

8. Lachinov A. N., Zherebov A. Yu., Kornilov V. M. Influence of uniaxial pressure on conductivity of polydiphenylenphthalide // Synth. Metals. 1991. V. 44. P. 111–113.

## REFERENCES

1. Gorohovatskij Ju. A., Bordovskij G. A. Termoaktivatsionnaja tokovaja spektroskopija vysokoomnyh poluprovodnikov i dielektrikov. M.: Nauka, 1991. 248 s.
2. Gorohovatskij Ju. A., Musralieva Ju. Zh., Karamov D. D. Issledovanie elektricheski aktivnyh defektov v plenках polidifenilfenftalida (PDF) metodami termoaktivatsionnoj spektroskopii // Uchenye zapiski Sankt-Peterburgskogo im. V. B. Bobkova filiala Rossijskoj tamozhennoj akademii. 2012. T. 44. № 4. S. 202–212.
3. Kozlov P. V., Braginskij G. I. Himija i tehnologija polimernyh plenok. M.: Isskusstvo, 1965. 624 s.
4. Lachinov A. N., Vorob'eva N. V. Elektronika tonkih sloev shirokozonnnyh polimerov // Uspehi fizicheskikh nauk. 2006. T. 176. № 12. S. 1249–1266.
5. Lachinov A. N., Moshelev A. V., Ponomarev A. F. Termostimulirovannye toki v poligeteroarilenah (tonkie plenki). Birska, 2011. 152 s.
6. Salazkin S. N., Shaposhnikova V. V., Machulenko L. N., Gileva N.G. I dr. Sintez poliarilenftalidov, perspektivnyh v kachestve “umnyh” polimerov // Vysokomolekuljarnye soedinenija. 2008. T.50. № 3. S. 399–417.
7. Timan B. L. Estafetnyj mehanizm perenosa zarjada v sisteme metall—dielektrik—metall pri inzhekcii nositelej //FTP. 1973. T. 7. № 2. S. 225–229.
8. Lachinov A. N., Zherebov A. Yu., Kornilov V. M. Influence of uniaxial pressure on conductivity of polydiphenylenphthalide // Synth. Metals. 1991. V. 44. P. 111–113.

A. A. Калашников, И. И. Худякова

### ОСОБЕННОСТИ СПЕКТРОВ ОТРАЖЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ В ОБЛАСТИ ВОЗБУЖДЕНИЯ ПЛАЗМОНОВ И МЕЖЗОННЫХ ПЕРЕХОДОВ

*В работе представлены результаты экспериментального исследования спектральных зависимостей коэффициента отражения кристаллов твердых растворов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ , содержащих 0, 10, 25, 40, 50, 60, 65, 70, 80, 90, 99,5 и 100 мол. %  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  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.

A. Kalashnikov, I. Khudyakova

### Plasma Reflection Spectra of Solid Solution Crystals $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ in the Infrared Region

*The paper presents the results of an experimental study of the spectral dependence of the reflection coefficient of solid solutions  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ , containing 0, 10, 25, 40, 50, 60, 65, 70, 80, 90, 99.5 and 100 mol. %  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  solid solution. The 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 study of the patterns of the plasma frequency with temperature makes it possible to study the redistribution of the 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 частотой плазменных возбуждений, энергия которых в данных материалах сопоставима 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.

Исследовались монокристаллы твердых растворов системы  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ , содержащие 0, 10, 25, 40, 50, 60, 65, 70, 75, 80, 90, 99,5 и 100 мол.%  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ . 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  $\text{HNO}_3$  + 6 частей  $\text{CH}_3\text{COOH}$  + 1 часть  $\text{H}_2\text{O}$ . Образцы для получения спектров отражения неполяризованного излучения в инфракрасном диапазоне длин волн имели массу 8–12 граммов.

Спектры отражения неполяризованного излучения регистрировались на фурье-спектрометрах PERKIN ELMER 1720X и FTIR-8400S фирмы Shimadzu в диапазоне 400–4000  $\text{cm}^{-1}$  с разрешением 1  $\text{cm}^{-1}$  при комнатной температуре  $T=300$  К. Спектры отражения поляризованного излучения регистрировались на Фурье-спектрометре IFS BRUKER в интервале температур 80–300 К.

Полученные в ходе исследования спектры отражения представлены на рис. 1. Как видно из рисунков, в спектрах наблюдается минимум отражения, положение и глубина которого зависят от процентного содержания  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  в твердом растворе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ . Наблюдающийся минимум коэффициента отражения обусловлен плазменным резонансом свободных носителей заряда. Минимум отражения, спектральное положение которого  $\omega_{min}$ , в первом приближении совпадает с резонансной частотой плазменных колебаний свободных носителей заряда  $\omega_p$ ,

$$(\omega_p)^2 = \frac{e^2}{\varepsilon_\infty \varepsilon_0} \frac{p}{m^*}. \quad (1)$$

При увеличении содержания  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  в твердом растворе  $\omega_p$  смещается в высокочастотную область, что в соответствии с равенством (1) можно объяснить увеличением концентрации свободных носителей заряда — дырок  $p$ , обладающих эффективной массой  $m^*$ , зарядом  $e$  и находящихся в среде, характеризующейся высокочастотной диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_\infty$ .

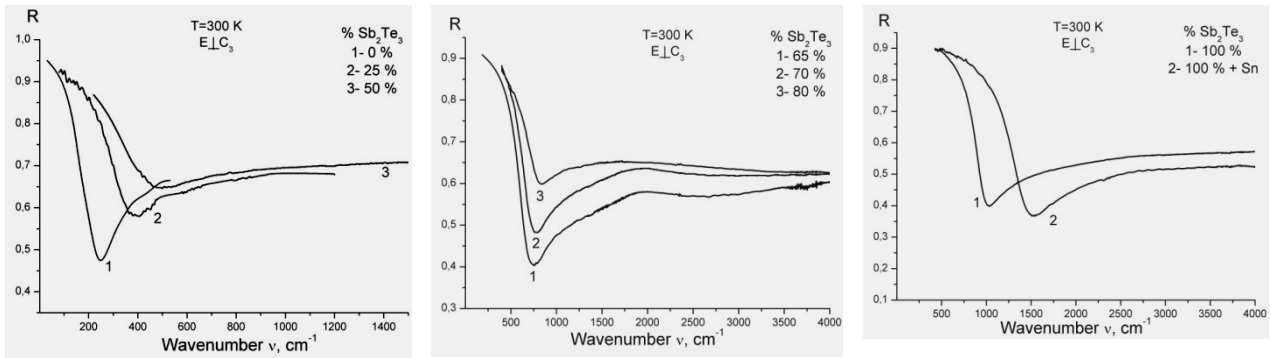


Рис. 1. Спектры коэффициента отражения  $R$  кристаллов твердых растворов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ , полученные в неполяризованном излучении при  $T = 291$  К,  $E \perp C_3$

Действительно, известно, что в кристаллах твердых растворов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$  увеличение содержания  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  сопровождается увеличением концентрации дырок [1]. Отметим, что зависимость спектрального положения плазменного минимума  $\omega_{min}$  от содержания  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  в твердом растворе имеет немонотонный характер. В образцах, содержащих до 40 процентов  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , плазменный минимум плавно смещается в высокочастотную область, затем величина  $\omega_{min}$  уменьшается при переходе к составу  $\text{BiSbTe}_3$ , после чего происходит резкое увеличение значения частоты плазменного минимума от 500 до 750  $\text{cm}^{-1}$ . При дальнейшем увеличении содержания теллурида сурьмы в теллуриде висмута плазменная частота монотонно увеличивается и в  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  значение  $\omega_{min}$  приблизительно 1000  $\text{cm}^{-1}$ .

Из рис. 1 также видно, что в спектрах отражения кристаллов, содержащих от 50 до 80 процентов  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , наблюдаются особенности в диапазоне 1200–2500  $\text{cm}^{-1}$ . Так, в высокочастотном по отношению к плазменному краю диапазоне спектра появляется размытый максимум отражения, который практически сливается с плазменным минимумом в кристалле, содержащем 80 процентов теллурида сурьмы. Сближение наблюдающихся особенностей в спектрах приводит к увеличению коэффициента отражения в плазменном минимуме и к 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  $\text{cm}^{-1}$  дополнительного по отношению к плазменному механизму взаимодействия падающего электромагнитного излучения и кристалла. Энергетический диапазон проявления особенностей в спектрах отражения соответствует ширине запрещенной зоны в кристаллах  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ , а следовательно, не исключено влияние межзонных переходов. Интересно отметить, что максимальная интенсивность проявления особенностей в спектрах отражения наблюдается в составах, содержащих 80 процентов  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  в твердом растворе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ , в которых, по данным работы [3], был обнаружен скачок ширины оптической запрещенной зоны  $E_{g \text{ opt}}$ .

В кристаллах, содержащих более 80 процентов  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , 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.

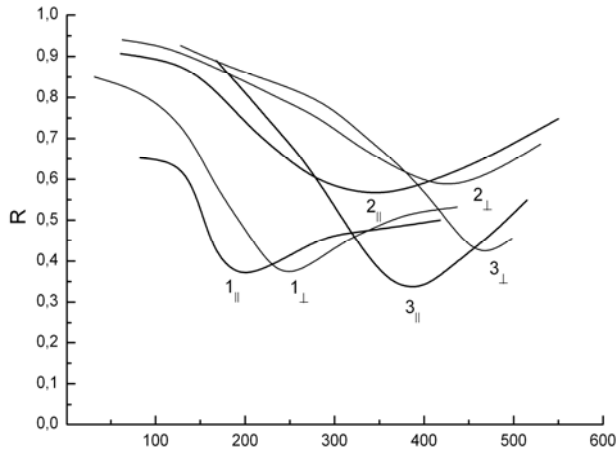


Рис. 2. Спектры отражения поляризованного излучения образцов: 1<sub>⊥</sub>, 1<sub>||</sub> - Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, T=293; 2<sub>⊥</sub>, 2<sub>||</sub> - Bi<sub>1,2</sub>Sb<sub>0,8</sub>Te<sub>3</sub>, T=293 К; 3<sub>⊥</sub>, 3<sub>||</sub> - Bi<sub>1,2</sub>Sb<sub>0,8</sub>Te<sub>3</sub>, T= 78 К. Индексы || и ⊥ означают, что E || C<sub>3</sub> E ⊥ C<sub>3</sub> соответственно

На рис. 2 приведены спектры отражения двух образцов (Bi<sub>2-x</sub>Sb<sub>x</sub>)Te<sub>3</sub> 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<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> в твердом растворе Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, температуры, а также от взаимной ориентации вектора напряженности E падающего электромагнитного излучения и оптической оси кристалла C<sub>3</sub>. Наблюдающееся изменение положения плазменных минимумов от состава твердого раствора обусловлено изменением концентрации свободных носителей заряда p (дырок), увеличивающейся с ростом количества Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>.

Анизотропия плазменного отражения связана с анизотропией эффективных масс носителей заряда и диэлектрической проницаемости [4]. Все полученные спектры обрабатывались при помощи соотношений Крамерса — Кронига, позволяющих из спектра коэффициента отражения рассчитать спектральные зависимости действительной ε<sub>1</sub> и мнимой ε<sub>2</sub> частей функции диэлектрической проницаемости, а также функции энергетических потерь  $-\text{Im} \varepsilon^{-1} = \varepsilon_2 (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{-1}$ , характеризующей скорость производства энтропии в системе. Общая картина изменения анизотропных плазменных частот, определяемых по максимуму функции энергетических потерь, в соответствии с методикой, описанной в работе [2], в зависимости от состава твердого раствора Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, представлена на рис. 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<sub>p</sub> и χ при увеличении количества Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> в составе твердого раствора.

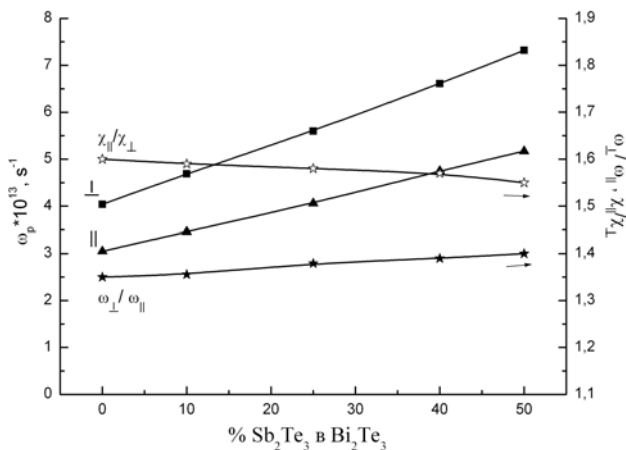


Рис. 3. Изменение плазменных частот, их анизотропии ω<sub>p⊥</sub> / ω<sub>p||</sub> и анизотропии магнитной восприимчивости χ<sub>||</sub> / χ<sub>⊥</sub> в зависимости от состава твердого раствора Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> при температуре 293 К

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 и плазменная частота для заданного направления соответствующего внешнего поля определяются различными компонентами тензора эффективных масс.

На рис. 4, 5 представлены спектры плазменного отражения, полученные от скола образца  $\text{Bi}_{1,5}\text{Sb}_{0,5}\text{Te}_3$  по плоскости спайности ( $E \perp C_3$ ), при различных температурах.

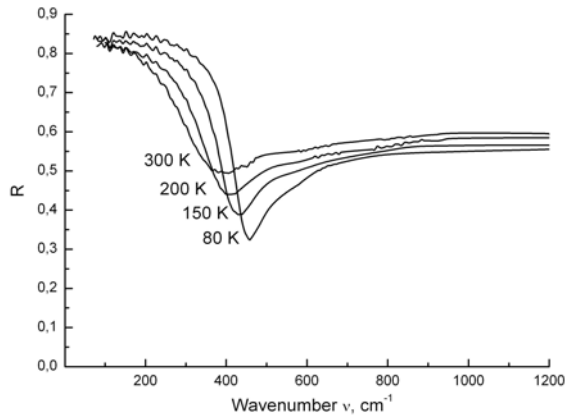


Рис. 4. Спектры отражения образца  $\text{Bi}_{1,5}\text{Sb}_{0,5}\text{Te}_3$  в зависимости от температуры.  $E \perp C_3$

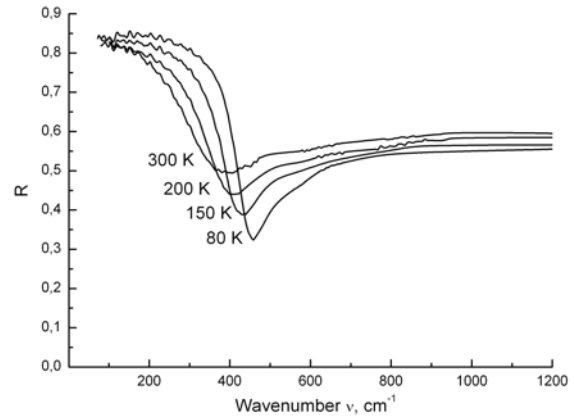


Рис. 5. Температурная зависимость величины плазменных частот и их анизотропии  $\omega_{p\perp} / \omega_{p\parallel}$  образца  $\text{Bi}_{1,2}\text{Sb}_{0,8}\text{Te}_3$

Как видно из рис. 4, наблюдается уменьшение частоты плазменного минимума при повышении температуры. Для всех исследованных кристаллов  $\omega_{p\perp\text{min}} > \omega_{p\parallel\text{min}}$  и 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 (рис. 5).

Использование параметров валентной зоны теллурида висмута дает возможность на качественном уровне объяснить наблюдающуюся анизотропию плазменного отражения дополнительной группой носителей заряда, находящихся в валентной зоне. О существовании подзоны тяжелых дырок в глубине валентной зоны свидетельствуют и данные температурных измерений плазменного отражения.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гольцман Б. М., Кудинов В. А., Смирнов И. А. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . М.: Наука, 1972. 321 с.
2. 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.
3. Groth R., Schnabel P. Bestimmung der anisotropie der effektiven masse in n- $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  durch reflexionsmessungen im ultraroten // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 1964. №25. P. 1261–1267.
4. Sehr R., Testardi L. R. // J. Appl. Phys. 1963. V. 34. № 9. P. 2754–2756.

#### REFERENCES

1. Gol'tsman B. M., Kudinov V. A., Smirnov I. A. Poluprovodnikovye termoelektricheskie materialy na osnove  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . М.: Nauka, 1972. 321 s.

2. *Stepanov N. P., Grabov V. M.* Opticheskie efekty, obuslovlennyye sovpadeniem energii plazmennyyh kolebaniy i mezhonnogo perehoda v legirovannyh aktseptornoj primes'yu kristallah vismuta // *Optika i spektroskopiya*. 2002. T. 92. № 5. S. 794–798.

3. *Groth R., Schnabel P.* Bestimmung der anisotropie der effektiven masse in n-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> durch reflexionsmessungen im ultraroten // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1964. №25. P. 1261–1267.

4. *Sehr R., Testardi L. R.* // *J. Appl. Phys.* 1963. V .34. № 9. P. 2754–2756.

*Н. П. Степанов, В. Ю. Наливкин, В. А. Комаров*

### МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>

*В работе приведены результаты исследования магнитной восприимчивости в диапазоне температур от 5 до 400 К, которые проводились в магнитных полях до 30 кЭ на сквид-магнетометре Джозефсона при двух ориентациях вектора напряженности магнитного поля. Относительная погрешность измерений не превышает 2%.*

**Ключевые слова:** магнитная восприимчивость, твердый раствор, анизотропия.

*N. Stepanov, V. Nalivkin, V. Komarov*

### MAGNETIC PROPERTIES OF THERMOELECTRIC MATERIALS OF THE ALLOY Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>

*This paper presents a study of the magnetic susceptibility of solid solutions based on bismuth telluride and antimony in the temperature range from 5 to 400 K, performed on a superconducting Josephson quantum interference in magnetic fields up to 30 kOe. The relative error is less than 2%.*

**Keywords:** magnetic susceptibility, solid solution, anisotropy.

Физико-химические и термоэлектрические свойства твердых растворов Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> исследованы достаточно подробно благодаря большой практической значимости этих материалов для термоэлектрического приборостроения [1]. При выращивании без специального легирования кристаллы указанных материалов, как правило, имеют р-тип проводимости вследствие характерной дефектности структуры. Вследствие трудности выращивания кристаллов твердых растворов Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> с контролируемой концентрацией носителей заряда, электронов и дырок, их энергетический спектр к настоящему времени оказывается исследованным недостаточно. Для получения дополнительной надежной информации об энергетическом спектре носителей заряда в кристаллах твердых растворов Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> в настоящее время выполняются исследования эффектов, параметры которых, такие как магнитная восприимчивость и плазменные частоты, не зависят или слабо зависят от времени релаксации носителей заряда. В этом отношении представляет интерес уменьшение плазменных частот в кристаллах Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> при повышении температуры и увеличении общей концентрации носителей заряда [5]. Целью настоящей работы явилось исследование температурной зависимости магнитной восприимчивости  $\chi$  и её анизотропии в твердых растворах Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, содержащих до 50 молярных процентов Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>.

Исследовались монокристаллы твердых растворов системы Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, содержащие 10, 25, 50 мол. % Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, выращенные методом Чохральского в Институте металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН. В качестве исходных материалов использова-