристаллов.

Значительное количество информации о свойствах электронной подсистемы кристаллов $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ было получено из анализа спектров отражения [1,6–13]. Однако найденные из этих спектров параметры плазменных колебаний, так же как в случае кинетических явлений, характеризуются значительным разбросом их величин. Кроме того, обращает на себя внимание относительная узость используемого для исследований спектрального диапазона, не позволяющая выявить вклад решеточных колебаний в спектры отражения.

Поэтому целью настоящей работы заключается в измерении отражения от наиболее совершенных кристаллов $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ в широкой спектральной области ИК диапазона.

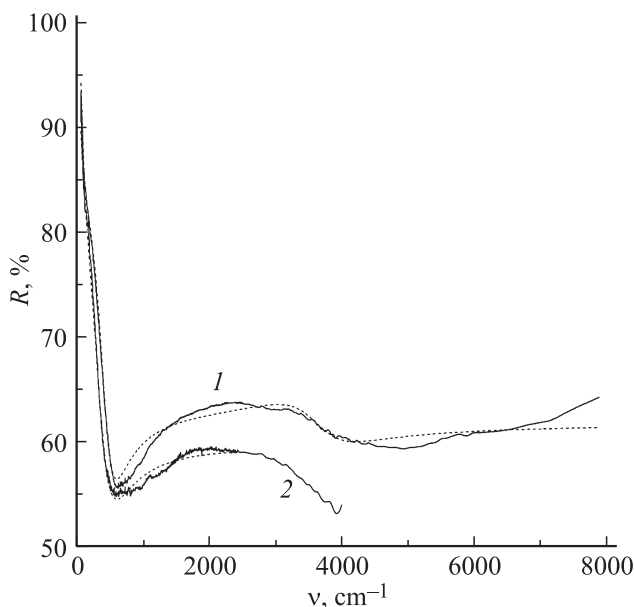
2. Образцы

Исследованные кристаллы были выращены методом Чохральского по технологии, разработанной в институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, и основанной на подпитке жидким расплавом монокристаллов халькогенидов сурьмы и висмута в разных кристаллографических направлениях. Технология роста монокристаллов подробно описана в работе [14]. С использованием данного метода были получены весьма совершенные и однородные по составу кристаллы достаточно больших размеров в заданных кристаллографических направлениях, в том числе в направлении, параллельном тригональной оси. Монокристаллы имели толщину $15\text{--}20\text{ мм}$ и хорошо выраженные плоскости спайности. Электрическая однородность кристаллов оценивалась по локальным значениям коэффициента термоэдс (величина которого определяется концентрацией носителей тока) в разных точках поверхности монокристаллов. Разброс значений термоэдс не превышал $2\text{--}3\%$. Все выращенные кристаллы обладали дырочной проводимостью.

Для обеспечения большей однородности кристаллов $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ в шихту вводилась примесь Sn. Выполненные ранее исследования электрофизических свойств кристаллов показали [15], что легирование оловом приводит к их необычайно высокой пространственной электрической однородности, причем наилучшую однородность имели кристаллы с содержанием олова 1 ат.%. Именно эти кристаллы $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3 : \text{Sn}$ были использованы нами для оптических исследований.

3. Эксперимент

Температурные измерения спектров отражения $R(\nu)$ в диапазоне $50\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ производились на инфракрасном фурье-спектрометре IFS-113v фирмы Bruker. Использовались майларовые светоделители различной толщины, а также светоделитель KBr; источниками излучения служили дейтериевая лампа и глобар для длинноволнового (FIR) и среднего (MIR) диапазонов соответственно. Для измерения спектров отражения образцы помещались в криостат, закрепленный в приставке зеркального отражения фирмы Bruker, угол падения луча на образец не превышал 8° , спектральное разрешение составляло 1 см^{-1} , точность поддержания температуры $\pm 1\text{ К}$. Измерения спектров в диапазоне $400\text{--}7900\text{ см}^{-1}$ при комнатной температуре производились на спектрофотометре 1720X фирмы Perkin Elmer с помощью приставки отражения этой же фирмы. Для образца при различных условиях проводилось несколько измерений, спектры усреднялись и „сшивались“ на общем краю диапазонов FIR и MIR. Каждое измерение проводилось со



ИК спектры отражения от скола кристалла $\text{Bi}_2\text{Te}_3 : \text{Sn}$ при различных температурах (сплошные линии), К: 1 — 300, 2 — 78; аппроксимационные кривые согласно (1) (см. табл. 2) — пунктирные линии.

свежеприготовленным сколом кристалла по плоскости спайности за счет отрыва тонкого слоя кристалла с помощью скотча. Полученные нами спектры отражения приведены на рисунке.

4. Результаты и их обсуждение

Рассмотрим более подробно полученные нами спектры отражения $R(\nu)$. Как видно из рисунка, при комнатной температуре минимум $R(\nu)$ при 580 см^{-1} имеет характерный для плазменных колебаний вид, а именно наблюдаются крутой подъем с низкочастотной стороны ($R \rightarrow 100\%$) и более плавный рост отражения с высокочастотной стороны. По мере увеличения волнового числа спектр отражения проходит через максимум и далее через еще один широкий минимум. Понижение температуры от комнатной до азотной не приводит к кардинальным изменениям вида спектра: происходит лишь уменьшение общего уровня отражения и расширение плазменного минимума, на основании чего нельзя однозначно судить о направлении его смещения при изменении температуры.

Для моделирования спектров и расчета параметров кристаллов в данной работе была использована следующая общая формула для диэлектрической функции, учитывающая вклад плазменных колебаний свободных носителей заряда и вклад колебаний n осцилляторов:

$$\begin{aligned} \varepsilon(\nu) &= \varepsilon_1(\nu) + i\varepsilon_2(\nu) \\ &= \varepsilon_\infty + \frac{\nu_p^2 \varepsilon_\infty}{-\nu^2 + i\nu\Gamma} + \sum_i^n \frac{S_i}{\nu_{i1}^2 - \nu^2 + i\nu\gamma_i}, \end{aligned} \quad (1)$$

где ε_1 и ε_2 — вещественная и мнимая составляющие диэлектрической проницаемости, ε_∞ — высокочастотная (на оптических частотах) диэлектрическая проницаемость, ν_{i1} — частоты осцилляторных колебаний, S_i — амплитуды осцилляторных колебаний, γ_i — демпфирование осцилляторов, ν_p — плазменная частота ($\omega_p = 2\pi c\nu_p$), Γ — демпфирование плазмы (время релаксации $\tau_p = 1/2\pi c\Gamma$), c — скорость света.

Последний терм в этой формуле учитывает взаимодействие плазменных колебаний с колебаниями кристаллической решетки, а также с их обертонами и составными частотами. Эта формула является естественным обобщением использованной в работе [16] формулы для описания спектров отражения с помощью диэлектрической функции, учитывающей вклад плазменных колебаний дырок и колебаний двух фононов.

Найденная согласно (1) плазменная частота ω_p в случае свободных носителей заряда (дырок) одного сорта для параболического закона дисперсии выражается формулой

$$\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi p e^2}{\varepsilon_\infty m_c^*}}, \quad (2)$$

где p — концентрация дырок, m_c^* — эффективная масса дырок.

Таблица 1. Характеристики спектров отражения кристаллов Bi_2Te_3 при комнатной температуре и вычисленные из них параметры

Источник	Область вычисления	$\nu_{\min}, \text{см}^{-1}$	$R_{\min}, \%$	ϵ_{∞}	$\omega_p \cdot 10^{-14}, \text{с}^{-1}$	$\tau_p \cdot 10^{14}, \text{с}$	$p \cdot 10^{-18}, \text{см}^{-3}$
[6]	10–600	208	55	80	0.11	4	0.27
[7]	200–2000	276	57.5	—	—	—	—
[8]	100–2500	356	52	72.3	0.53	3.5	—
[9]	100–2500	394	53	69.8	0.62	2.61	6.83
[10]	50–500	250	47	45	0.33	2.5	13
[11]	400–2500	—	—	49.3	0.643	1.71	—
[12]	35–2500	735	35	64	1.51	17.7	69
[13]	150–3000	440	56	—	0.642	—	7.4
+0.5% Sn [13]	150–3000	535	—	—	0.884	—	37
+1.0% Sn	50–2500	580	55.0	76.9	0.89	1.5	20.2

Таблица 2. Параметры расчета спектров отражения по формуле (1) с учетом плазмон-фононного взаимодействия

$T, \text{К}$	ϵ_{∞}	$\nu_{t1}, \nu_{t2}, \text{см}^{-1}$	$S_1, S_2, 10^6 \text{см}^{-2}$	$\gamma_1, \gamma_2, \text{см}^{-1}$	$\omega_p, 10^{-14}, \text{с}^{-1}$	$\tau_p, 10^{14}, \text{с}$	$p \cdot 10^{18}, \text{см}^{-3}$ [18]	$\frac{m_c^*}{m_0}$	$\sigma_{\text{el}}, \text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [18]	$\sigma_{\text{opt}}, \text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$
300	75.9	209	13.1	418	0.38	15.6	20.2	0.59	860	1505
78	61.4	0	13.8	566	0.24	3.54	6.51	0.58	670	112
300	69.8	202, 3560	13.4, 72.9	424, 1211	0.38	19.3	20.2	0.62	860	1760

Во всех известных нам после 1972 г. спектрах отражения кристаллов $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ наблюдался минимум, аналогичный описанному выше. Положения и величины этого минимума приведены в табл. 1, в этой же таблице приведены параметры кристаллов, вычисленные на основании спектров отражения в диапазонах, указанных во втором столбце таблицы. При этом почти во всех работах вычисления по формуле (1) производились при $n = 0$, т.е. без учета взаимодействия квантов света с колебаниями кристаллической решетки, лежащими для исследуемого кристалла в дальней ИК области спектра [17]. Исключением является работа [6], в которой модель (1) наряду с плазменными колебаниями учитывает колебания двух фононов, наблюдающихся в спектре. В то же время в работе [13], несмотря на измерения в длинноволновой области, этих колебаний обнаружено не было. Такое различие может быть связано с сильно различающимися концентрациями дырок в исследованных кристаллах.

Для адекватного сравнения с полученными ранее результатами расчет по формуле (1) измеренного в этой работе спектра при комнатной температуре первоначально был выполнен при учете только плазменных колебаний ($n = 0$). Полученные при этом характеристики представлены в последней строке табл. 1, из которой можно видеть, что вычисленные в этом случае параметры лежат в общем ряду с результатами, вычисленными в других работах. Вместе с тем наблюдается уже отмеченный выше значительный разброс как спектральных характеристик, так и вычисленных из спектров параметров кристаллов. По-видимому, это связано со значительным различием концентраций дырок в исследованных кристаллах.

Влияние учета взаимодействия плазменных колебаний дырок с колебаниями осцилляторов, несмотря на видимое отсутствие последних в спектре отражения, можно видеть из табл. 2, в которой представлены результаты расчета в том же диапазоне $50\text{--}2500 \text{см}^{-1}$ согласно (1) с учетом взаимодействия ИК-излучения с одним осциллятором ($n = 1$). Полученные при этом расчете параметры, в частности плазменная частота, время релаксации и эффективная масса дырок, вычисленная по формуле (2), значительно отличаются от величин, полученных при учете только плазменных колебаний (в последнем случае $m_c^*/m_0 = 0.11$). Обращает на себя внимание независимость эффективной массы от температуры.

Ширина осцилляторных колебаний γ_1 , составляющая величину в несколько сот обратных сантиметров, свидетельствует о том, что в данном случае речь идет об огибающей нескольких оборотов и составных частот колебаний кристаллической решетки, с которыми взаимодействуют ИК-фотоны. В связи с этим параметры осцилляторных колебаний являются некоторыми эффективными величинами и становятся понятными их изменения, происходящие при изменении температуры, поскольку при этом меняются как уровни заселенности, так и характеристики взаимодействия.

Близкое совпадение значений частот плазменных и фононных колебаний при комнатной температуре (см. табл. 2) является, по-видимому, случайным, однако, как уже отмечалось в работе [16], приводит к сильному изменению кривой отражения, в результате которого плазменная частота значительно отличается от частоты минимума на кривой отражения. По-видимому, такое явление следует считать характерным для всех

многоатомных кристаллов, в элементарной ячейке которых содержится несколько различных атомов. Это свидетельствует о необходимости измерения спектров отражения не только в средней, но и в длинноволновой области, а также о корректировке численных значений параметров, найденных ранее из спектров отражения в более узком интервале волновых чисел без учета вклада в диэлектрическую функцию осцилляторных колебаний.

Второй особенностью приведенного на рисунке спектра отражения является наличие широкого минимума в области 5000 см^{-1} . Наличие этого минимума обусловлено, по-видимому, присутствием в спектре отражения подъема, максимум которого приходится на область в районе 2500 см^{-1} и который неоднократно отмечался в более ранних измерениях (например, в работах [7,11]). В работе [11] появление дополнительного максимума в спектрах отражения в области $2000\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ объяснялось усилением электрон-плазмонного взаимодействия за счет сближения энергий плазмона и межзонных переходов. В рассматриваемом случае все три энергии (плазмона $E_p = 26\text{ мэВ}$, запрещенного перехода $E_g = 130\text{ мэВ}$ [1] и максимума отражения 310 мэВ) лежат на довольно большом расстоянии друг от друга и этот процесс представляется маловероятным.

Интересно отметить, что аппроксимация спектра отражения в полном измеренном диапазоне $50\text{--}7900\text{ см}^{-1}$ с помощью формулы (1) с участием двух осцилляторов ($n = 2$) дает аппроксимационную кривую, которая правильно и хорошо описывает эксперимент. Результаты расчета приведены в нижней строке табл. 2, аппроксимационная кривая показана на рисунке; при этом параметры плазменных и первого осцилляторного колебаний практически не меняются по сравнению с расчетом при $n = 1$ в диапазоне $50\text{--}2500\text{ см}^{-1}$. В обоих расчетах низкочастотное колебание можно связать с оптическими колебаниями решетки кристалла (обертон и составных частот фононов), однако отнесение высокочастотного колебания представляет определенные затруднения. Поэтому этот вопрос требует дальнейшего изучения.

Время релаксации τ_p (см. табл. 2) может быть использовано для оценки статической проводимости кристалла в плоскости скола путем экстраполяции частотной зависимости проводимости, выраженной в соответствии с формулой

$$\sigma(\omega) = \varepsilon_0 \omega \varepsilon_2(\omega), \quad (3)$$

при частоте $\omega \rightarrow 0$. Здесь ε_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума.

Вычисленные таким образом величины $\sigma_{\text{орт}}$ представлены в последнем столбце табл. 2. Можно видеть, что по порядку величины и по характеру изменения с температурой они правильно отражают проводимость, найденную при электрических измерениях. Значительные же различия этих величин могут быть обусловлены большой погрешностью определения времени релаксации при аппроксимации спектров отражения моделью Друде–Лоренца [16].

5. Заключение

Таким образом, в настоящей работе в спектральном диапазоне $50\text{--}7900\text{ см}^{-1}$ при нормальном падении луча света в направлении тригональной оси выполнено измерение спектров отражения $R(\nu)$ монокристалла с примесью олова. Особенности спектров отражения $R(\nu)$ в средней части исследованного диапазона свидетельствуют о наличии плазменных колебаний свободных носителей зарядов (дырок). В низкочастотной области спектра имеются особенности кривой отражения, связанные с вкладом оптических фононов. В области частот $4500\text{--}5500\text{ см}^{-1}$ обнаружен второй минимум отражения. Отмеченные особенности спектров отражения кристаллов Bi_2Te_3 количественно описываются моделью Друде–Лоренца с диэлектрической функцией, имеющей вклады плазменных колебаний и двух осцилляторов. Определены параметры модели, в том числе ε_∞ и эффективная масса проводимости дырок. Низкочастотный осциллятор описывает, по-видимому, вклад оптических фононов в отражение.

Список литературы

- [1] Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов. *Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3* (М., Наука, 1972).
- [2] Б.М. Гольцман, З.М. Дашевский, В.И. Кайданов, Н.В. Коломоец. *Пленочные термоэлементы* (М., Наука, 1985).
- [3] М.К. Житинская, С.А. Немов, Л.Д. Иванова. *ФТТ*, **44** (1), 41 (2002).
- [4] Л.Н. Лукьянова, В.А. Кутасов, П.П. Константинов. *ФТТ*, **47** (2), 224 (2005).
- [5] С.А. Немов, Н.М. Благих, А. Аллаххаж, Л.Д. Иванова, М.Б. Джафаров, А.Е. Демченко. *ФТТ*, **58** (11), 2208 (2016).
- [6] К.Н. Unkelbach, Ch. Becker, H. Kohler, A.V. Middendorf. *Phys. Status Solidi B*, **60**, K41 (1973).
- [7] M. Stordeur, M. Stolzer, H. Sobotta, V. Riede. *Phys. Status Solidi B*, **150**, 165 (1988).
- [8] P. Lostak, R. Novotny, J. Navratil, J. Sramkova. *Phys. Status Solidi A*, **106**, 619 (1988).
- [9] T. Plechacek, P. Lostak, J. Navratil, T. Gernohorsky. *Cryst. Res. Technol.*, **33**, 911 (1998).
- [10] Н.П. Степанов, А.А. Калашников, Ю.В. Улашкевич. *Опт. и спектр.*, **109**, 1138 (2010).
- [11] Н.П. Степанов, С.А. Немов, М.К. Житинская, Т.Е. Свечникова. *ФТП*, **41**, 808 (2007).
- [12] S.V. Dordevic, M.S. Wolf, N. Stojilovic, Hechang Lei, C. Petrovic. *J. Phys.: Condens. Matter*, **25**, 075501 (2013).
- [13] J. Horak, P. Lostak, J. Geurts. *Phys. Status Solidi B*, **167**, 459 (1991).
- [14] С.А. Немов, Г.Л. Тарангасов, В.И. Прошин, М.К. Житинская, Л.Д. Иванова, Ю.В. Гранаткина. *ФТП*, **43**, 1629 (2009).
- [15] М.К. Житинская, С.А. Немов, Т.Е. Свечникова, П. Рейнхаус, Э. Мюллер. *ФТП*, **34**, 1417 (2000).
- [16] С.А. Немов, Ю.В. Улашкевич, А.В. Поволоцкий, И.И. Хламов. *ФТП*, **50**, 1343 (2016).

- [17] W. Richter, H. Kohler, C.R. Becker. Phys. Status Solidi B, **84**, 619 (1977).
[18] М.К. Житинская, С.А. Немов, Т.Е. Свечникова. ФТТ, **40** (8), 1428 (1998).

Редактор А.Н. Смирнов

The reflection spectra of the crystal $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3:\text{Sn}$ in a wide infrared region

S.A. Nemov^{1,2}, Yu.V. Ulashkevich³, A.A. Allahkhah¹

¹ Peter the Great State Polytechnical University,
195251 St. Petersburg, Russia

² St. Petersburg Electrotechnical University „LETI“,
197376 St. Petersburg, Russia

³ Ioffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract There were measured the reflectance spectra of the crystal $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3:\text{Sn}$ in the range $50\text{--}7900\text{ cm}^{-1}$. The spectra have characterized features for the plasma oscillations carriers and phonon contributions. It is shown that using the dielectric function in the framework of the Drude–Lorentz theory, which includes the contributions of plasma oscillations of the holes and two phonons, describes well the experimental data at room temperature and at the temperature $T = 78\text{ K}$. There were determined plasma frequency of the plasmons, phonons and other parameters that are included in the dielectric function.