

УДК 538.9

DOI: 10.21209/2308-8761-2018-13-4-127-132

Николай Петрович Степанов,
доктор физико-математических наук, профессор,
Забайкальский государственный университет
(672039, Россия, г. Чита, ул. Александрo-Заводская, 30),
e-mail: e-mail: NP-Stepanov@mail.ru

Температурная зависимость электропроводности в кристаллах $Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3$

В полупроводниковых материалах $Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3$, в которых ширина запрещённой зоны сопоставима с энергией плазмона $E_g \approx E_p$, наблюдается аномальное увеличение электропроводности в области низких температур. Изменение диэлектрической проницаемости и эффективной массы свободных носителей заряда, происходящее при более высоких температурах, ведёт к уменьшению энергии плазмона, снижению интенсивности плазменной генерации, концентрации свободных носителей заряда и электропроводности.

Ключевые слова: полупроводниковые материалы $Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3$, электропроводность, концентрация свободных носителей заряда

В работах, посвящённых исследованию влияния легирования примесями акцепторного и донорного типа на физические свойства твёрдых растворов теллуридов висмута и сурьмы $Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3$ [5; 6], обнаружено увеличение электропроводности кристаллов $BiSbTe_3$, $Bi_{1,5}Sb_{0,5}Te_3$, Sb_2Te_3 , в диапазоне температур от 4.2 до 15К, более чем на 10 процентов. Важно отметить, что эффект увеличения электропроводности исчезает, если вследствие легирования или изменения соотношения компонент в составе твёрдого раствора $Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3$, электропроводность при температуре 4.2 К уменьшается до значений, меньших $1 \cdot 10^5$ См/м. Это же обстоятельство существенно уменьшает и скорость изменения величины электропроводности с ростом температуры в диапазоне свыше 15 К. Результаты исследований электропроводности кристаллов $Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3$ в высокотемпературной области многочисленны [2; 3]. Они свидетельствуют об уменьшении электропроводности с ростом температуры в диапазоне от 15К, до значения, величина которого зависит от содержания теллурида сурьмы в составе твёрдого раствора. Анализ температурных зависимостей электропроводности, сопровождающийся моделированием температурного поведения времени релаксации носителей заряда, позволил выявить, что причиной уменьшения электропроводности частично является и уменьшение отношения концентрации свободных носителей заряда n к их эффективной массе m^* . Например, электропроводность в кристалле $Bi_{1,5}Sb_{0,5}Te_3$ снижается в диапазоне температур от 80 до 300К в 7.4 раза [3], что с учётом уменьшения времени релаксации за счёт усиления рассеяния

носителей заряда на акустических колебаниях ионного остова в 5.1 раза свидетельствует и об уменьшении отношения n/m^* в 1.45 раза. В кристалле Sb_2Te_3 уменьшение электропроводности оказывается ещё более значительным и наблюдается до температуры 600К. Кроме этого, в ходе исследования оптических свойств кристаллов $Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3$ наблюдается смещение плазменного края в низкочастотную область при повышении температуры. Например, в кристалле $Bi_{1.5}Sb_{0.5}Te_3$ обнаружено смещение минимума коэффициента отражения, обусловленного плазменным резонансом свободных носителей заряда, в низкочастотную область при повышении температуры. Спектры отражения электромагнитного излучения от кристалла $Bi_{1.5}Sb_{0.5}Te_3$, представленные на рисунке, свидетельствуют об уменьшении плазменной частоты свободных носителей заряда ω_p с ростом температуры, что с учётом увеличения высокочастотной диэлектрической проницаемости ϵ_∞ также указывает на уменьшение отношения n/m^* примерно в 1.5 раза, поскольку плазменная частота определяется выражением

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

где e — заряд электрона, ϵ_0 — диэлектрическая постоянная. Подробное описание техники оптического эксперимента, а также методики определения плазменных частот дано в работе [1].

Таким образом, в кристаллах $Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3$ изменение соотношения n/m^* с ростом температуры обнаруживается в независимых физических экспериментах, включая и исследования температурного поведения коэффициента Холла [2]. С математической точки зрения уменьшение отношения n/m^* с ростом температуры может быть обусловлено не только увеличением эффективной массы носителей заряда m^* , но и уменьшением концентрации свободных носителей заряда n .

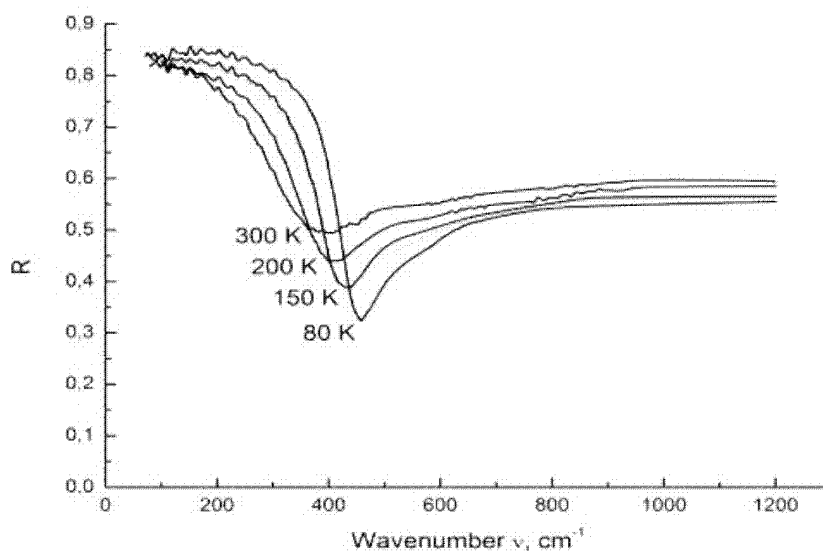


Рисунок. Спектры отражения $Bi_{1.5}Sb_{0.5}Te_3$ при различных температурах. Вектор напряжённости электрического поля электромагнитной волны \vec{E} перпендикулярен тригональной оси кристалла C_3

Figure. Reflection spectra of $Bi_{1.5}Sb_{0.5}Te_3$ at various temperatures. The electric field vector of the electromagnetic wave \vec{E} is perpendicular to the trigonal axis of the crystal C_3

Известно, что изменение концентрации носителей заряда в полупроводнике происходит посредством разрыва ковалентной связи, например, под действием колебаний ионного остова или электромагнитного поля. Для расчёта концентрации свободных носителей заряда n в собственном полупроводнике используется выражение вида

$$n = A \left(e^{-\frac{E_g}{2kT}} \right), \quad (2)$$

где E_g – ширина запрещённой зоны,

A – коэффициент, зависящий от числа ковалентных связей и интенсивности релаксационных процессов;

k – постоянная Больцмана;

T – температура.

Однако, есть вещества, в которых концентрация носителей велика уже при температуре 4.2К. Например, в кристаллах $Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3$ свободные носители заряда получают нарушением стехиометрии состава твёрдого раствора [2]. В материалах с высокой концентрацией свободных носителей заряда могут существовать плазмоны – кванты продольных колебаний плотности электрического заряда. Плазмоны так же, как и фононы, могут инициировать процессы генерации электронно-дырочных пар. Это обстоятельство позволяет изменить выражение (2), включив в него слагаемое, учитывающее вероятность разрыва ковалентной связи плазмонами

$$n = n_0 + A \left(e^{-\frac{E_g}{2kT}} + e^{-\frac{E_g}{2E_p}} \right), \quad (3)$$

где n_0 – концентрация свободных носителей заряда, обусловленная, например, нарушением стехиометрии,

$E_p = \hbar\omega_p$ энергия плазмона.

Из выражения (3) следует, что в материалах, в которых E_p по величине сопоставима с E_g , может наблюдаться максимум на температурной зависимости концентрации свободных носителей заряда и электропроводности. При низких температурах доминирует второе слагаемое, стоящее в скобках выражения (3), что обусловлено выполнением условия $E_p \approx E_g$, и концентрация носителей заряда увеличивается с ростом температуры, благодаря появлению всё большего количества плазмонов, возбуждаемых фононами. Однако, при более высоких температурах, как видно из рисунка, наблюдается смещение минимума коэффициента отражения, частота которого примерно соответствует ω_p , с ростом температуры в низкочастотную область спектра, что означает уменьшение энергии плазмона $E_p = \hbar\omega_p$. Уменьшение ω_p , в соответствии с выражением (1), может быть инициировано интенсификацией поляризационных процессов при повышении температуры, а также увеличением эффективной массы носителей заряда. Увеличение эффективной массы с ростом температуры обусловлено изменением амплитуды гармонических колебаний кристаллической решётки, а также перераспределением носителей между подзонами зоны проводимости и валентной зоны. Как следует из выражения (3), уменьшение энергии плазмона способствует уменьшению вероятности плазмонной генерации свободных носителей заряда, ведущему к снижению их концентрации и электропроводности, что и наблюдается при температурах, больших 15К [3; 5].

Температуру, достаточную для развития процесса плазмонной генерации, можно определить, приравняв потенциальную энергию высококонцентрированной плазмы U , которая может быть потрачена на разрыв ковалентных связей, к тепловой энергии E , выражение для которой получено при рассмотрении теплоёмкости кристаллической решётки Дебаем

$$E = \frac{3\pi^4 NkT^4}{5Q^2}, \quad (4)$$

справедливое при температурах $T \ll Q$, где Q – температура Дебая [4]. Учтём, что потенциальная энергия, необходимая для разрыва ковалентных связей в количестве, равном примерно $n_0 = 1 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$ в расчёте на моль, будет равна $U = 28.51 \text{ Дж/моль}$, умножив n_0 на величину E_g , равную в рассматриваемых материалах $\approx 175 \text{ мэВ}$. Приравнивая её к тепловой энергии E в соответствии с выражением (4) получим, что искомая температура равна примерно 20К.

Таким образом, увеличение электропроводности, наблюдающееся в области температур от 4.2 до 15К, в соответствии с выражением (3), может быть обусловлено генерацией свободных носителей заряда плазмонами в полупроводниковых материалах с близкими значениями энергий элементарных возбуждений в электронном и плазмоне спектрах. Если при помощи легирования или изменения соотношения компонент в составе твёрдого раствора $Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3$ электропроводность при температуре 4.2К уменьшается до значений, меньших $1 \cdot 10^5 \text{ См/м}$, что свидетельствует об уменьшении концентрации свободных носителей заряда и энергии плазмона, то это приводит к снижению интенсивности плазмонной генерации и исчезновению эффекта роста электропроводности в интервале от 4.2 до 15К. Уменьшение величины энергии плазмона с ростом температуры, причины которого связаны с изменением величины внутрикристаллического электрического поля, также приводит к уменьшению интенсивности плазмонной генерации, доминирующей при низких температурах, до температуры развития фононной генерации. Это отражается на скорости уменьшения электропроводности с ростом температуры в диапазоне от 15К, до наступления собственной проводимости, обусловленной разрывом ковалентных связей хаотическими колебаниями ионного остова.

Список литературы

1. Анизотропия плазменного отражения твёрдых растворов $(Bi_xSb_{1-x})Te_3$ ($0 < x < 1$) в диапазоне температур от 78 до 293К / Н. П. Степанов [и др.] // Оптика и спектроскопия. 2011. Т. 111, № 6. С. 955–961.
2. Гольцман Б. М., Кудинов В. А., Смирнов И. А. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 . М.: Наука, 1972. 114 с.
3. Иванова Л. Д., Гранаткина Ю. В. Термоэлектрические свойства монокристаллов твёрдых растворов системы $(Bi_xSb_{1-x})Te_3$ в области температур 100–700К // Известия АН СССР. Сер. Неорганические материалы. 2000. Т. 36, № 7. С. 810–816.
4. Киттель Ч. Введение в физику твёрдого тела. М.: Наука, 1978. 227 с.
5. Кудряшов А. А. Влияние легирования на термоэлектрические свойства и эффект Шубникова – де Гааза твёрдых растворов теллуридов и селенидов висмута и сурьмы: дис. . . канд. физ.-мат. наук: 01.04.09. М., 2016. 101 с.

6. Kudryasyov A. A., Kulbachinskii V. A., Kytin V. G. Influence of Sn on the thermoelectric properties of $(Bi_xSb_{1-x})Te_3$ single crystals // J. Solid State Chemistry. 2012. Vol. 193. Pp. 83–88.

Статья поступила в редакцию 14.04.2018; принята к публикации 17.05.2018

Библиографическое описание статьи

Степанов Н. П. Температурная зависимость электропроводности в кристаллах $Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3$ // Учёные записки Забайкальского государственного университета. Сер. Физика, математика, техника, технология. 2018. Т. 13, № 4. С. 127–132. DOI: 10.21209/2308-8761-2018-13-4-127-132.

Nikolay P. Stepanov,

Doctor of Physics and Mathematics, Professor,

Transbaikal State University

(30 Aleksandro-Zavodskaya st., Chita, 672039, Russia),

e-mail: NP-Stepanov@mail.ru

Temperature Dependence of Electrical Conductivity in Crystals $Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3$

In semiconductor materials $Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3$, in which the width of the forbidden band is comparable to the plasmon energy $E_g \approx E_p$, an anomalous increase in the electrical conductivity is observed in the low-temperature region. The change in the permittivity and the effective mass of free charge carriers, which occurs at higher temperatures, leads to a decrease in the plasmon energy, a decrease in the intensity of plasmon generation, a concentration of free charge carriers, and electrical conductivity.

Keywords: semiconductor materials $Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3$, electrical conductivity, concentration of free charge carriers

References

1. Anizotropiya plazmennogo otrazheniya tvyordyh rastvorov $(Bi_xSb_{1-x})Te_3$ ($0 < x < 1$) v diapazone temperatur ot 78 do 293K / N. P. Stepanov [i dr.] // Optika i spektroskopiya. 2011. T. 111, № 6. S. 955–961.
2. Gol'sman B. M., Kudinov V. A., Smirnov I. A. Poluprovodnikovye termoelektricheskie materialy na osnove Bi_2Te_3 . M.: Nauka, 1972. 114 s.
3. Ivanova L. D., Granatkina YU. V. Termoelektricheskie svoystva monokristallov tvyordyh rastvorov sistemy $(Bi_xSb_{1-x})Te_3$ v oblasti temperatur 100–700K // Izvestiya AN SSSR. Ser. Neorganicheskie materialy. 2000. T. 36, № 7. S. 810–816.
4. Kittel' Ch. Vvedenie v fiziku tvyordogo tela. M.: Nauka, 1978. 227 s.
5. Kudryashov A. A. Vliyanie legirovaniya na termoelektricheskie svoystva i ehffekt SHubnikova – de Gaaza tvyordyh rastvorov telluridov i selenidov vismuta i sur'my: dis. ... kand. fiz.-mat. nauk: 01.04.09. M., 2016. 101 s.

6. Kudryasyov A. A., Kulbachinskii V. A., Kytin V. G. Influence of Sn on the thermoelectric properties of $(Bi_xSb_{1-x})Te_3$ single crystals // J. Solid State Chemistry. 2012. Vol. 193. Pp. 83–88.

Received: April 14, 2018; accepted for publication May 17, 2018

Reference to article

Stepanov N. P. Temperature Dependence of Electrical Conductivity in Crystals $Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3$ // Scholarly Notes of Transbaikal State University. Series Physics, Mathematics, Engineering, Technology. 2018. Vol. 13, No. 4. Pp. 127–132. DOI: 10.21209/2308-8761-2018-13-4-127-132.