

02

## Закономерности температурных изменений спектров отражения инфракрасного излучения кристалла $\text{Bi}_{0.8}\text{Sb}_{1.2}\text{Te}_3$ в области возбуждения плазменных колебаний свободных носителей заряда и межзонных переходов

© Н.П. Степанов<sup>1</sup>, А.А. Калашников<sup>2</sup>

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

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

e-mail: np-stepanov@mail.ru

Поступила в редакцию 02.12.2020 г.

В окончательной редакции 08.01.2021 г.

Принята к публикации 22.01.2021 г.

Закономерности температурного поведения спектров отражения кристалла  $\text{Bi}_{0.8}\text{Sb}_{1.2}\text{Te}_3$ , полученных в диапазоне проявления плазменного резонанса свободных носителей заряда и края фундаментального поглощения, позволяют проследить за изменением энергии плазмона  $E_p$  и оптической ширины запрещенной зоны  $E_{g \text{ opt}}$ . Наблюдаемое уменьшение  $E_{g \text{ opt}}$  с ростом температуры соответствует существующим представлениям о перераспределении дырок между неэквивалентными экстремумами валентной зоны в кристаллах  $(\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x)\text{Te}_3$  ( $0 < x < 1$ ). Доминирование этого процесса в определенной области температур вносит вклад в изменение плазменных частот.

**Ключевые слова:** спектры отражения, плазменные колебания, электрон-плазмонное взаимодействие, диэлектрические функции.

DOI: 10.21883/OS.2021.05.50888.294-20

### Введение

Теллуриды висмута и сурьмы  $(\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x)\text{Te}_3$  ( $0 < x < 1$ ) относятся к полупроводниковым материалам, в которых оказываются сопоставимы по величине энергии коллективных и одночастичных элементарных возбуждений электронной системы, а именно плазменных колебаний свободных носителей заряда (плазмонов) и межзонных переходов. Такое состояние электронной системы характерно для полуметаллов и узкозонных полупроводников [1], однако в кристалле  $\text{Bi}_{0.8}\text{Sb}_{1.2}\text{Te}_3$  ее энергетические параметры таковы, что частота возбуждения межзонных переходов, формирующих край фундаментального поглощения, оказывается больше частоты резонансного возбуждения плазменных колебаний свободных носителей заряда — энергии плазмона. Это важно, поскольку в обратном случае край фундаментального поглощения экранируется плазмой свободных носителей заряда, и излучение не может проникнуть в кристалл, отражаясь или поглощаясь в пределах скин-слоя, в широком диапазоне частот. Таким образом, в кристаллах твердых растворов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ – $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , впрочем, как и в ряде других полупроводниковых материалах, существует окно прозрачности, т.е. спектральный диапазон между низкочастотным плазменным краем и высокочастотным краем фундаментального поглощения, границы которого изменяются в зависимости от состава твердого раствора, легирования и температуры. Перечисленные факторы

влияния могут одновременно изменять величину энергий плазмона  $E_p$  и межзонных переходов  $E_t$ . В связи с этим существует возможность, изменяя температуру кристалла, варьировать величину отношения  $E_p/E_t$ , от значения которого зависит интенсивность взаимного влияния коллективного и одночастичного возбуждений электронной системы. Изучение электрон-плазмонного взаимодействия в анизотропных кристаллах, которые проявляют себя и как топологические изоляторы [2], является актуальной задачей. Действительно, в ходе анализа температурных зависимостей удельной электропроводности этих материалов было обнаружено ее существенное увеличение при максимальном сближении  $E_p$  и  $E_t$  [3]. Таким образом, экспериментальное изучение влияния электрон-плазмонного взаимодействия на физические свойства полупроводниковых материалов, используемых в термоэлектрическом материаловедении, представляет интерес не только с практической, но и с фундаментальной точки зрения.

### Обзор результатов предыдущих исследований

Физические свойства кристаллов твердых растворов  $(\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x)\text{Te}_3$  ( $0 < x < 1$ ) достаточно подробно изучены благодаря использованию теллуридов висмута и сурьмы в промышленном производстве термоэлектрических

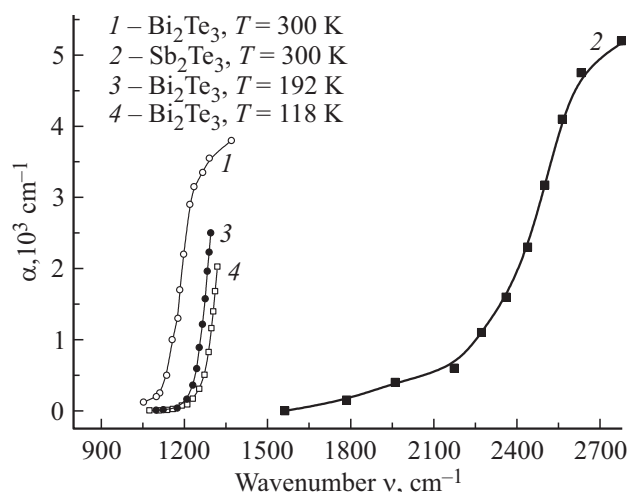


Рис. 1. Спектры коэффициента поглощения кристаллов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ : 1, 2 — данные [6]; 3, 4 — данные [5].

преобразователей энергии. Из предыдущих исследований оптических свойств этих кристаллов, значительная часть которых отражена в работе [4], известно, что с увеличением процентного содержания  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  в твердом растворе плазменные частоты смещаются в коротковолновую часть спектра вследствие роста концентрации свободных носителей заряда. Край фундаментального поглощения кристаллов  $(\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x)\text{Te}_3$  ( $0 < x < 1$ ) исследовался в работах [5,6]. Величина оптической запрещенной зоны  $E_{g\text{opt}}$  была определена в работе [5] в ходе анализа спектров пропускания, представленных на рис. 1, из которого видно, что зависимость коэффициента поглощения от энергии фотона делится на две почти линейные области с различным наклоном, что указывает на вклад непрямых и прямых межзонных переходов. Причем наименьший энергетический зазор, отделяющий валентную зону от зоны проводимости  $E_{g\text{term}}$ , является прямым, при комнатной температуре близким к 0.13 eV, что хорошо согласуется с результатами, представленными в работе [7]. Также было установлено, что ширина термической запрещенной зоны изменяется с температурой по закону  $dE_{g\text{term}}/dT = -1.5 \cdot 10^{-4} \text{ eV/K}$  [8]. В работе [6] было обнаружено, что в кристаллах  $(\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x)\text{Te}_3$  ( $0 < x < 1$ ), содержащих от 70 до 80%  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , происходит резкое увеличение ширины оптической запрещенной зоны  $E_{g\text{opt}}$  до 300 meV.

В настоящей работе приведены результаты экспериментального исследования закономерностей температурных изменений спектров отражения инфракрасного излучения кристалла  $\text{Bi}_{0.8}\text{Sb}_{1.2}\text{Te}_3$ , в котором наблюдается  $p$ -тип проводимости. Из результатов гальваномагнитных исследований известно, что в кристаллах  $(\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x)\text{Te}_3$  ( $0 < x < 1$ )  $p$ -типа проводимости наблюдается аномальная температурная зависимость коэффициента Холла в том же температурном интервале, в котором происходит значительное (примерно на

порядок) уменьшение удельной электропроводности с ростом температуры [4,9]. И тот, и другой эффекты наиболее достоверно объясняются сложным строением валентной зоны, благодаря чему при увеличении температуры концентрация легких, подвижных дырок уменьшается, а концентрация тяжелых, малоподвижных дырок увеличивается. Действительно, анализ поведения температурных зависимостей электропроводности, выполненный в работе [10], указывает на то, что значительное ее изменение с ростом температуры не может быть объяснено только уменьшением времени релаксации и увеличением эффективной массы носителей заряда, и требуется учитывать возможность перехода дырок между неэквивалентными экстремумами валентной зоны. Учитывая важность этого предположения для интерпретации всего комплекса электрических, магнитных, оптических свойств теллуридов висмута и сурьмы, можно утверждать, что требуются дальнейшие разносторонние экспериментальные исследования, подтверждающие существование такого рода процесса в валентной зоне, происходящего при изменении температуры. В связи с этим экспериментальное исследование оптических свойств кристаллов  $(\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x)\text{Te}_3$  ( $0 < x < 1$ ) вблизи края фундаментального поглощения с одновременной фиксацией поведения плазменного края, положение которого, так же как и величина удельной электропроводности, определяется отношением концентрации свободных носителей заряда к их эффективной массе, может стать инструментом, позволяющим проследить за температурным изменением положения уровня химического потенциала в валентной зоне. Исследуя температурную зависимость оптических свойств кристалла  $\text{Bi}_{0.8}\text{Sb}_{1.2}\text{Te}_3$ , можно получить экспериментальные данные о закономерностях изменения функции диэлектрической проницаемости и других характеристик его электронной системы.

## Методика и техника эксперимента

Исследованный в настоящей работе монокристалл был выращен по методу Чохральского в Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН. В качестве исходных материалов использовались  $\text{Te}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{Bi}$ , содержащие 99.9999 mass% основного вещества. Химический состав выращенных монокристаллов определялся методом атомно-адсорбционной спектроскопии [11]. Кристаллическое качество контролировалось методом рентгеновской дифракционной топографии. Выращенные монокристаллы имеют толщину 15–20 mm и массу 200–300 g. Для предотвращения дефектообразования при изготовлении образцов для оптических измерений использовался электроискровой метод вырезания образцов из слитков. Нарушенный при резке слой толщиной около 100  $\mu\text{m}$  удалялся обработкой в травителе состава 6 частей  $\text{HNO}_3$  + 6 частей  $\text{CH}_3\text{COOH}$  + 1 часть  $\text{H}_2\text{O}$ .

Монокристаллы твердых растворов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Sb}_2\text{Te}_3$  относятся к классу тригональной сингонии, дитригонально-скаленоэдрическому виду, тригирно-планаксиального типа:  $D_{3d}^5$  по международной классификации или  $R\bar{3}m$  по классификации Федорова. Незначительное отличие их кристаллической решетки от кубической приводит к тому, что атомы располагаются в двойных слоях, отделенных от другой пары плоскостей большим интервалом. Благодаря этому кристаллы хорошо скальваются по плоскостям спайности (111), перпендикулярным тригональной оси  $C_3$ . В результате поверхность скола приобретает зеркальность высокой степени совершенства, которая не требует специальной обработки.

Измерения коэффициента отражения монокристалла твердого раствора системы  $\text{Bi}_{0.8}\text{Sb}_{1.2}\text{Te}_3$ , результаты которых приведены в настоящей работе, проводились при угле падения излучения на границу раздела вакуума и вещества близком к нормальному, не превышающему  $8^\circ$  от нормали, проведенной к зеркальной поверхности образца. Для определения коэффициента отражения образца проводилось последовательное измерение спектров отражения  $R$  образца и эталона и последующее их сравнение. В качестве эталона использовалось зеркало из алюминия с абсолютным коэффициентом отражения, не зависящим от частоты в исследуемой области и равным 0.98.

Исследование проводилось в неполяризованном излучении в геометрии  $\mathbf{k} \parallel C_3$ ,  $\mathbf{E} \perp C_3$ , где  $\mathbf{k}$  — волновой вектор, а  $\mathbf{E}$  — вектор напряженности электрического поля, падающей на кристалл электромагнитной волны. Площадь сфокусированного луча при падении на образец находилась в пределах  $10 \text{ mm}^2$ .

Спектральные зависимости коэффициента отражения от частоты падающего электромагнитного излучения были получены на инфракрасном фурье-спектрометре IFS-113V (Bruker) в диапазоне от 400 до  $4000 \text{ cm}^{-1}$ . Интерферометр спектрометра представляет собой двухстороннее подвижное зеркало. Это позволяет вдвое увеличить оптическую разность хода по сравнению с длиной перемещения зеркала, что повышает разрешающую способность прибора, которая в указанном диапазоне составила  $1 \text{ cm}^{-1}$ .

Спектральные зависимости коэффициента отражения в диапазоне температур от 78 до 290 К были получены с использованием испарительного криостата „Oxford“, специально приспособленного к оптической системе спектрометра IFS-113V (Bruker). Конструкция криостата обеспечивала плавную регулировку температуры в диапазоне 78–300 К, ее стабилизацию с точностью не хуже 2 К и позволяла проводить замену образца эталонным зеркалом без развакуумирования. В процессе измерений в криостате и объеме всей оптической части спектрометра поддерживался вакуум не хуже  $5 \cdot 10^{-3} \text{ mm Hg}$ .

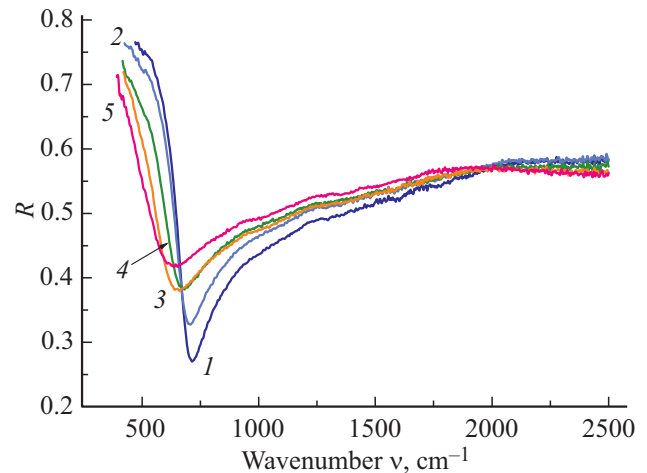


Рис. 2. Спектральные зависимости коэффициента отражения кристалла  $\text{Bi}_{0.8}\text{Sb}_{1.2}\text{Te}_3$  при различных температурах: 1 — 79, 2 — 93, 3 — 148, 4 — 213, 5 — 290 К.

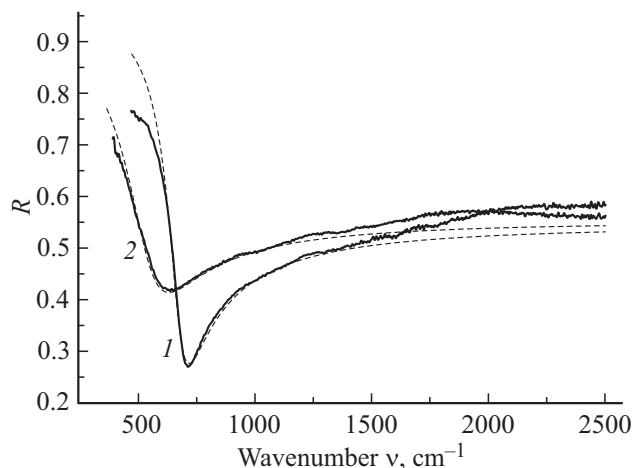
## Анализ экспериментальных результатов

Спектры отражения инфракрасного излучения кристалла  $\text{Bi}_{0.8}\text{Sb}_{1.2}\text{Te}_3$ , полученные при температурах 79, 93, 149, 235 и 290 К, представлены на рис. 2, из которого видно, что с ростом температуры ярко выраженный минимум коэффициента отражения смещается в низкочастотную область. Наличие минимума и последующее резкое увеличение коэффициента отражения в длинноволновой области спектра характерно для коллективного отклика свободных носителей заряда на электромагнитное возмущение и известно как плазменный край, в пределах которого происходит резонансное изменение интенсивности поляризационных процессов в кристалле. Эти процессы обусловлены свободными носителями заряда, совершающими продольные колебания относительно ионного остова с некоторой собственной (плазменной) частотой  $\omega_p$ , величина которой в случае однокомпонентной плазмы определяется в соответствии с выражением

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

Здесь  $e$  — заряд электрона,  $n$  и  $m^*$  — концентрация и эффективная масса свободных носителей заряда,  $\epsilon_0$  — диэлектрическая постоянная,  $\epsilon_\infty$  — высокочастотная диэлектрическая проницаемость, характеризующая интенсивность поляризационных процессов в высокочастотной по отношению к плазменному краю области спектра.

Как видно из рис. 2, плазменный край с ростом температуры смещается в низкочастотную область, что уже на качественном уровне демонстрирует уменьшение плазменной частоты, которая приблизительно соответствует точке перегиба кривой коэффициента отражения в области плазменного края. В соответствии с выражением (1) уменьшение плазменной частоты свидетель-



**Рис. 3.** Спектральные зависимости коэффициента отражения кристалла  $\text{Bi}_{0.8}\text{Sb}_{1.2}\text{Te}_3$  при температурах 79 (1) и 290 К (2). Штриховыми линиями приведены спектральные зависимости коэффициента отражения, рассчитанные в рамках классической теории дисперсии.

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

$T$ , К	$\omega_p \cdot 10^{14}$ , rad/s	$\sigma$ , S/cm	$\nu_i$ , $\text{cm}^{-1}$
79	1.29	10944	2246
97	1.26	8732	2218
148	1.17	5500	2138
213	1.11	3212	2036
290	1.06	1870	1915

стует об уменьшении отношения концентрации свободных носителей заряда к их эффективной массе при условии незначительного температурного изменения  $\epsilon_\infty$ . На рис. 3 представлены спектры отражения исследованного кристалла, полученные при температурах 79 и 290 К, совместно с результатами модельного расчета, выполненного в рамках классической электронной теории дисперсии. Из рисунка видно, что удается достаточно хорошо описать поведение коэффициента отражения в плазменном минимуме.

В результате моделирования были определены плазменные частоты для всех спектральных зависимостей, представленных на рис. 2. Полученные данные отражены в таблице, из которой видно, что уменьшение плазменных частот с ростом температуры коррелирует с уменьшением удельной электропроводности. Следовательно, уменьшение плазменных частот, наиболее вероятно, обусловлено той же причиной, которая определяет температурное поведение удельной электропроводности.

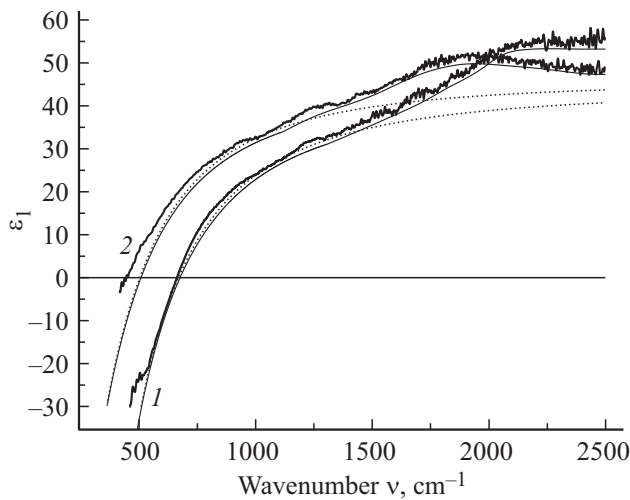
Величина коэффициента отражения в плазменном минимуме, а также наклона плазменного края (т.е. величина первой производной коэффициента отражения по частоте) несут информацию об интенсивности

процессов рассеяния плазмонов на фонах, дефектах кристаллической структуры, возбуждениях электронной системы. Как видно из рис. 2, с ростом температуры величина коэффициента отражения в минимуме увеличивается, что свидетельствует об уменьшении оптического времени релаксации свободных носителей заряда. Обращает на себя внимание то, что величина коэффициента отражения в плазменном минимуме в области низких температур изменяется быстрее, что свидетельствует о более высокой скорости уменьшения оптического времени релаксации.

Особый интерес представляет высокочастотная по отношению к плазменному краю область спектра. Как видно из рис. 2, именно в этой спектральной области величина коэффициента отражения меньше, чем в низкочастотной. Следовательно, излучение частично проникает в кристалл на некоторую глубину, величина которой определяется процессами его взаимодействия со свободными и слабо связанными носителями заряда. Как видно из рис. 2 и 3, в области частот от 750 до 2500  $\text{cm}^{-1}$  просматриваются особенности в поведении коэффициента отражения. Благодаря качеству спектров, обусловленному высоким отношением сигнал/шум, можно утверждать, что на всех исследованных зависимостях, представленных на рис. 2, заметно увеличение коэффициента отражения на частоте, примерно равной 1250  $\text{cm}^{-1}$ , которая соответствует энергии 155 meV. Это значение согласуется с данными о величине термической ширины запрещенной зоны в исследуемых кристаллах [4]. Поэтому можно предположить, что максимум коэффициента отражения на частоте 1250  $\text{cm}^{-1}$  обусловлен поляризационными процессами, сопровождающими переходы носителей заряда из валентной зоны в зону проводимости.

Кроме этого, как видно из рис. 2, на температурных зависимостях коэффициента отражения с ростом температуры наблюдается смещение размытого и небольшого по величине максимума отражения в низкочастотную область спектра. Так, если при температуре  $T = 79$  К максимальное значение коэффициента отражения в высокочастотной области наблюдается на частоте 2500  $\text{cm}^{-1}$ , то при  $T = 290$  К — на частоте 1890  $\text{cm}^{-1}$ . Значения частот, соответствующих высокочастотному максимуму коэффициента отражения для всех температур фиксации спектров, представлены в таблице. Исходя из известной информации об оптических свойствах исследуемых материалов, частично отраженной на рис. 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.

С целью более детального анализа полученных экспериментальных данных для всех спектров отражения, представленных на рис. 2, рассчитывались фаза отраженной световой волны  $\theta$ , действительная  $\epsilon_1$  и мнимая  $\epsilon_2$  части функции диэлектрической проницаемости. Известно,



**Рис. 4.** Спектральные зависимости действительной части функции диэлектрической проницаемости кристалла  $\text{Bi}_{0.8}\text{Sb}_{1.2}\text{Te}_3$  при температурах 79 (1) и 290 К (2). Пунктирными линиями приведены спектральные зависимости коэффициента отражения, рассчитанные в рамках классической теории дисперсии; тонкими сплошными линиями показаны результаты расчета, выполненного в рамках аддитивной модели  $\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \epsilon_{\text{fc}}(\omega) + \epsilon_{\text{vc}}(\omega)$  (4).

что связь между коэффициентом отражения  $R$  и фазой отраженной световой волны  $\theta$  не имеет аналитического вида. Общая теорема дисперсионных соотношений, основанная на линейности процесса поляризации, инвариантности относительно временных сдвигов и условий причинности, связывает  $R$  и  $\theta$  интегральными соотношениями — формулами Крамерса–Кронига [12]:

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

Применение соотношения (2), связывающего амплитуду  $R$  и фазу  $\theta$  отраженной волны в случае нормального падения излучения, является одним из методов восстановления оптических функций из экспериментальных спектров отражения  $R(\omega)$ . Экспериментально определяется  $R(\omega)$ , а  $\theta(\omega)$  рассчитывается в соответствии с выражением (2). Зная  $R(\omega)$  и  $\theta(\omega)$ , можно восстановить частотные зависимости  $\epsilon_1, \epsilon_2$ , поскольку для случая малого угла падения света из вакуума на поверхность поглощающего твердого тела известны следующие выражения:

$$\epsilon_1 = \frac{(1 - R) - 4R \sin^2 \theta}{(1 + R - 2\sqrt{R} \cos \theta)^2}; \quad \epsilon_2 = \frac{(1 - R)\sqrt{R} \sin \theta}{(1 + R - 2\sqrt{R} \cos \theta)^2}. \quad (3)$$

Рассчитанные по соотношениям (2), (3) спектральные зависимости  $\epsilon_1(\omega)$  кристалла  $\text{Bi}_{0.8}\text{Sb}_{1.2}\text{Te}_3$  для температур 79 и 290 К представлены на рис. 4, из которого видно, что частота пересечения  $\epsilon_1$  нулевого значения, приблизительно соответствующая плазменной частоте,

с ростом температуры смещается в низкочастотную область. Сравнение экспериментальных зависимостей  $\epsilon_1(\omega)$  с расчетом, выполненным в рамках классической электронной теории дисперсии, также представленным на рис. 4, позволяет выявить существенные расхождения в высокочастотной области, в которой обнаруживается максимум действительной части функции диэлектрической проницаемости. Спектральное положение максимума изменяется при увеличении температуры, что, наиболее вероятно, связано с температурным смещением интенсивности энергии межзонных переходов, формирующих край фундаментального поглощения. В связи с этим на рис. 4 также приведены результаты расчета зависимости  $\epsilon_1(\omega)$ , выполненного в рамках аддитивной модели в соответствии с выражением

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \epsilon_{\text{fc}}(\omega) + \epsilon_{\text{vc}}(\omega), \quad (4)$$

которое в адиабатическом приближении учитывает влияние  $\epsilon_\infty$  — поляризационного фона кристалла,  $\epsilon_{\text{fc}}(\omega)$  — вклад свободных носителей заряда,  $\epsilon_{\text{vc}}(\omega)$  — вклад межзонных переходов.

Вклад в диэлектрическую функцию свободных носителей заряда  $\epsilon_{\text{fc}}(\omega)$ , входящий в выражение (4), дается выражениями вида

$$\epsilon_1 = \epsilon_\infty \left( 1 - \omega_p^2 \frac{\tau^2}{\omega^2 \tau^2 + 1} \right); \quad \epsilon_2 = \epsilon_\infty \frac{\omega_p^2}{\omega} \left( \frac{\tau}{\omega^2 \tau^2 + 1} \right), \quad (5)$$

в которых  $\tau$  — время релаксации свободных носителей заряда, в реальных твердых телах зависящее от их энергии. Усреднение по энергии может быть произведено в соответствии с выражением

$$\langle f_0(E) \rangle = \frac{\int_0^\infty f(E)g(E)f(E)dE}{\int_0^\infty g(E)f(E)dE}, \quad (6)$$

в котором  $f_0(E)$  — усредняемая функция энергии,  $g(E)$  — плотность электронных состояний,  $f(E) = (1 + \exp((E - E_F)/k_B T))^{-1}$  — функция Ферми–Дирака. В результате применения усреднения (6) к выражениям (5) получим

$$\epsilon_1 = \epsilon_\infty \left( 1 - \omega_p^2 \frac{\tau^2}{\omega^2 \tau^2 + 1} \right), \quad \epsilon_2 = \epsilon_\infty \frac{\omega_p^2}{\omega} \left( \frac{\tau}{\omega^2 \tau^2 + 1} \right). \quad (7)$$

Для вырожденной плазмы носителей заряда, для которой справедливо неравенство  $(E_F/k_B T) \gg 1$ , усреднение (6) эквивалентно вычислению  $f_0(E)$  при  $E = E_F$ , так что для диэлектрической функции будут справедливыми соотношения (5), в которых все входящие в них параметры носителей заряда относятся к энергии Ферми:  $\tau = \tau(E_F)$ ,  $m^* = m^*(E_F)$ , где  $E_F$  — энергия Ферми [13].

Поведение частотной зависимости  $\epsilon_{\text{vc}}(\omega)$  для межзонных переходов, полученное в результате рассмотрения диэлектрической функции в приближении случайных фаз RPA, как показано в [14], описывается выражением

$$\epsilon_{\text{vc}}(\omega) = \frac{\sqrt{2}e^2(m_c^*m_0)^{1/2}}{\pi\hbar(1+p)} \int G(E)F(E, \omega)dE,$$

$$G(E) = f(-pE) - f(E),$$

$$F(E, \omega) = \frac{E^{-1/2}}{E - \hbar(\omega + i\gamma)/(1+p)} + \frac{E^{-1/2}}{E + \hbar(\omega + i\gamma)/(1+p)},$$

где  $\gamma$  — параметр, описывающий затухание перехода;  $p = \frac{m_c^*}{m_v^*}$ ;  $m_c^*$ ,  $m_v^*$  — эффективные массы в валентной зоне и зоне проводимости.

Как видно из рис. 4, в рамках аддитивной модели удается описать экспериментальные кривые во всем исследованном спектральном диапазоне. При этом в ходе моделирования были получены энергии, соответствующие максимумам интенсивности межзонных переходов для всех температур, при которых производилась фиксация спектров отражения и которые приведены в таблице. Отметим, что они хорошо согласуются с данными о величине оптической ширины запрещенной зоны в исследуемых материалах. Как видно из таблицы, 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 работы [8] должна уменьшиться приблизительно на 32 meV при увеличении температуры от 79 до 290 К. Однако наблюдаемое нами уменьшение энергии межзонного перехода оказывается значительно большим и составляет 76 meV. Это свидетельствует о необходимости учета влияния сдвига Бурнштейна–Мосса, описывающегося 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  $E_F$  примерно на 22 meV.

Поскольку исследованный кристалл имеет  $p$ -тип проводимости, то уменьшение энергии Ферми свидетельствует о смещении уровня химического потенциала к потолку валентной зоны. Из данных работы [15] следует, что энергия Ферми в близком по химическому составу кристалле  $\text{BiSbTe}_3$ , определенная при температуре жидкого гелия в ходе исследования осцилляций Шубникова–Гааза, составляет 38.5 meV, что указывает на реалистичность полученного нами значения изменения энергии Ферми на 22 meV при изменении температуры.

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. Следовательно, полученные экспериментальные данные подтверждают ранее высказанные предположения и расчеты, указывающие на сложное строение валентной зоны [4,16] и существование процесса перехода носителей заряда между подзонами легких и тяжелых дырок, действие

которого с ростом температуры приводит к уменьшению концентрации легких дырок и является основной причиной уменьшения плазменной частоты свободных носителей заряда.

## Заключение

Таким образом, в ходе исследования закономерностей температурного изменения спектров отражения инфракрасного излучения от кристалла  $\text{Bi}_{0.8}\text{Sb}_{1.2}\text{Te}_3$  в области возбуждения плазменных колебаний свободных носителей заряда и межзонных переходов получено экспериментальное подтверждение существования процесса перехода дырок между неэквивалентными экстремумами валентной зоны. Определенные значения энергий межзонных переходов могут быть использованы для детализации строения валентной зоны, а также положения уровня химического потенциала в валентной зоне в материалах, которые используются для создания высокоэффективных преобразователей тепловой энергии в электрическую. Наблюдаемые закономерности температурного изменения частот резонансных возбуждений электронной системы также могут быть использованы для дальнейшего исследования электрон-плазмонного взаимодействия и изучения его влияния на физические свойства узкозонных полупроводников и полуметаллов.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] Платцман Ф., Вольф П. Волны и взаимодействия в плазме твердого тела. М.: Мир, 1975. 436 с.
- [2] Hsieh D., Xia Y., Qian D., Wray L., Meier F., Dil J.H., Osterwalder J., Patthey L., Fedorov A.V., Lin H., Bansil A., Grauer D., Hor Y.S., Cava R.J., Hasan M.Z. // Phys. Rev. Lett. 2009. V. 146. N 103. P. 401.
- [3] Степанов Н.П. // ФТП. 2020. Т. 54. В. 1. С. 13-17.
- [4] Гольцман Б.М., Кудинов В.А., Смирнов И.А. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . М.: Наука, 1972. 221 с.
- [5] Austin J.G. // Proc. Phys. Soc. 1958. V. 72. P. 549.
- [6] Sehr R., Testardi L.R. // J. Phys. Chem. Sol. 1962. V. 23. P. 1219.
- [7] Birkholz U., Haacke G. // Naturforsch Z. 1963. V. 18a. P. 638.
- [8] Кутасов В.А., Мойжес Б.Я., Смирнов И.А. // ФТТ. 1965. Т. 7. С. 1065.
- [9] Иванова Л.Д., Гранаткина Ю.В. // Неорг. матер. 2000. Т. 36. № 7. С. 810–816.
- [10] Степанов Н.П., Лозовская А.С., Степанова Л.Э. // Изв. вузов. Физика. 2018. Т. 61. № 8. С. 55–59.
- [11] Иванова Л.Д., Гранаткина Ю.В., Поликарпова Н.В., Смирнова Е.И. // Неорганические материалы. 1992. Т. 28. № 7. С. 759–763.

- [12] Уиллардсон Р., Бир А. Оптические свойства полупроводников (полупроводниковые соединения типа  $A^{III}B^V$ ). М.: Мир, 1970. 432 с.
- [13] Гроссе П. Свободные электроны в твердых телах. М.: Мир, 1982. 270 с.
- [14] Manabe A., Noguchi H., Mitsuishi A. // Phys. Stat. Sol. B. 1978. V. 157. P. 157.
- [15] Кульбачинский В.А., Кытин В.Г., Тарасов П.М., Юзеева Н.А. // ФТТ. 2010. Т. 52. В. 9. С. 1707–1711.
- [16] Немов С.А., Благих Н.М., Иванова Л.Д. // ФТТ. 2014. Т. 56. № 9. С. 1696–1701.