

## ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$ ПО ДАННЫМ ОПТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ

Вейс А.Н.<sup>1</sup>, Житинская М.К.<sup>1</sup>, Шелимова Л.Е.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, Санкт-Петербург, Россия,

<sup>2</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, Москва, Россия.

E-mail: alnveis@mail.ru

$\text{PbSb}_2\text{Te}_4$  принадлежит к сложным тетрадимитоподобным полупроводникам типа  $n\cdot A^4B^6 - m\cdot A^5_2B^6_3$ , рассматриваемым в настоящее время в качестве перспективных термоэлектрических материалов [1]. Это обуславливает возрастающий интерес к изучению их энергетических спектров. Несмотря на то, что  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$  обладает проводимостью p-типа и высокими холловскими концентрациями дырок ( $p_H/B = (1,5-3) \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ; B – холл-фактор анизотропии), он может считаться одним из наиболее изученных представителей соединений рассматриваемого типа. К настоящему времени в этом материале подробно исследованы температурные зависимости основных кинетических коэффициентов (см. [2, 3] и цитированные там работы). При этом не удалось обнаружить каких-либо ярких проявлений сложного строения валентной зоны  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$ . Лишь наличие минимума в температурной зависимости малой компоненты тензора коэффициента термоэдс, обнаруженного при  $T \approx 300 \text{ К}$  в образце с  $p_H/B = 1,7 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ , позволило предполагать, что валентная зона  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$  состоит из двух подзон “легких” и “тяжелых” дырок, разделенных энергетическим зазором  $\Delta E = (0,23-0,24) \text{ эВ}$  (при  $T \approx 300 \text{ К}$ ).

В настоящей работе для изучения особенностей энергетического спектра  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$  применены оптические методы исследования. В ней изучены спектры оптического отражения  $R(\lambda)$  в двух образцах с концентрацией дырок  $1,5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  (образец N 1) и  $3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  (образец N 2), а также спектр оптического поглощения  $\alpha(h\nu)$  в образце N 1. Технология приготовления образцов детально описана в работе [1]. Образец N 2 был монокристаллическим, в то время как образец N 1, легированный медью, представлял собою крупноблочный поликристалл.

Все эксперименты выполнены при  $T=300 \text{ К}$  в естественном свете, в конфигурации E $\perp$ C $_3$ . Оптические поверхности, необходимые для измене-

ния коэффициента отражения, были приготовлены методом скола. К сожалению, этот метод не позволил получить хорошую оптическую поверхность в образце N 1. Поэтому измерение спектра  $R(\lambda)$  в этом образце было произведено с использованием отдельных фрагментов его поверхности, обладавших зеркальным отражением, с размерами, не превышающими в образце N 1. Поэтому измерение спектра  $R(\lambda)$  в этом образце было произведено с использованием отдельных фрагментов его поверхности, обладавших зеркальным отражением, с размерами, не превышающими в образце N 2, обладавшего идеально плоской поверхностью скола большой площади. Тонкий образец, пригодный для измерения прозрачности, с площадью поверхности  $1 \times 1,6 \text{ мм}^2$  был выколот из слитка. Его толщина ( $d = 1,95 \pm 0,05 \text{ мкм}$ ) была определена при помощи профилометра-профилографа.

Спектры  $R(\lambda)$ , полученные в настоящей работе, представлены на рис. 1 точками. Линиями на этом рисунке показаны результаты расчета зависимостей  $R(\lambda)$ , выполненного методом Кухарского и Субашиева [4]. При помощи расчета были определены эффективные массы проводимости  $m_R$  (с надежностью 0,95, отражающей только погрешности оптических измерений), представленные на рис. 2, и значение высокочастотной диэлектрической проницаемости  $\epsilon_\infty$ , которое в  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$  оказалось равным  $50 \pm 3$ .

Следует отметить, что столь сильная зависимость  $m_R/B(p_H/B)$ , которая наблюдается в  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$ , (рис. 2) не может быть истолкована в рамках кейновской модели непараболичности для валентной зоны. Об этом свидетельствуют результаты расчета зависимостей  $m_R/B(p_H/B)$ , выполненного в рамках кейновской мо-

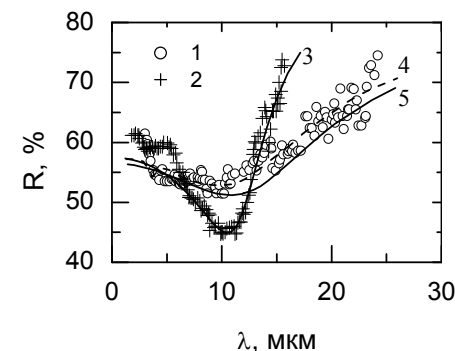


Рис.1. Спектры  $R(\lambda)$  в  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$ . Точки – эксперимент,  $p_H, 10^{20} \text{ см}^{-3}$ : 1- 1,5; 2 – 3; линии – расчет:  $\lambda_p, \text{ мкм}$ : 3 – 12,0; 4 – 13,0; 5 – 14,2.

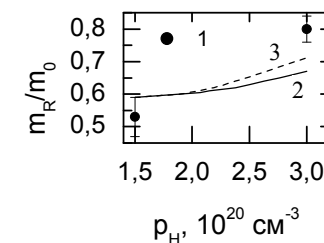


Рис. 2 Зависимость  $m_R(p_H)$  в  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$ . Точки – эксперимент, линии расчет в модели Кейна при:  $\beta=0,1$  (2);  $\beta=0,5$  и 2 (3).

дели непараболичности, показанные на рис. 2 линиями. В расчете было использовано значение приведенного химического потенциала в образце N 1 ( $\mu^* = \mu/kT = 3$ ), найденное при анализе спектра  $\alpha(h\nu)$ . Видно, что расчетные кривые не удается совместить с экспериментальными точками даже в том случае, если параметр непараболичности  $\beta^* = kT/E_g^*$  положить равным двум ( $E_g^*$  - эффективный зазор взаимодействия). Отсюда следует, что в  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$  реализуется двухподзонная модель валентной зоны, причем подзона “тяжелых” дырок в шкале энергий расположена ниже, чем основная.

Перейдем к рассмотрению данных по оптическому поглощению в  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$  ( $p_H/B = 1,5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ), представленных на рис. 3. Прежде всего, бросаются в глаза очень высокие значения  $\alpha$  в длинноволновой области спектра, в которой доминирует поглощение свободными дырками  $\alpha_{fc}$ . Об этом же свидетельствуют и результаты расчета спектров  $R(\lambda)$ , обсуждавшиеся выше. Они показали, что в образце N 1  $\alpha_{fc} = 16500 \text{ см}^{-1}$  при  $h\nu = 0,12 \text{ эВ}$  и  $\alpha_{fc} = 11000 \text{ см}^{-1}$  при  $h\nu = 0,16 \text{ эВ}$ , что сопоставимо с экспериментальными значениями  $\alpha$ , полученными при исследовании спектра  $\alpha(h\nu)$ . Учитывая приближенный характер теории Друде, использованной авторами [4], полученное соответствие между результатами разных измерений величин  $\alpha_{fc}$  следует признать хорошим. Поэтому можно считать, что поглощение свободными дырками в исследованном образце, действительно, очень велико.

Это обстоятельство было учтено на начальном этапе анализа данных по оптическому поглощению в образце N 1 и позволило выделить спектр межзонного поглощения в нем посредством вычитания из экспериментальных значений  $\alpha$  поглощения свободными дырками, экстраполированного в коротковолновую область по закону  $\alpha_{fc} \sim \lambda^{-2}$  (что соответствует установленному в [3] акустическому механизму рассеяния дырок в плоскости скола). Полученный при этом результат представлен точками на рис. 4.

Качественный анализ спектра, показанного на рис. 4, свидетельствует о том, что  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$  является прямозонным полупроводником, причем в его запрещенной зоне существуют “хвосты” плотности локализованных состояний. На это указывает наличие в рассматриваемом спектре участка, спрямляющегося в урбаховских коор-

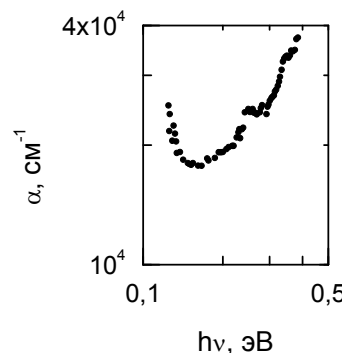


Рис. 3. Спектр  $\alpha(h\nu)$  в  $p\text{-PbSb}_2\text{Te}_4$  ( $p_H/B = 1,5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ) при  $T = 300 \text{ К}$ .

динатах  $\ln\alpha$ ,  $h\nu$ . (который должен быть опущен при анализе межзонных переходов).

Для того, чтобы найти оптическую ширину запрещенной зоны  $E_{gN}$  в изучаемом образце и оценить величину запрещенной щели  $E_{g0}$  в образце с невырожденным газом свободных носителей заряда была использована методика, описанная в работе [5]. В соответствии с [5], величина  $E_{gN}$  была определена по отсечке прямой  $\alpha_N^2(h\nu)$  на оси абсцисс, а величины  $E_{g0i}$  были найдены в предположении, что эффективные массы плотности состояний электронов  $m_{dn}$  и дырок  $m_{dp}$  равны с использованием всех экспериментальных точек, расположенных в спектральном интервале  $h\nu = (E_{gN} \dots 0,33 \text{ эВ})$  и последующим усреднением полученных при этом данных. Спектральные зависимости квадрата коэффициента поглощения  $\alpha_{0i}^2$  в образце с невырожденным газом дырок в каждой из схем выделения  $\alpha_N$  были определены по двум точкам:  $h\nu = E_{g0i} = 0$  и  $h\nu = E_{gN}$ , в которых  $\alpha_{0i}^2$  равны нулю и  $4\alpha_N^2$ , соответственно.

Один из полученных результатов показан линиями на рис. 4: кривой 3 представлена зависимость  $\alpha_{0i}(h\nu)$ , а кривой 4 – спектр  $\alpha_N(h\nu)$ , построенный с использованием полученной при помощи расчета зависимости  $\alpha_{0i}(h\nu)$  по формуле

$$\alpha_N = \alpha_{0i} \left[ 1 + \exp \frac{E_{g0} + \mu_p (1 + m_{dp}/m_{dn}) - h\nu}{(1 + m_{dp}/m_{dn}) kT} \right]^{-1}, \quad (1)$$

( $E_{gN} = E_{g0} + \mu_p (1 + m_{dp}/m_{dn}) + \mu_n$ ,  $\mu_p$  – химический потенциал дырок). Расчет показал, что  $E_{gN} = (0,188 - 0,214) \text{ эВ}$ , а  $E_{g0} = (0,032 - 0,103) \text{ эВ}$ .

На следующем этапе анализа следовало учесть наличие в  $p\text{-PbSb}_2\text{Te}_4$  межподзонных переходов  $\alpha_{\Delta E}$  (см зонную схему на рис. 5). К сожалению, экспериментальный спектр  $\alpha(h\nu)$ , рис. 3., не содержит каких-либо видимых особенностей, которые можно было бы использовать при построении за-

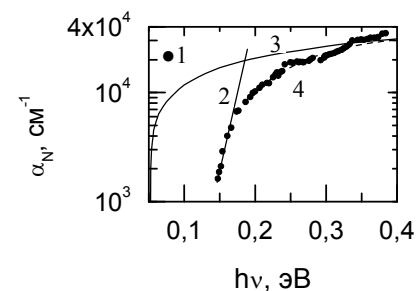


Рис. 4. Зависимость  $\alpha_N(h\nu)$  в  $p\text{-PbSb}_2\text{Te}_4$  ( $p_H/B = 1,5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ) при  $T = 300 \text{ К}$ . Точки (1) – эксперимент, линии: 2 – экстраполяция начального участка спектра, 3 – зависимость  $\alpha_{0i}(h\nu)$ , построенная по методике, описанной в [6], 3 – зависимость  $\alpha_N(h\nu)$ , построенная по формуле (1).

висимостей  $\alpha_{\Delta E}(h\nu)$ . Поэтому цель данного этапа анализа состояла в том, чтобы установить, в какой степени учет составляющей  $\alpha_{\Delta E}(h\nu)$  может повлиять на конечный результат расчета, а именно, на величины параметров  $E_{gN}$  и  $E_{g0}$ . В соответствии с этим, спектр  $\alpha_{\Delta E}(h\nu)$  был смоделирован с использованием теории Хаги и Кимуры [6] для переходов I-типа, при этом величины  $\mu_p$  варьировались в пределах (2–4)кТ, а  $\Delta E$  – в пределах (2–10)кТ. Амплитуда  $\alpha_{\Delta E}$  была принята равной  $3000 \text{ см}^{-1}$ , что характерно для соединений  $A^4B^6$  и  $A_5^2B_6^3$  с концентрацией дырок  $p \approx 10^{20} \text{ см}^{-3}$ .

Выделение спектров  $\alpha_N(h\nu)$  из экспериментальных данных выполнялось в следующей последовательности: сначала из экспериментальных значений  $\alpha$  вычиталось поглощение, обусловленное межподзонами переходами электронов в валентной зоне и лишь затем – поглощение свободными дырками. При этом особое внимание было обращено на значения  $n$  в зависимости  $\alpha_{fc} \sim \lambda^{-n}$ , которые не должны были заметным образом отличаться от двух. Это сразу же позволило ограничить величины  $\Delta E$  значением 4кТ, поскольку возрастание  $\Delta E$  сверх указанной величины сопровождается возрастанием параметра  $n$  до значений, превышающих три.

Выполненные расчеты показали, что учет составляющей  $\alpha_{\Delta E}$  не влияет заметным образом на величины  $E_{gN}$  и  $E_{g0}$ . Это позволило усреднить все данные, полученные при помощи расчетов (по 12 значений  $E_{gN}$  и  $E_{g0}$ ). Оказалось, что с надежностью 0,95  $E_{gN}=(0,206 \pm 0,006) \text{ эВ}$ ,  $E_{g0}=(0,068 \pm 0,024) \text{ эВ}$ . Видно, что при  $m_{dn}=m_{dp}$  химический потенциал дырок находится в промежутке 0,05–0,09 эВ, что соответствует  $\mu_p=(2-4) \text{ кТ}$ , принятому в расчетах составляющей  $\alpha_{\Delta E}$  спектра  $\alpha(h\nu)$ .

Продолжим обсуждение данных, приведенных на рис. 4. Видно, что при  $h\nu > 0,33 \text{ эВ}$  расчетный спектр  $\alpha_N$  (кривая 4) проходит ниже экспериментальных точек. То же наблюдалось при всех остальных способах выделения  $\alpha_N$ . Это свидетельствует о том, что в  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$  существует еще один,

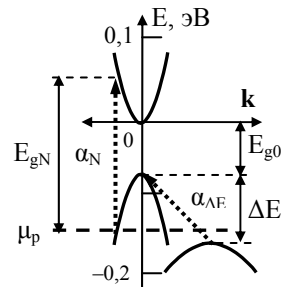


Рис. 5. Зонная схема  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$ .

дополнительный порог межзонных переходов  $\alpha_{add}$ . Дополнительная составляющая  $\alpha_{add}$  спектра  $\alpha_N$ , была выделена из экспериментальных точек посредством вычитания расчетных величин  $\alpha_N$ , найденных по формуле (1) и проанализирована. Оказалось, что спектр  $\alpha_{add}(h\nu)$  соответствует непрямым переходам с порогом  $E_{gi}=(0,162 \pm 0,034) \text{ эВ}$  (экстраполяция зависимостей  $\alpha_{add}^{1/2}(h\nu)$  в длинноволновую область спектра была выполнена методом наименьших квадратов). Энергетический спектр  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$ , соответ-

ствующий экспериментальным данным, приведен на рис. 5.

В заключение отметим следующее: допущение о том, что в  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$   $m_{dp}=m_{dn}$ , принятое в расчетах, на данном этапе исследований не может быть проверено экспериментально. Для того, чтобы установить, к каким изменениям в величинах  $E_{g0}$  приведет отклонение от указанного равенства, в работе был выполнен повторный расчет зависимостей  $\alpha_0(h\nu)$  при изменяющихся в пределах 0,4–3,0 значениях  $m_{dp}/m_{dn}$ . В расчете был использован один из полученных спектров  $\alpha_N(h\nu)$ , обработка которого в рамках принятого ранее допущения о равенстве  $m_{dp}=m_{dn}$  позволила получить величину  $E_{g0}$ , наиболее близкую к ее среднему значению, приведенному выше. Как и в случае  $m_{dp}=m_{dn}$ , полученные при этом зависимости  $\alpha_0(h\nu)$ , были использованы для обратного расчета спектров  $\alpha_N(h\nu)$  по формуле (1), в процессе которого величина отношения  $m_{dp}/m_{dn}$  была вновь проварьирована. Выполненные расчеты показали, что в  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$  может реализоваться только такая ситуация, при которой  $m_{dp} \geq m_{dn}$ , но величина отклонения от равенства не может быть определена. Представляется, однако, что в  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$  различие между  $m_{dp}$  и  $m_{dn}$  не может быть слишком велико. В противном случае величина  $E_{g0}$ , определяемая по методу, изложенному в [5], будет возрастать (рис. 6), а разница между  $E_{gN}$  и  $E_{g0}$ , и это самое главное, будет перераспределяться в пользу зоны проводимости. Это, в свою очередь, вызовет резкое уменьшение химического потенциала дырок и, поскольку ни  $E_{gN}$ , ни  $E_{gi}$  не зависят от величины  $m_{dp}/m_{dn}$ , результат, полученный авторами [3], окажется необъяснимым.

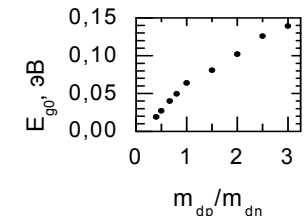


Рис. 6. Зависимость  $E_{g0}(m_{dp}/m_{dn})$  в  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Шелимова Л.Е., Карпинский О.Г., Свечникова Т.Е. и др. Неорг. мат., 2004, т. 40, N 12, с. 1440-1447.
2. Шелимова Л.Е., Свечникова Т.Е., Константинов П.П. и др. Перспективные материалы, 2008, N 2, с. 28-38.
3. Немов С.А., Благих Н.М., Шелимова Л.Е. ФТП, 2013, т. 41, N 1, с.18-23.
4. Кухарский А.А., Субашиев В.К. ФТТ, 1966, т. 8, N 3, с.753-757.
5. Вейс А.Н., Житинская М.К., Щелимова Л.Е. Оптические свойства  $\text{PbBi}_4\text{Te}_7$ . Докл. XIII Межгосударственного семинара “Термоэлектрики и их применения”. С.-Петербург, 2013, с. 144-149.
6. Naga E., Kimura H. J. Phys. Soc. Japan, 1964, v. 19, N 9, p. 1596-1606.