

02

## Изменение оптических функций кристалла $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{1.4}\text{Te}_3$ при сближении энергий плазмона и электронного перехода

© Н.П. Степанов<sup>1,2</sup><sup>1</sup> Забайкальский государственный университет, 672036 Чита, Россия<sup>2</sup> Байкальский государственный университет, 664003 Иркутск, Россия

e-mail: np-stepanov@mail.ru

Поступила в редакцию 27.05.2023 г.

В окончательной редакции 28.09.2023 г.

Принята к публикации 29.09.2023 г.

В ходе исследования спектров отражения кристалла  $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{1.4}\text{Te}_3$  обнаружена деформация плазменного края, усиливающаяся при уменьшении температуры. Анализ поведения оптических функций, рассчитанных из спектров отражения при помощи соотношений Крамерса–Кронига, позволяет утверждать, что наблюдается сближение энергий плазмона  $E_p$  и перехода электронов между неэквивалентными экстремумами валентной зоны  $\Delta E$ , сопровождающееся усилением электрон-плазмонного взаимодействия. Описаны изменения действительной и мнимой частей функции диэлектрической проницаемости, а также функции энергетических потерь, происходящие при сближении  $E_p$  и  $\Delta E$ . Установлено, что сближение  $E_p$  и  $\Delta E$  приводит к расщеплению пика функции энергетических потерь на два максимума, спектральное положение которых не изменяется при уменьшении температуры от 101 до 78 К.

**Ключевые слова:** спектры отражения, оптические функции, плазменные колебания, электронные переходы, электрон-плазмонное взаимодействие.

DOI: 10.61011/OS.2023.09.56608.5264-23

### Введение

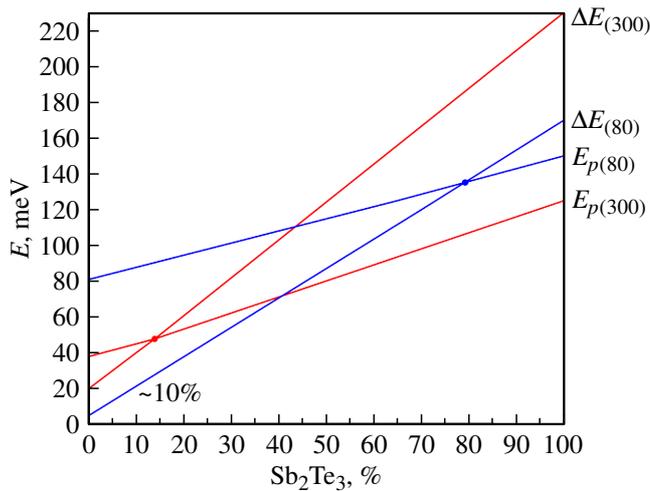
Сближение энергии плазменных колебаний и ширины запрещенной зоны в полупроводниках и полуметаллах может оказать влияние на оптические и фотоэлектрические характеристики материалов, используемых для создания элементной базы электроники и плазмоники [1,2]. В работах [3–7] произведен теоретический анализ сближения энергии плазмона  $E_p$  и ширины запрещенной зоны  $E_g$  и показано, что в этом случае возможно возникновение неустойчивости состояния электронной системы, которая может привести к усилению плазменных колебаний за счет рекомбинации электронно-дырочных пар с испусканием плазмонов в условиях, когда  $\hbar\omega_p \approx E_g$ .

Сближения энергий  $E_g$  и  $\hbar\omega_p$  можно добиться легированием полупроводников примесями, что дает возможность в широких пределах изменять концентрацию свободных носителей заряда, а следовательно, и энергию плазменных колебаний. Однако при этом за счет сдвига Бурнштейна–Мосса изменяется и энергия переходов. В связи с этим экспериментальные исследования электрон-плазмонного взаимодействия немногочисленны и сопряжены с необходимостью целенаправленного поиска кристаллов с близкими значениями энергий плазменных колебаний и межзонных переходов.

Возможность сближения энергий в электронном и плазмонном спектрах существует в  $\text{Bi}$ , сплавах  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$

и ряде других узкозонных полупроводников и полуметаллов таких, например, как  $\text{InSb}$ ,  $\text{Cd}_{1-x}\text{Hg}_x\text{Te}$ ,  $\text{PbTe}$ ,  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  [8–14]. Важно отметить, что в полуметаллах и узкозонных полупроводниках в отличие от металлов плазменные колебания имеют энергию  $\hbar\omega_p \approx kT$  и могут возбуждаться термически. Такая ситуация существует и в хорошо изученных кристаллах твердых растворов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ – $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  благодаря тому, что они используются в термоэлектрическом материаловедении. Это предопределяет возможность наблюдения в них электрон-плазмонного взаимодействия. Действительно, в работе [15] описаны особенности, обнаруженные в поведении температурных зависимостей магнитной восприимчивости кристаллов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ – $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ . Установлено, что они наблюдаются при сближении энергий плазмона  $E_p$  и перехода носителей заряда между неэквивалентными экстремумами валентной зоны  $\Delta E$ . В ходе анализа информации о физических свойствах кристаллов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ – $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  были выявлены закономерности изменения указанных энергий от состава твердого раствора и температуры, которые приведены на рис. 1.

Как видно из рис. 1, именно в кристалле  $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{1.4}\text{Te}_3$ , содержащем 70%  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  в составе твердого раствора  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ – $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , в котором обнаружено резкое уменьшение диамагнитной восприимчивости [15], должно наблюдаться сближение энергий электронных переходов и плазмонов при низких температурах, что создает благоприятные возможности для исследования электрон-плазмонного взаимодействия. Таким образом, была



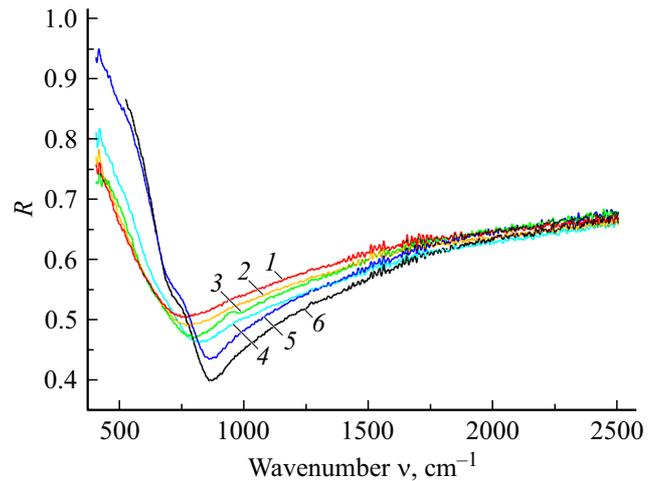
**Рис. 1.** Зависимости энергий плазмона  $E_p$  и перехода электронов между неэквивалентными экстремумами валентной зоны  $\Delta E$  при температурах 80 и 300 К от процентного содержания  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  в кристаллах твердых растворов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$  [15].

сформулирована задача экспериментального изучения закономерностей температурного изменения спектров отражения кристалла  $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{1.4}\text{Te}_3$  в области проявления эффектов, обусловленных плазменным поведением свободных носителей заряда.

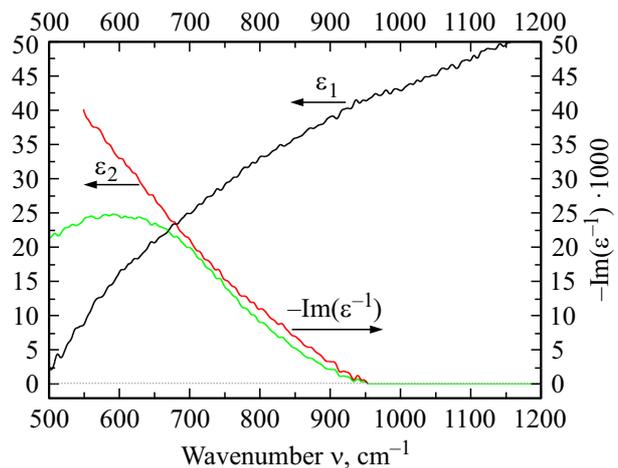
## 1. Методика и техника эксперимента

Исследованный в настоящей работе монокристалл был выращен методом Чохральского в Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова. В качестве исходных материалов использовались Te, Sb, Bi, содержащие 99.9999 мас.% основного вещества. Детальное описание контроля качества кристаллов и методики эксперимента приведено в работе [16]. Спектры коэффициента отражения фиксировались на инфракрасном фурье-спектрометре IFS-113V (Bruker) в диапазоне от 370 до 2500  $\text{cm}^{-1}$  с разрешением 1  $\text{cm}^{-1}$ . Исследование проводилось в неполяризованном излучении в геометрии  $\mathbf{k} \parallel \mathbf{C}_3$ ,  $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}_3$ , где  $\mathbf{k}$  — волновой вектор, а  $\mathbf{E}$  — вектор напряженности электрического поля электромагнитной волны. Угол падения излучения на границу раздела вакуума и вещества не превышал  $8^\circ$  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 в исследуемой области, равным 0.98.

Температура образца контролировалась при помощи испарительного криостата, обеспечивавшего плавную регулировку температуры в диапазоне 78–300 К и ее стабилизацию с точностью не хуже 2 К.



**Рис. 2.** Спектры коэффициента отражения  $R$  кристалла  $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{1.4}\text{Te}_3$ , полученные при различных температурах: 1 — 292 К, 2 — 250 К, 3 — 220 К, 4 — 173 К, 5 — 101 К, 6 — 78 К.

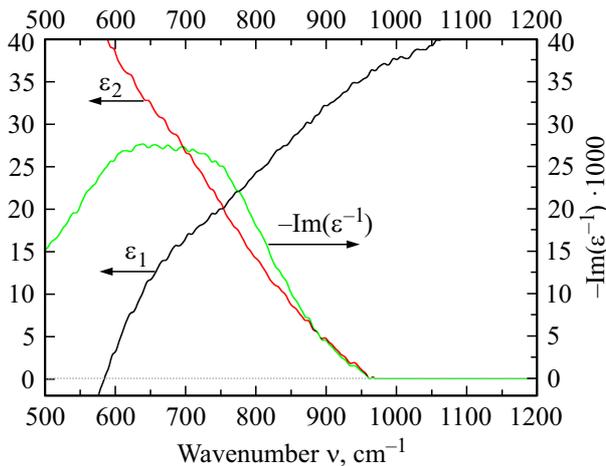


**Рис. 3.** Спектры  $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$  и  $-\text{Im}\epsilon^{-1}$  кристалла  $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{1.4}\text{Te}_3$  при температуре 292 К.

## 2. Описание и анализ экспериментальных результатов

Спектры отражения инфракрасного излучения от кристалла  $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{1.4}\text{Te}_3$ , полученные при температурах 78, 101, 173, 220, 250 и 292 К, представлены на рис. 2. Они имеют вид, характерный для плазменного отражения, что обусловлено резонансным взаимодействием электромагнитной волны и свободных носителей заряда, совершающих продольные колебания относительно ионного остова с некоторой собственной (плазменной) частотой  $\omega_p$ , величина которой в случае многокомпонентной плазмы определяется выражением

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



**Рис. 4.** Спектры  $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$  и  $-\text{Im}\epsilon^{-1}$  кристалла  $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{1.4}\text{Te}_3$  при температуре 173 К.

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. Суммирование производится по всем группам свободных носителей заряда, участвующих в формировании поляризационного отклика.

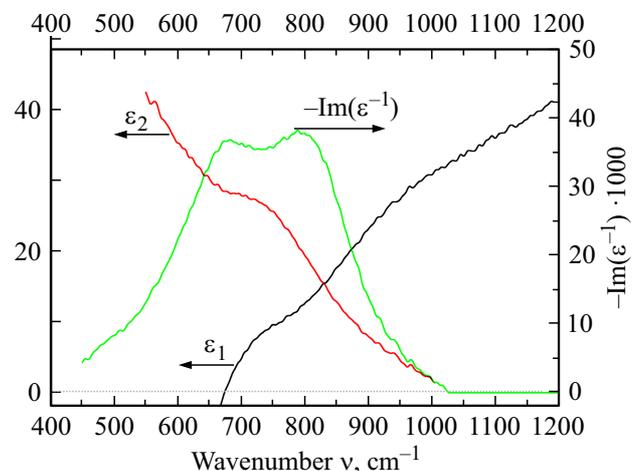
Как видно из рис. 2, при уменьшении температуры минимум коэффициента отражения смещается в коротковолновую область спектра, что свидетельствует об увеличении плазменной частоты и энергии плазмона. При этом происходит уменьшение величины коэффициента отражения в минимуме, в то время как величина коэффициента отражения в высокочастотной области исследованного спектрального диапазона  $R_\infty$  слабо зависит от температуры. Также видно, что при температурах, меньших 200 К, плазменный край деформируется, и при 173 К на нем появляется точка перегиба, вблизи которой коэффициент отражения линейно уменьшается с ростом частоты в диапазоне  $620\text{--}760\text{ cm}^{-1}$ . Этого не наблюдается в спектрах отражения, полученных при температурах 220, 250 и 292 К. При дальнейшем уменьшении температуры деформация плазменного края становится более выраженной. А снижение температуры от 101 до 78 К сопровождается уменьшением величины коэффициента отражения в минимуме и стабилизацией его спектрального положения.

Таким образом, изменение спектров коэффициента отражения, представленных на рис. 2, свидетельствует о том, что плазма свободных носителей заряда испытывает влияние со стороны другого, дополнительного процесса, происходящего в кристалле, усиливающегося при уменьшении температуры. Его влияние проявляется уже в спектре отражения, полученном при температуре 220 К (кривая 4 на рис. 2), в виде небольшого увеличения ко-

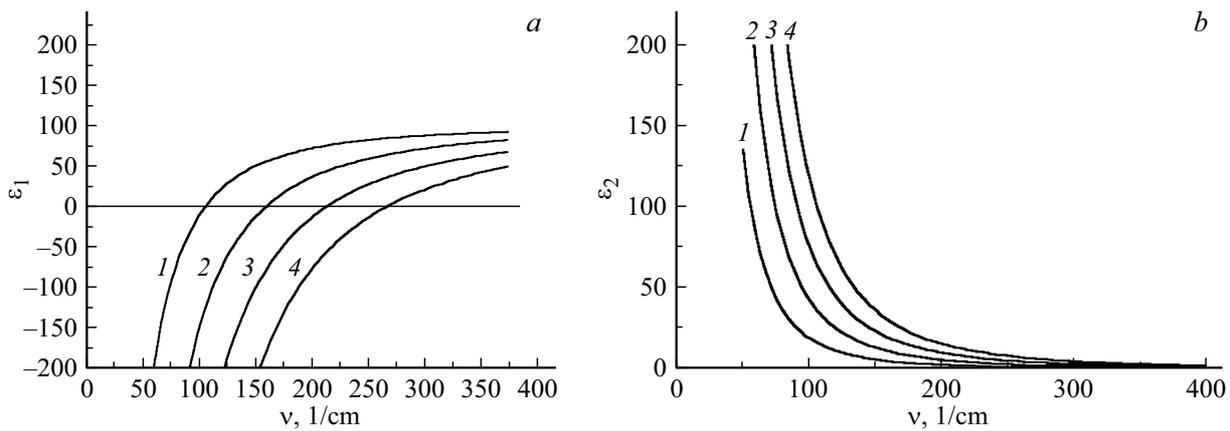
эффициента отражения на частоте  $900\text{ cm}^{-1}$  (111 meV). Поскольку при температуре 173 К, как отмечено выше, влияние обозначенного процесса начинает проявляться на частоте  $760\text{ cm}^{-1}$  (94 meV), то энергия дополнительного процесса уменьшается с ростом температуры со скоростью примерно  $0.36\text{ meV/K}$ , в то время как энергия плазмона, как было отмечено выше, увеличивается. Это соответствует данным, представленным на рис. 1, в соответствии с которым рассматриваемым дополнительным процессом может быть электронный переход с энергией  $\Delta E$ , уменьшающейся при снижении температуры, что обусловлено смещением уровня химического потенциала в направлении подзоны тяжелых дырок [16]. Важно отметить, что именно вблизи плазменного края электронный переход становится „видимым“. Это обусловлено спецификой поляризационного отклика плазмы, благодаря которой вблизи плазменной частоты действительная часть функции диэлектрической проницаемости  $\epsilon_1$  проходит через нуль [1]. Поэтому поляризационное действие электронных переходов (обычно слабое по сравнению со свободными носителями заряда) проявляется в спектрах оптических функций, в том числе и в спектре коэффициента отражения.

Как следует из рис. 1, скорость уменьшения энергии электронного перехода  $\Delta E$  между неэквивалентными экстремумами валентной зоны в кристалле  $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{1.4}\text{Te}_3$  равна примерно  $0.23\text{ meV/K}$ , что меньше значения  $0.36\text{ meV/K}$ , полученного выше. Это, в некоторой степени, может быть обусловлено более быстрым смещением уровня химического потенциала в интервале  $220\text{--}173\text{ K}$ . При низких температурах вероятность электронных переходов будет уменьшаться, и скорость смещения уровня химического потенциала замедлится.

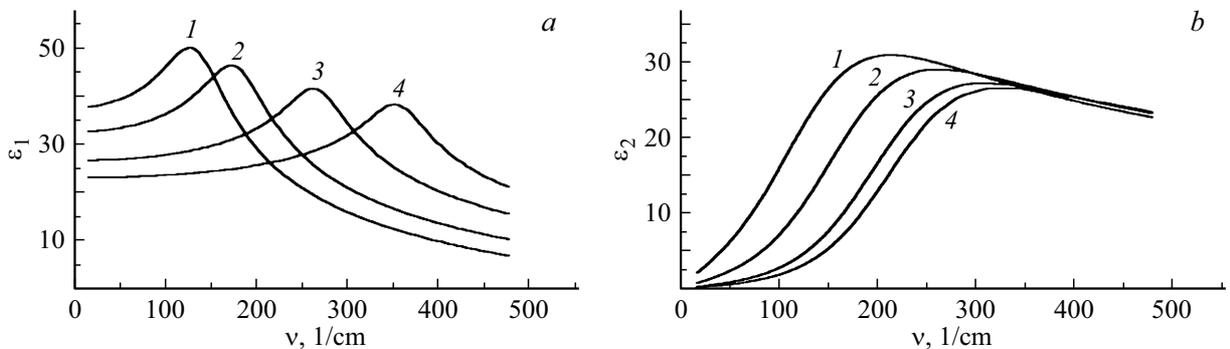
Из вышеизложенного можно сделать заключение о том, что в кристалле  $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{1.4}\text{Te}_3$  наблюдается сближение энергий плазмона и электронного перехода при уменьшении температуры. Причем увеличение интенсивности этого перехода уменьшает концентрацию лег-



**Рис. 5.** Спектры  $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$  и  $-\text{Im}\epsilon^{-1}$  кристалла  $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{1.4}\text{Te}_3$  при температуре 101 К.



**Рис. 6.** Расчет спектральной зависимости действительной  $\epsilon_1$  (a) и мнимой  $\epsilon_2$  (b) частей функции диэлектрической проницаемости в рамках электронной теории дисперсии при различных значениях плазменной частоты ( $\nu_{pl}$ ): 1 — 100, 2 — 150, 3 — 220 и 4 — 260  $\text{cm}^{-1}$ .



**Рис. 7.** Расчет спектральной зависимости действительной  $\epsilon_1$  (a) и мнимой  $\epsilon_2$  (b) частей функции диэлектрической проницаемости, учитывающий межзонные переходы в рамках двухзонной модели [14] при различных значениях энергии межзонного перехода ( $E_g$ ): 1 — 140, 2 — 175, 3 — 260 и 4 — 350  $\text{cm}^{-1}$ .

ких дырок, что в соответствии с выражением (1) отражается на уменьшении энергии плазмона. Кроме этого, уменьшается диамагнитная восприимчивость кристалла [15]. Коэффициент Холла в данном кристалле увеличивается в диапазоне температур 78–350 К от 0.108 до 0.144  $\text{cm}^3/\text{K}$ .

С целью более детального анализа полученных экспериментальных данных для всех спектров отражения, представленных на рис. 2, рассчитывались действительная  $\epsilon_1$  и мнимая  $\epsilon_2$  части функции диэлектрической проницаемости при помощи интегральных соотношений Крамерса–Кронига, связывающих амплитуду  $R$  и фазу  $\theta$  отраженной волны выражением

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

Обычно 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 на поверхность вещества можно применять следующие соотношения:

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

Рассчитанные по соотношениям (3) спектральные зависимости  $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$  и  $-\text{Im}\epsilon^{-1}$  кристалла  $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{1.4}\text{Te}_3$ , полученные при различных температурах, представлены на рис. 3, 4, 5. Функция энергетических потерь  $-\text{Im}\epsilon^{-1}$ , характеризующая частотную зависимость интенсивности диссипации энергии электромагнитной волны в кристалле, рассчитывается в соответствии с выражением

$$-\text{Im}\epsilon^{-1} = \epsilon_2(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{-1}. \quad (4)$$

Информация на рисунках сгруппирована таким образом, чтобы можно было видеть взаимосвязь  $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$  и  $-\text{Im}\epsilon^{-1}$  при фиксированной температуре на одном рисунке и, просматривая одинаковым образом масштабированные рисунки, проследить за изменением поведения оптических функций. Из рис. 3–5 видно, что

при уменьшении температуры частота пересечения  $\varepsilon_1$  нулевого значения смещается в высокочастотную область. При этом на зависимости  $\varepsilon_1(\nu)$  все отчетливее проявляется отклонение от поведения, характерного для отклика свободных носителей заряда в рамках классической электронной теории дисперсии, модельный расчет которого представлен на рис. 6, *a* и 6, *b*.

В поведении  $\varepsilon_2(\nu)$  также наблюдается появление все более ярко выраженного влияния со стороны электронного перехода, что видно из сопоставления, например, рис. 5 и рис. 6, *b*. Характер наблюдаемых отклонений соответствует модельному расчету вклада межзонных переходов в действительную и мнимую части диэлектрической проницаемости, выполненному в рамках двухзонной модели [17] и представленному на рис. 7, *a* и 7, *b*. Это соответствие подтверждает предположение о влиянии именно электронного перехода на вид спектральных зависимостей  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$ , представленных на рис. 3–5.

Влияние электронного перехода отражается и на поведении температурных зависимостей  $-\text{Im}\varepsilon^{-1}(\nu)$ , которые наглядно демонстрируют последствия сближения энергии плазмона и электронного перехода. Как видно из сопоставления рис. 3, 4 и 5, влияние электрон-плазмонного взаимодействия, усиливающееся при уменьшении температуры, приводит к расщеплению пика функции энергетических потерь на два максимума. Это можно объяснить непосредственным влиянием электронного перехода, вклад которого на процессы поляризации и поглощения вблизи частоты пересечения  $\varepsilon_1$  нулевого значения становится сопоставимым по величине с откликом свободных носителей заряда. Кроме этого, как следует из теоретического анализа последствий сближения энергий плазмона и электронного перехода, обзор которого приведен выше, в этом случае можно ожидать усиления плазменных колебаний за счет рекомбинации электронно-дырочных пар с испусканием плазмонов. О том, что такой процесс также происходит в исследованном кристалле  $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{1.4}\text{Te}_3$ , свидетельствует наблюдаемое на рис. 4 и 5 увеличение абсолютных значений функции энергетических потерь, а также площади под кривой, описывающей поведение  $-\text{Im}\varepsilon^{-1}(\nu)$ , происходящее при уменьшении температуры.

## Заключение

В заключении отметим, что сближение энергии плазмона и энергии, достаточной для перехода электронов из подзоны тяжелых дырок в подзону легких, может способствовать формированию специфического состояния электронной системы. Так, в работе [14] теоретически показана возможность формирования двух устойчивых состояний электронной системы в условиях вынужденного плазменного резонанса в полупроводнике, находящемся в переменном электрическом поле, в том случае, если энергия плазмона будет достаточна для возникновения ударной ионизации. Тогда в соответствии с вы-

ражением (1) рост концентрации свободных носителей заряда приведет к увеличению плазменной частоты, а следовательно, к выходу системы из резонанса и прекращению процесса ударной ионизации. С другой стороны, процесс рекомбинации неравновесных носителей заряда, уменьшающий плазменную частоту и энергию плазмона, будет способствовать сближению  $E$  и  $\Delta E$  и активации носителей заряда плазмонами. Следовательно, стабилизация положения плазменного минимума, частота которого не изменяется при уменьшении температуры от 101 до 78 К, что видно из рис. 2, а также появление в спектральной зависимости функции энергетических потерь двух ярко выраженных максимумов, что демонстрируется на рис. 5, может быть связано и с процессом, теоретически описанным в работе [7].

## 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

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] В.В. Климов. *Наноплазмоника* (Физматлит, М., 2009).
- [2] Э.А. Пашицкий, В.И. Пентегов. *Физика низких температур*, **34**, 148 (2008).
- [3] P.A. Wolff. *Phys. Rev. Lett.*, **24**, 266 (1970).
- [4] Н.С. Барышев. *ФТП*, **9**, 2023 (1975).
- [5] Ф. Платцман, П. Вольф. *Волны и взаимодействия в плазме твердого тела* (Мир, М., 1975).
- [6] A. Elci. *Phys. Rev. (b)*, **16**, 5443 (1977).
- [7] П.Н. Шикторов. *ФТП*, **20**, 1089 (1986).
- [8] E. Gerlah, P. Grosse, M. Rautenberg, M. Senske. *Phys. Stat. Sol. (b)*, **75**, 553 (1976).
- [9] J.G. Broerman. *Phys. Rev. (b)*, **2**, 1818 (1970).
- [10] M. Grynberg, R. Le Toulles, M. Balkanski. *Phys. Rev. (b)*, **9**, 517 (1974).
- [11] J.G. Broerman. *Phys. Rev. (b)*, **5**, 397 (1972).
- [12] A. Nanabe, D. Noguchi, A. Mitsuishi. *Phys. Stat. Sol. (b)*, **90**, 157 (1978).
- [13] P. Tussing, W. Rosental, A. Hang. *Phys. Stat. Sol. (b)*, **52**, 451 (1972).
- [14] P. Alstrom, H. Nielsen. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **14**, 1153 (1981).
- [15] Н.П. Степанов, М.С. Иванов. *ФТП*, **56**, 1103 (2022).
- [16] Н.П. Степанов, А.А. Калашников, О.Н. Урюпин. *ФТП*, **55**, 586 (2021).