5. *Орешкин П. Т.* Физика полупроводников и диэлектриков. М.: Высшая школа, 1977. 448 с.

6. *Стид Д. В., Этвуд Д. Л.* Супрамолекулярная химия: В 2 т. / Пер. с англ. М.: Академкнига, 2007. Т. 1. 480 с.

REFERENCES

1. *Aniskina L. B., Viktorovich A. S., Karulina E. A., Tazenkov B. A., Temnov D. Je., Chistjakova O. V.* Primenenie polijelektrolitnoj modeli dlja ob#jasnenija mehanizma vyprjamlenija polimernyh cepej voloknitov na osnove polijetilena i polipropilena // Fizika dijelektrikov (Dijelektriki-2011): Materialy XII Mezhdunarodnoj konferencii, Sankt-Peterburg, 23–26 maja 2011 g. T. 2. SPb.: Izd-vo RGPU im. A. I. Gercena, 2011. S. 161–163.

2. *Galihanov M. F., Gorohovatskij Ju. A., Guljakova A. A., Temnov D. Je., Fomicheva E. E.* Issledovanie stabil'nosti jelektretnogo sostojanija v kompozitnyh polimernyh plenkah s dispersnym napolnitelem // Izvestija RGPU im. A. I. Gercena: Nauchnyj zhurnal. 2011. N 138. S. 25–34.

3. *Gorohovatskij Ju. A., Temnov D. Je.* Termostimulirovannaja relaksacija poverhnostnogo potenciala i termostimulirovannye toki korotkogo zamykanija v predvaritel'no zarjazhennom dijelektrike // Izvestija RGPU im. A. I. Gercena: Nauchnyj zhurnal. 2007. N 8(38). S. 24–34.

4. *Gorohovatskij Ju. A., Aniskina L. B., Burda V. V., Galihanov M. F., Gorohovatskij I. Ju., Tazenkov B. A., Chistjakova O. V.* O prirode jelektretnogo sostojanija v kompozitnyh plenkah polijetilena vysokogo davlenija s nanodispersnymi napolniteljami SiO_2 // Izvestija RGPU im. A. I. Gercena: Nauchnyj zhurnal. 2009. № 95. S. 63–77.

5. *Oreshkin P. T.* Fizika poluprovodnikov i dijelektrikov. M.: Vysshaja shkola, 1977. 448 s.

6. *Stid D. V., Jetvud D. L.* Supramolekuljarnaja himija: V 2 t. / Per. s angl. M.: Akademkniga, 2007. T. 1. 480 s.

Н. П. Степанов, А. А. Калашников,
И. И. Худякова, В. Ю. Наливкин

СПЕКТРЫ ПЛАЗМЕННОГО ОТРАЖЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ Bi_2Te_3–Sb_2Te_3 В ИНФРАКРАСНОЙ ОБЛАСТИ*

Представлены результаты экспериментального исследования спектральных зависимостей коэффициента отражения кристаллов твердых растворов Bi_2Te_3–Sb_2Te_3, содержащих 0, 10, 25, 40, 50, 60, 65, 70, 80, 90, 99.5 и 100 мол.% Sb_2Te_3 в твердом растворе. Измерения проводились в поляризованном и неполяризованном длинноволновом инфракрасном излучении в диапазоне температур от 80 до 300 К.Исследования спектральной зависимости коэффициента отражения при различных ориентациях вектора напряженности электрического поля электромагнитного излучения указывают на возможное влияние дополнительной группы носителей заряда в валентной зоне. Этот вывод подтверждается данными температурных измерений плазменного отражения.

Изучение закономерностей изменения плазменных частот с температурой открывает возможность исследования процесса перераспределения носителей заряда между неэквивалентными экстремумами валентной зоны.

Ключевые слова: спектр отражения, край фундаментального поглощения, плазменная частота.

* Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение 14.B37.21.0242 «Неравновесные явления в конденсированных средах, наноструктурах и нанокомпозитах».

N. Stepanov, A. Kalashnikov, I. Khudyakova, V. Nalivkin

PLASMA REFLECTION SPECTRA OF SOLID SOLUTION CRYSTALS Bi_2Te_3–Sb_2Te_3 IN THE INFRARED REGION

The paper presents the results of an experimental study of the spectral dependence of the reflection coefficient of solid solutions Bi_2Te_3–Sb_2Te_3 containing 0, 10, 25, 40, 50, 60, 65, 70, 80, 90, 99.5 and 100 mol.% Sb_2Te_3 solid solution. Measurements were taken in polarized and non-polarized long wavelength infrared radiation in the range of 80 to 300 K.

The study of the spectral dependence of the reflection coefficient at different orientations of the electric field vector of electromagnetic radiation indicates the possible effect of additional groups of charge carriers in the valence band. This conclusion is confirmed by the temperature measurements of plasma reflection.

The examination of the patterns of plasma frequency with temperature makes it possible to study the redistribution of charge carriers between the extremes of no equivalent of the valence band.

Keywords: reflection spectrum, the fundamental absorption edge, the plasma frequency.

Оптические свойства полупроводниковых соединений в инфракрасной области спектра во многом определяются поведением свободных носителей заряда. Отклик плазмы свободных носителей заряда на падающее электромагнитное излучение характеризуется плазменной частотой, которая сопоставима в данных материалах по величине с энергией межзонных переходов. Плазменная частота зависит от поляризационного фона кристалла, концентрации и эффективной массы носителей $\omega_P = \sqrt{ne^2 / \varepsilon_0 m^* \varepsilon_\infty}$. Знание этих параметров позволяет характеризовать состояние электронной системы и ее зависимость от состава и температуры.

Физические свойства монокристаллов твердых растворов Bi_2Te_3-Sb_2Te_3 исследуются на протяжении многих лет, благодаря чему к настоящему времени получены детальные сведения о кристаллической структуре и параметрах зонной структуры. Оптические свойства исследуемых материалов в инфракрасной области спектра определяются в основном откликом свободных носителей заряда и межзонных переходов, что можно подтвердить спектрами поглощения и отражения, представленными в работах [6, 9, 10, 11, 12].

Методика эксперимента

Исследовались монокристаллы твердых растворов системы Bi_2Te_3–Sb_2Te_3, содержащие 0, 10, 25, 40, 50, 60, 65, 70, 75, 80, 90, 99.5 и 100 мол.% Sb_2Te_3. Исследуемые монокристаллы выращивались в Институте металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова Российской академии наук в Москве. Для этого использовался метод Чохральского. В качестве исходных материалов использовались Te, Sb, Bi, содержащие 99.9999 мас.% основного вещества. Монокристаллы выращивали в направлении, параллельном плоскостям скола, с подпиткой растущего кристалла расплавом, используя плавающий тигель. Монокристаллы имели толщину 15–20 мм, хорошо выраженные плоскости спайности и массу 200–300 г. Химический состав выращенных монокристаллов определялся методом атомно-адсорбционной спектрометрии. Кристаллическое качество монокристаллов контролировалось методом рентгеновской дифракционной топографии. Для предотвращения дефектообразования использовался электроискровой метод вырезания образцов из слитков. Нарушенный при резке слой толщиной около 100 мкм удалялся обработкой в травителе состава: 6 частей HNO_3 + 6 частей CH_3COOH + 1 часть H_2O. Образцы для получения спектров

отражения неполяризованного излучения в инфракрасном диапазоне длин волн имели массу 8–12 грамм.

Спектры отражения неполяризованного излучения регистрировались на Фурье-спектрометрах PERKIN ELMER 1720X и FTIR-8400S фирмы Shimadzu в диапазоне 400–4000 см$^{-1}$ с разрешением 1 см$^{-1}$ при комнатной температуре T = 300 K. Спектры отражения поляризованного излучения регистрировались на Фурье-спектрометре IFS BRUKER.

Результаты эксперимента

Полученные в ходе исследования спектры отражения представлены на рисунке 1.

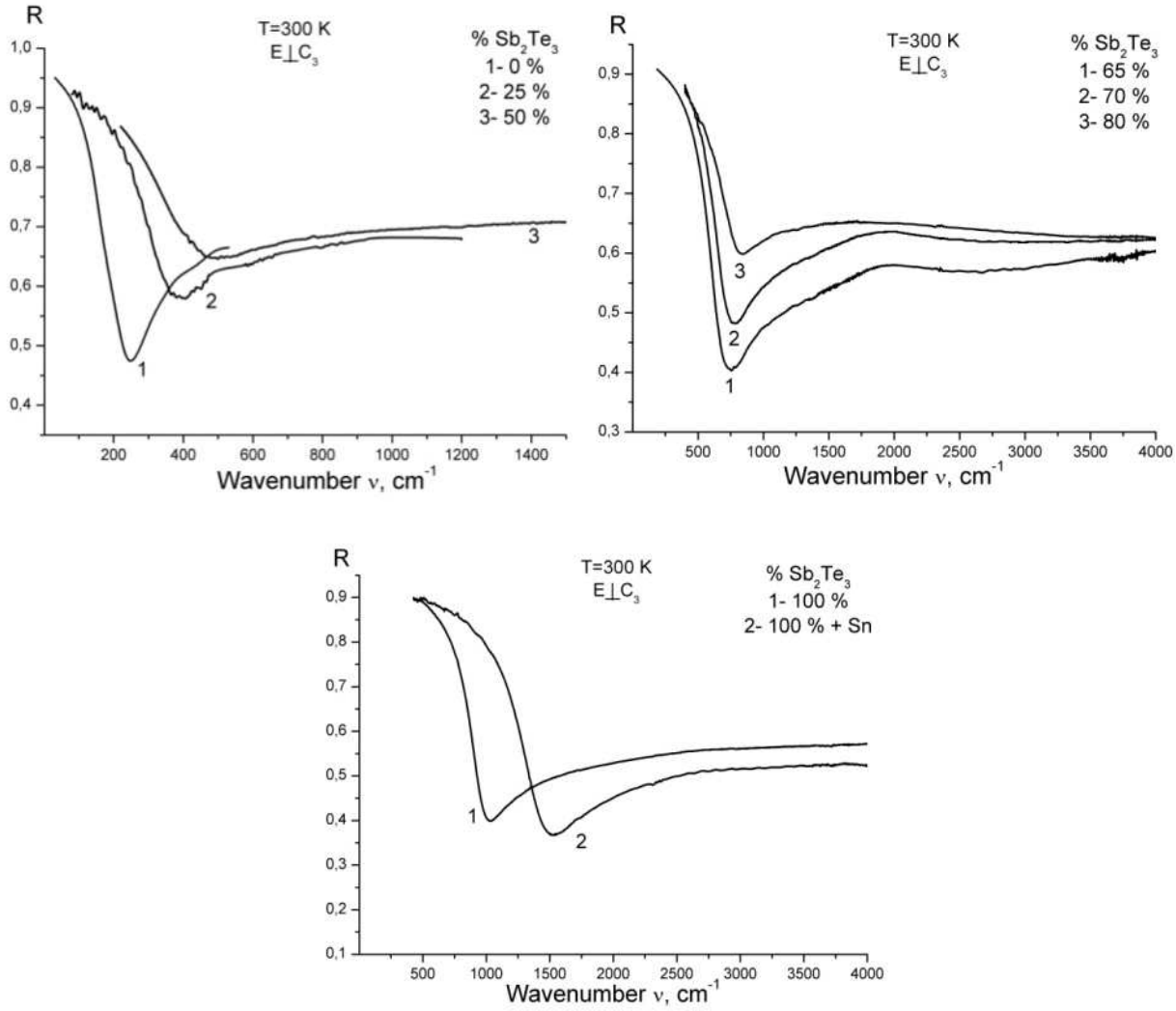

Рис. 1. Спектры коэффициента отражения *R* кристаллов твердых растворов Bi_2Te_3–Sb_2Te_3, полученные в неполяризованном излучении при T = 291 K, E ⊥ C_3

Как видно на графиках, в спектрах наблюдается минимум отражения, положение и глубина которого зависят от процентного содержания Sb_2Te_3 в твердом растворе Bi_2Te_3–Sb_2Te_3. Наблюдающийся минимум коэффициента отражения обусловлен плазменным резонансом свободных носителей заряда. Минимум отражения, спектральное положение которого ω_{min}, в первом приближении, совпадает с резонансной частотой плазменных коле-

баний свободных носителей заряда ω_p, при увеличении содержания Sb_2Te_3 в твердом растворе смещается в высокочастотную область. В соответствии с выражением

$$\left(\omega_p\right)^2 = \frac{e^2}{\varepsilon_\infty \varepsilon_0} \frac{p}{m^*} \qquad (1)$$

это можно объяснить увеличением концентрации свободных носителей заряда — дырок p, обладающих эффективной массой m^*, зарядом e и находящихся в среде, характеризующейся высокочастотной диэлектрической проницаемостью ε_∞.

Действительно, известно, что в кристаллах твердых растворов Bi_2Te_3–Sb_2Te_3 увеличение содержания Sb_2Te_3 сопровождается увеличением концентрации дырок [1]. Отметим, что зависимость спектрального положения плазменного минимума ω_{min} от содержания Sb_2Te_3 в твердом растворе имеет немонотонный характер. В образцах, содержащих до 40 процентов Sb_2Te_3, плазменный минимум плавно смещается в высокочастотную область, затем величина ω_{min} уменьшается в составе $BiSbTe_3$, после чего происходит резкое увеличение значения частоты плазменного минимума от 500 до 750 см$^{-1}$. При дальнейшем увеличении содержания теллурида сурьмы в теллуриде висмута плазменная частота монотонно увеличивается, и в Sb_2Te_3 значение ω_{min} приблизительно 1000 см$^{-1}$.

Из рисунка 1 также видно, что в спектрах отражения кристаллов, содержащих от 50 до 80% Sb_2Te_3, наблюдаются особенности в диапазоне 1200–2500 см$^{-1}$. Так, в высокочастотном по отношению к плазменному краю диапазоне спектра появляется размытый максимум отражения, который практически сливается с плазменным минимумом в кристалле, содержащем 80% теллурида сурьмы. Сближение наблюдающихся особенностей в спектрах 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, можно связать с наличием в диапазоне 1200–2500 см$^{-1}$ дополнительного, по отношению к плазменному, механизма взаимодействия падающего электромагнитного излучения и кристалла. Энергетический диапазон проявления особенностей в спектрах отражения соответствует ширине запрещенной зоны в кристаллах Bi_2Te_3–Sb_2Te_3, а следовательно, не исключено влияние межзонных переходов. Интересно отметить, что максимальная интенсивность проявления особенностей в спектрах отражения наблюдается в составах, содержащих 80% Sb_2Te_3 в твердом растворе Bi_2Te_3–Sb_2Te_3, в которых, по данным работы [9], был обнаружен скачок ширины оптической запрещенной зоны $E_{g\ opt}$.

В кристаллах, содержащих более 80% Sb_2Te_3, особенности исчезают, и спектры приобретают вид, характерный для поведения плазмы свободных носителей заряда.

С целью исследования анизотропии плазменного отражения монокристаллов твердых растворов теллурида висмута и теллурида сурьмы были получены спектральные зависимости коэффициента отражения при различных ориентациях вектора напряженности электрического поля электромагнитного излучения.

Результаты оптических измерений представлены на рисунке 2, где приведены спектры отражения двух образцов $(Bi_{2-x}Sb_x)Te_3$ с x = 0 и 0.8, имеющие вид, характерный для плазменного резонанса свободных носителей заряда. Как видно из рисунка, в спектрах наблюдается минимум отражения, положение и глубина которого зависят от процентного содержания Sb_2Te_3 в твердом растворе Bi_2Te_3–Sb_2Te_3, температуры, а также от взаимной ориентации вектора напряженности E падающего электромагнитного излучения и оптической оси кристалла C_3. Наблюдающееся изменение положения плазменных минимумов от состава твердого раствора обусловлено изменением концентрации свободных носителей

заряда p (дырок), увеличивающейся с ростом количества Sb_2Te_3. Анизотропия плазменного отражения связана с анизотропией эффективных масс носителей заряда и диэлектрической проницаемости [10]. Все полученные спектры обрабатывались при помощи соотношений Крамерса — Кронига, позволяющих из спектра коэффициента отражения рассчитать спектральные зависимости действительной ε_1 и мнимой ε_2 частей функции диэлектрической проницаемости, а также функции энергетических потерь $-\mathrm{Im}\,\varepsilon^{-1} = \varepsilon_2(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{-1}$, характеризующей скорость производства энтропии в системе.

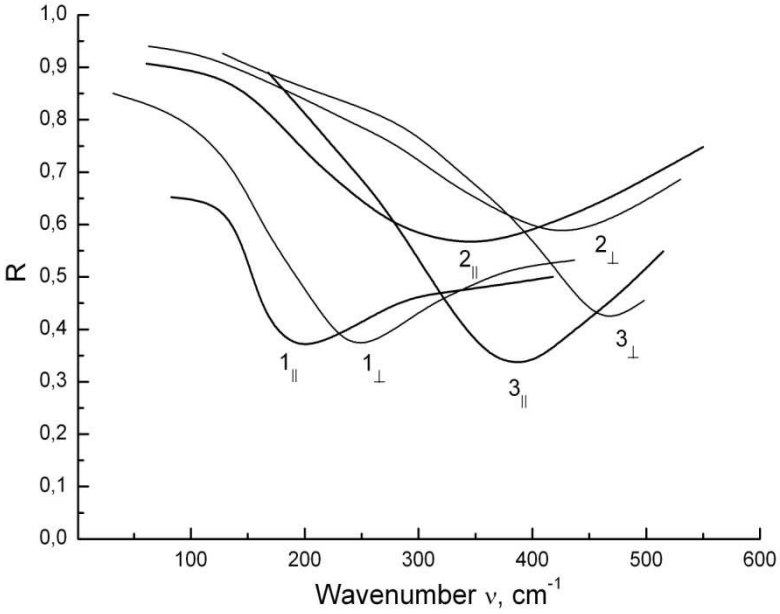

Рис. 2. Спектры отражения поляризованного излучения образцов:
$1\perp$, $1_\parallel$ — Bi_2Te_3, T = 293; $2\perp$, $2_\parallel$ — $Bi_{1,2}Sb_{0,8}Te_3$, T = 293 K; $3\perp$, $3_\parallel$ — $Bi_{1,2}Sb_{0,8}Te_3$, T = 78 K.
Индексы $_\parallel$ и $\perp$ означают, что $E \parallel C_3$ и $E \perp C_3$ соответственно

Общая картина изменения анизотропных плазменных частот, определяемых по максимуму функции энергетических потерь, в соответствии с методикой, описанной в работе [3], в зависимости от состава твердого раствора Bi_2Te_3–Sb_2Te_3 представлена на рисунке 3. На этом же рисунке приведены и результаты исследования анизотропии плазменных частот и магнитной восприимчивости, полученные при температуре 293 К. Как видно из рисунка, наблюдается незначительное изменение анизотропии ω_p и χ при увеличении количества Sb_2Te_3 в составе твердого раствора.

Обращает на себя внимание тот факт, что $\omega_{p\perp} > \omega_{p\parallel}$, в то время как $|\chi_\parallel| > |\chi_\perp|$. Это обстоятельство связано с тем, что величина магнитной восприимчивости свободных носителей заряда зависит от соотношения парамагнитного вклада Паули и доминирующего в исследуемых материалах диамагнитного вклада Ландау — Пайерлса. Диамагнитная составляющая магнитной восприимчивости свободных носителей заряда, например $\chi_\parallel$ ($H \parallel C_3$), зависит от величины эффективной массы m^* в направлении, перпендикулярном направлению вектора напряженности магнитного поля H. Таким образом, $\chi_\parallel$ определяется в основном $m_\perp^*$, в то время как $\omega_{p\parallel}$ ($E \parallel C_3$) определяется $m_\parallel^*$.

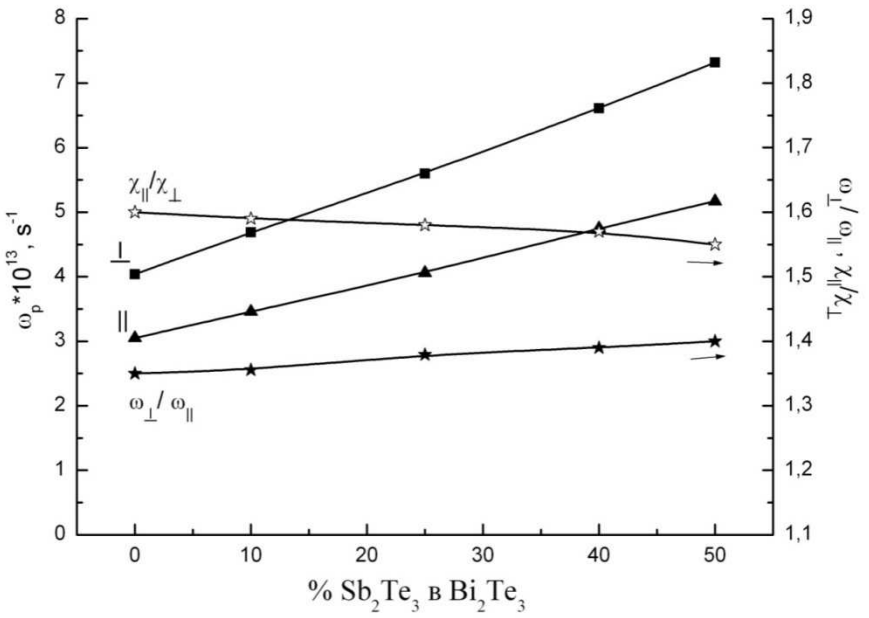

Рис. 3. Изменение плазменных частот, их анизотропии $\omega_{p\perp}$ / $\omega_{p\parallel}$
и анизотропии магнитной восприимчивости $\chi_{\parallel}$ / $\chi_{\perp}$
в зависимости от состава твердого раствора Bi_2Te_3–Sb_2Te_3 при температуре 293 К

На рисунке 4 приведена динамика изменения спектров плазменного отражения, полученных от скола образца $Bi_{1,5}Sb_{0,5}Te_3$ по плоскости спайности ($E\perp C_3$), в зависимости от температуры. Смещение плазменного минимума в низкочастотную область спектра, наблюдающееся при увеличении температуры, требует анализа, учитывающего температурное изменение поляризационного фона кристалла ε_∞, концентрации дырок p и эффективных масс носителей заряда m^*. Обращает на себя внимание и динамика изменения величины коэффициента отражения в высокочастотной области спектра R_∞. Как видно из рисунка 4, R_∞ монотонно увеличивается с ростом температуры, что свидетельствует и об увеличении ε_∞ , так как при изменении частоты $\omega\to\infty$, $R\to(((\varepsilon_\infty)^{1/2}-1)/((\varepsilon_\infty)^{1/2}+1))^2$ [5].

Изменение величины плазменных частот и их анизотропии от температуры для кристалла $Bi_{1,2}Sb_{0,8}Te_3$, характерное и для других исследованных в данной работе образцов, приведено на рисунке 5. Как видно из рисунка, наблюдается увеличение анизотропии плазменных частот с ростом температуры, что свидетельствует не только о количественных, но и возможных качественных изменениях в составе носителей заряда вблизи уровня химического потенциала с повышением температуры.

Как видно из рисунков 4 и 5, для всех исследованных кристаллов $\omega_{p\perp\min} > \omega_{p\parallel\min}$. В соответствии с выражением (1) наблюдающаяся анизотропия плазменных частот обусловлена анизотропией высокочастотной диэлектрической проницаемости ε_∞ и эффективной массы носителей заряда m^*. Для выделения вклада в анизотропию от m^* целесообразно рассмотреть соотношение

$$A_{m\,\exp} = \frac{\left(\omega_{p\perp}\right)^2 \varepsilon_{\infty\perp}}{\left(\omega_{p\parallel}\right)^2 \varepsilon_{\infty\parallel}}. \qquad (2)$$

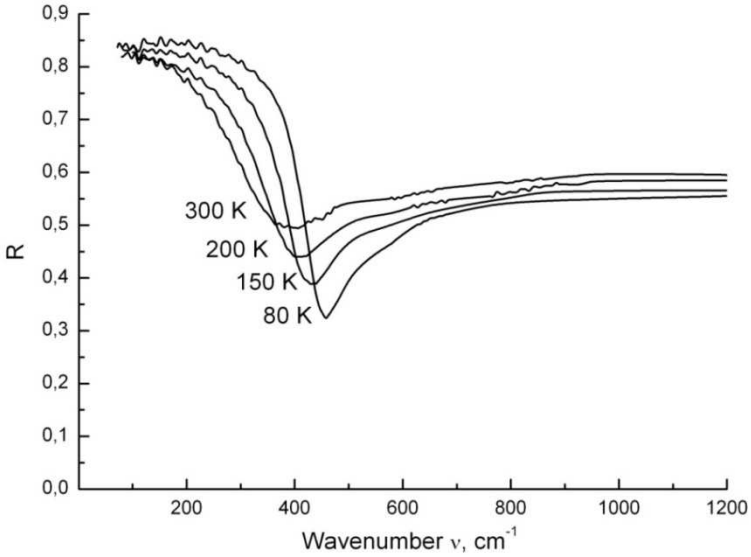

Рис. 4. Спектры отражения образца $Bi_{1,5}Sb_{0,5}Te_3$ в зависимости от температуры. $E \perp C_3$

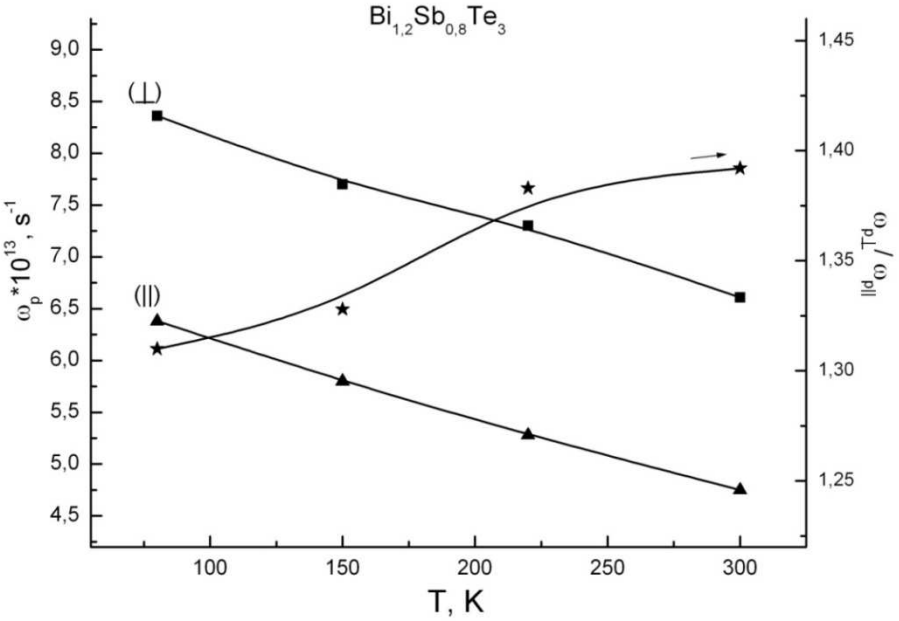

Рис. 5. Температурная зависимость величины плазменных частот
и их анизотропии $\omega_{p\perp} / \omega_{p||}$ образца $Bi_{1,2}Sb_{0,8}Te_3$

Учитывая анизотропию высокочастотной диэлектрической проницаемости, которая в исследованных кристаллах $\frac{\varepsilon_{\infty\perp}}{\varepsilon_{\infty||}} \approx 1.6$, а также то, что при температуре 293 К $\left(\omega_{p\perp}\right)^2 \Big/ \left(\omega_{p||}\right)^2 \approx 1.82$, получим $A_{m\exp} = m_{||}^* \Big/ m_{\perp}^* \approx 2.91$, таким образом, $m_{\perp}^* < m_{||}^*$.

Рассмотрим, насколько это соответствует представлениям о кристаллической структуре рассматриваемых материалов. Как уже было отмечено, кристаллы Bi_2Te_3 и твердых растворов Bi_2Te_3–Sb_2Te_3 обладают симметрией R3m. Элементами симметрии таких кристаллов являются центр инверсии, ось третьего порядка, проходящие через нее три плоскости отражения и три оси второго порядка, перпендикулярные оси третьего порядка [1]. Рассматриваемая симметрия R3m приводит к многодолинному типу зонной структуры.

Для объяснения комплекса гальваномагнитных коэффициентов Bi_2Te_3 с ярко выраженной и значительной анизотропией эффекта Холла, наблюдающейся в *n* и *p* типе Bi_2Te_3, Драбблом и Вольфом рассматривался вариант зонной структуры, содержащей шесть эллипсоидов, центрированных на осях плоскостей симметрии, причем одна из осей эллипсоида совпадает по направлению с осью второго порядка [8]. Для шестиэллипсоидальной модели Драббла — Вольфа операции симметрии, связывающие эллипсоиды постоянной энергии, приводят к зависимости энергии от волнового вектора в системе координат, связанной с осями кристалла, имеющей следующий вид (после учета равенства нулю недиагональных коэффициентов $\alpha_{12} = \alpha_{23} = 0$ для эллипсоида, центрированного на плоскости отражения xz):

$$\varepsilon(k) = \hbar^2/2m_0(\alpha_{11}k_1^2 + \alpha_{22}k_2^2 + \alpha_{33}k_3^2 + 2\alpha_{13}k_1k_3). \qquad (3)$$

Исходя из этого выражения, для шестиэллипсоидальной модели Драббла — Вольфа эффективная масса для измерений вдоль оси C_3 $m_{\parallel}^*$ и перпендикулярно ей $m_{\perp}^*$ определяется следующим образом:

$$\frac{1}{m_{\parallel}^*} = \frac{\alpha_{33}}{m_0}, \quad \frac{1}{m_{\perp}^*} = \frac{1}{2m_0}(\alpha_{11} + \alpha_{22}), \qquad (4)$$

где $\alpha_{11} = c^2\alpha_1 + s^2\alpha_3$; $\alpha_{22} = \alpha_2$; $\alpha_{33} = s^2\alpha_1 + c^2\alpha_3$, $c = \cos(\upsilon)$, $s = \sin(\upsilon)$, а υ — угол наклона эллипсоида, центрированного на плоскости отражения xz, к оси кристалла y. Ось C_3 направлена вдоль z. В *p*-Bi_2Te_3 угол $\upsilon \approx 24^0$. Подстановка компонент тензора эффективных масс для *p*-Bi_2Te_3 [1]

$$1/\alpha_1 = m_0/m_1 = 0.43; \quad 1/\alpha_2 = m_0/m_2 = 0.048; \quad 1/\alpha_3 = m_0/m_3 = 0.19 \qquad (5)$$

в выражение (5) позволяет получить $m^*_{\perp} = 0.09\ m_0$, $m^*_{\parallel} = 0.22\ m_0$, откуда $A_{m_teor} = m_{\parallel}^* / m_{\perp}^* \approx 2.44$, то есть $m^*_{\perp} < m^*_{\parallel}$, что согласуется с результатами исследования анизотропии плазменного отражения.

Таким образом, использование параметров валентной зоны теллурида висмута дает возможность на качественном уровне объяснить наблюдающуюся анизотропию плазменного отражения. Отметим, что значение $A_{m_teor} = m_{\parallel}^* / m_{\perp}^* \approx 2.44$ отличается от $A_{m\,\exp} = m_{\parallel}^* / m_{\perp}^* \approx 2.91$, полученного из результатов исследования плазменного отражения. Это обстоятельство указывает на возможное влияние другой группы носителей заряда, также находящихся в валентной зоне.

О существовании подзоны тяжелых дырок в глубине валентной зоны свидетельствуют и данные температурных измерений плазменного отражения. Так, на рисунках 2 и 4 наблюдается смещение плазменных минимумов в низкочастотную область спектра при увеличении температуры. Моделирование спектров отражения, представленных на рисунке 4, в рамках клас-

сической электронной теории позволяет получить значения ω_p, ε_∞ и оптических времен релаксации τ_{opt}, приведенные в таблице, из которой видна динамика изменения перечисленных параметров. Учитывая изменение значений ω_p и ε_∞ с ростом температуры от 85 К до 293 К, в соответствии с выражением (1), получим, что соотношение p/m^* уменьшается в 1,47 раза.

Аналогичная картина уменьшения плазменных частот с температурой наблюдалась и в кристаллах висмут-сурьма, легированных акцепторной примесью олова [4], в которых рост температуры приводит к увеличению ширины запрещенной зоны в L точке зоны Бриллюэна и, как следствие, к уменьшению концентрации легких дырок. Это, вероятнее всего, и является доминирующей причиной уменьшения соотношения p/m^*. Однако в кристаллах твердых растворов Bi_2Te_3–Sb_2Te_3, в отличие от кристаллов висмут-сурьма, рост температуры сопровождается уменьшением ширины термической запрещенной зоны [4]. Об этом свидетельствуют и результаты наших исследований. Так, из рисунка 4 и нижеприведенной таблицы видно, что ε_∞ увеличивается с ростом температуры. Это дает возможность, используя эмпирическое соотношение Мосса

$$\varepsilon_\infty^2 E_g = \text{const}, \tag{6}$$

хорошо выполняющееся для типичных полупроводников, определить скорость изменения E_g по температурному изменению ε_∞ [2].

Расчет показывает, что в соответствии с (6) наблюдается уменьшение E_g от 125 мэВ при T = 85 К до 90 мэВ при T = 293 К. Откуда $dE_g/dT = -1.6 \cdot 10^{-4}$ эВ /град, что в четыре раза больше значения $dE_g/dT = -0.4 \cdot 10^{-4}$ эВ/град, следующего из работ, обзор которых приведен в [8], но совпадает со значением dE_g/dT, определенным в работе [7].

В любом случае уменьшение термической ширины запрещенной зоны с ростом температуры не способствует уменьшению концентрации носителей заряда, а следовательно, возможность уменьшения плазменных частот за счет снижения концентрации носителей заряда в рамках однозонной модели необходимо исключить.

В связи с этим, полагая, что в рассматриваемом образце $Bi_{1,2}Sb_{0,8}Te_3$ концентрация дырок p при увеличении температуры не изменяется, можно предположить, что уменьшение соотношения p/m^* в 1,47 раза всецело обусловлено увеличением эффективных масс носителей заряда. Причем 1,47 — это минимальное значение, характеризующее изменение m^*, и даже небольшой рост концентрации с температурой должен приводить к более быстрому увеличению m^*.

Значения плазменных частот ω_p, высокочастотной диэлектрической проницаемости ε_∞, оптических времен релаксации τ_{opt} и отношения p/m^* образца $Bi_{1,5}Sb_{0,5}Te_3$ при различных температурах. $E \perp C_3$

T, К	$\omega_p\perp \times 10^{13}$, c^{-1}	$\varepsilon_\infty\perp$	$\tau_{opt} \times 10^{-13}$, *c*	$p/m^* \times 10^{56}$ $(м^3 \cdot кг)^{-1}$
85	8.20	54	0.78	1.25
150	7.52	60	0.58	1.17
200	6.91	62	0.40	1.02
300	6.21	64	0.30	0.85

Так, например, расчет температурной зависимости концентрации дырок в диапазоне от 100 до 300 К в соответствии с выражением

$$p = \frac{\left(2\sqrt{m_n m_p}\, k_0 T\right)^{3/2}}{4\pi^{3/2}\hbar^3} \exp\left(-\frac{E_g}{2k_0 T}\right), \tag{7}$$

в котором учитывается, что E_g = 125 мэВ и не уменьшается с ростом температуры, дает изменение p от $0.6 \cdot 10^{19}$ см$^{-3}$ до $0.8 \cdot 10^{19}$ см$^{-3}$, то есть в 1,3 раза. Соответственно потребуется и более быстрый рост m^*, примерно в 1,9 раза, для того чтобы скомпенсировать увеличение концентрации дырок и обеспечить наблюдающееся на рисунке 4 уменьшение плазменных частот. С учетом температурного уменьшения термической запрещенной зоны, о котором было сказано выше, увеличение эффективных масс должно быть еще более значительным.

Результаты исследования температурных зависимостей термоэдс и электропроводности свидетельствуют о том, что эффективная масса электронов и дырок и в *n,* и в *p* типе Bi_2Te_3 изменяется с температурой по закону $m^* \sim T^s$, где $s \approx 0.17$ [8]. Рост эффективной массы с температурой может быть обусловлен тепловым расширением и гармоническими колебаниями решетки, а также непараболичностью энергетического спектра легких носителей заряда. Расчет показывает, что увеличение эффективной массы с ростом температуры от 85 до 293 К в 1,24 раза соответствует значению $s = 0.17$. Однако более быстрый рост эффективных масс в 1,47 и более раз, при увеличении температуры, уже не будет соответствовать зависимости $m^* \sim T^{0,17}$, которую можно объяснить тепловым расширением и непараболичностью энергетического спектра.

Таким образом, можно говорить об аномальной температурной зависимости плазменных частот в исследованных кристаллах. Ситуация с изменением плазменных частот оказывается аналогичной той, что наблюдается с температурным изменением коэффициента Холла, который в *p* типе Bi_2Te_3 увеличивается в диапазоне температур от 50 до 250 К, а в *p* типе Sb_2Te_3 — в диапазоне температур от 130 до 600 К [8]. Аномальный рост коэффициента Холла с увеличением температуры на сегодняшний день наиболее правдоподобно объясняется наличием в валентной зоне второй подзоны тяжелых дырок. В двухзонной модели рост коэффициента Холла с температурой объясняется переходом носителей из подзоны легких дырок в подзону тяжелых. Предполагая, что концентрация легких дырок уменьшается с ростом температуры и увеличивается относительная роль тяжелых дырок нижней подзоны, что и обусловливает быстрый рост эффективных масс, можно объяснить увеличение коэффициента Холла, а соответственно и уменьшение плазменных частот, наблюдающееся на рисунке 4. Таким образом, существует корреляция между температурными зависимостями плазменных частот и гальваномагнитных коэффициентов.

В соответствии с вышеизложенным изучение закономерностей изменения плазменных частот с температурой открывает возможность исследования процесса перераспределения носителей заряда между неэквивалентными экстремумами валентной зоны.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гольцман Б. М., Кудинов В. А., Смирнов И. А.* Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3. М.: Наука, 1972. 321 с.
2. *Мосс Т., Баррелл Г., Эллис Б.* Полупроводниковая электроника. М.: Мир, 1965. 382 с.
3. *Степанов Н. П., Грабов В. М.* Оптические эффекты, обусловленные совпадением энергии плазменных колебаний и межзонного перехода в легированных акцепторной примесью кристаллах висмута // Оптика и спектроскопия. 2002. Т. 92. № 5. С. 794–798.
4. *Степанов Н. П., Грабов В. М.* Температурная зависимость спектров плазменного отражения кристаллов висмут-сурьма // ФТП. 2001. Т. 3. № 6. С. 734–738.
5. *Уханов Ю. И.* Оптические свойства полупроводников. М.: Наука, 1977. 366 с.
6. *Austin I. G.* The Optical Properties of Bismuth Telluride // Proc. Phys. Soc. 1958. V. 72. N 4. P. 545–552.
7. *Dennis J. H.* Anisotropy of thermoelectric power in bismuth telluride. Laboratory of electronics. Massachusetts Institute of Technology, 1961. 52 p.

8. *Drabble J. R., Wolfe K.* Anisotropy Galvanomagnetic Effects in Semiconductors // Proc. Phys. Soc. 1956. V. 69B. N 11. P. 1101–1110.

9. *Groth R., Schnabel P.* Bestimmung der anisotropie der effektiven masse in *n*-Bi_2Te_3 durch reflexionsmessungen im ultraroten // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 1964. N 25. P. 1261–1267.

10. *Sehr R., Testardi L. R.* Plasma Edge in Bi_2Te_3 // J. Appl. Phys. 1963. V. 34. N 9. P. 2754–2756.

11. *Sehr R., Testardi L. R.* The optical properties of *p*-type Bi_2Te_3–Sb_2Te_3 alloys between 2–15 microns // Journal Physics and Chemistry of Solids. 1962. N 23. P. 1219–1224.

12. *Stordeur M., Stolzer M., Sobotta H., Riede V.* Investigation of the valence band structure of thermoelectric $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ // Phys. Stat. Sol. (b). 1988. N 150. P. 165–176.

REFERENCES

1. *Gol'cman B. M., Kudinov V. A., Smirnov I. A.* Poluprovodnikovye termojelektricheskie materialy na osnove Vi_2Te_3. M.: Nauka, 1972. 321 s.

2. *Moss T., Barrell G., Jellis B.* Poluprovodnikovaja jelektronika. M.: Mir, 1965. 382 s.

3. *Stepanov N. P., Grabov V. M.* Opticheskie jeffekty, obuslovlennye sovpadeniem jenergii plazmennyh kolebanij i mezhzonnogo perehoda v legirovannyh akceptornoj primes'ju kristallah vismuta // Optika i spektroskopija. 2002. T. 92. № 5. S. 794–798.

4. *Stepanov N. P., Grabov V. M.* Temperaturnaja zavisimost' spektrov plazmennogo otrazhenija kristallov vismut-sur'ma // FTP. 2001. T. 3. № 6. S. 734–738.

5. *Uhanov Ju. I.* Opticheskie svojstva poluprovodnikov. M/: Nauka, 1977. 366 s.

6. *Austin I. G.* The Optical Properties of Bismuth Telluride // Proc. Phys. Soc. 1958. V. 72. N 4. P. 545–552.

7. *Dennis J. H.* Anisotropy of thermoelectric power in bismuth telluride. Laboratory of electronics. Massachusetts Institute of Technology, 1961. 52 p.

8. *Drabble J. R., Wolfe K.* Anisotropy Galvanomagnetic Effects in Semiconductors // Proc. Phys. Soc. 1956. V. 69B. N 11. P. 1101–1110.

9. *Groth R., Schnabel P.* Bestimmung der anisotropie der effektiven masse in *n*-Bi_2Te_3 durch reflexionsmessungen im ultraroten // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 1964. N 25. P. 1261–1267.

10. *Sehr R., Testardi L. R.* Plasma Edge in Bi_2Te_3 // J. Appl. Phys. 1963. V. 34. № 9. P. 2754–2756.

11. *Sehr R., Testardi L. R.* The optical properties of *p*-type Bi_2Te_3–Sb_2Te_3 alloys between 2–15 microns // Journal Physics and Chemistry of Solids. 1962. N 23. P. 1219–1224.

12. *Stordeur M., Stolzer M., Sobotta H., Riede V.* Investigation of the valence band structure of thermoelectric $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ // Phys. Stat. Sol. (b). 1988. N 150. P. 165–176.

В. В. Зубков, А. В. Зубкова, Н. А. Васильев

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК АССОЦИИРОВАННОГО ФЛЮИДА НА ТВЕРДОЙ ПОВЕРХНОСТИ В РАМКАХ КЛАССИЧЕСКОГО МЕТОДА ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ*

В рамках классического метода функционала плотности (МФП) были изучены профили плотности тонких адсорбционных слоев ассоциированного флюида с четырьмя центрами ассоциации на плоской твердой поверхности. Получены пространственные распределения долей молекул в адсорбционных слоях, образовавших заданное количество водородных связей.

Ключевые слова: адсорбция, ассоциированный флюид, классический метод функционала плотности.

* Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение 14.B37.21.0242 «Неравновесные явления в конденсированных средах, наноструктурах и нанокомпозитах».