

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР PbSb_2Te_4 ПО ДАННЫМ ОПТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ

Вейс А.Н.¹, Житинская М.К.¹, Шелимова Л.Е.²

¹Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, Санкт-Петербург, Россия,

²Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, Москва, Россия.

E-mail: alnveis@mail.ru

PbSb_2Te_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 PbSb_2Te_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 PbSb_2Te_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 PbSb_2Te_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 PbSb_2Te_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 $E_{\perp}L_3$. 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 ϵ_{∞} , которое в PbSb_2Te_4 оказалось равным 50 ± 3 .

Следует отметить, что столь сильная зависимость $m_R/B(p_H/B)$, которая наблюдается в PbSb_2Te_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-

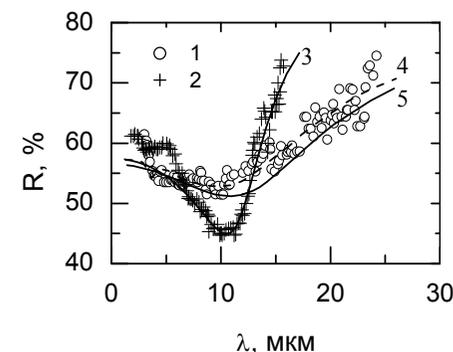


Рис.1. Спектры $R(\lambda)$ в PbSb_2Te_4 . Точки – эксперимент, $p_H, 10^{20} \text{ см}^{-3}$: 1- 1,5; 2 – 3; линии – расчет: $\lambda_p, \text{ мкм}$: 3 – 12,0; 4 – 13,0; 5 – 14,2.

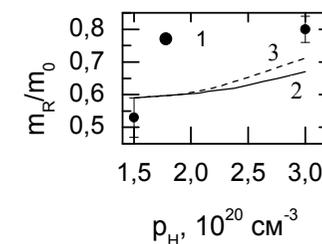


Рис. 2 Зависимость $m_R(p_H)$ в PbSb_2Te_4 . Точки – эксперимент, линии расчет в модели Кейна при: $\beta=0,1$ (2); $\beta=0,5$ и 2 (3).

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 PbSb_2Te_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 PbSb_2Te_4 ($p_H/B = 1,5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$), представленных на рис. 3. Прежде всего, бросаются в глаза очень высокие значения α в длинноволновой области спектра, в которой доминирует поглощение свободными дырками α_{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 α , полученными при исследовании спектра $\alpha(h\nu)$. Учитывая приближенный характер теории Друде, использованной авторами [4], полученное соответствие между результатами разных измерений величин α_{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 α 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 PbSb_2Te_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-

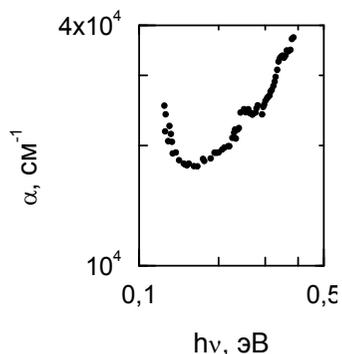


Рис. 3. Спектр $\alpha(h\nu)$ в $p\text{-PbSb}_2\text{Te}_4$ ($p_H/B = 1,5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$) при $T = 300 \text{ К}$.

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 α_{0i}^2 в образце с невырожденным газом дырок в каждой из схем выделения α_N были определены по двум точкам: $h\nu = E_{g0i} = 0$ и $h\nu = E_{gN}$, в которых α_{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

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

($E_{gN} = E_{g0} + \mu_p (1 + m_{dp}/m_{dn}) + \mu_n$, μ_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-

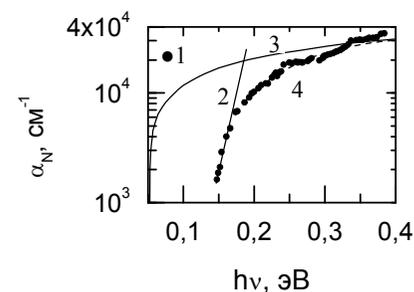


Рис. 4. Зависимость $\alpha_N(h\nu)$ в $p\text{-PbSb}_2\text{Te}_4$ ($p_H/B = 1,5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$) при $T = 300 \text{ К}$. Точки (1) – эксперимент, линии: 2 – экстраполяция начального участка спектра, 3 – зависимость $\alpha_{0i}(h\nu)$, построенная по методике, описанной в [6], 3 – зависимость $\alpha_N(h\nu)$, 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 μ_p варьировались в пределах (2–4)кТ, а ΔE – в пределах (2–10)кТ. Амплитуда $\alpha_{\Delta E}$ была принята равной 3000 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 α 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 ΔE значением 4кТ, поскольку возрастание ΔE 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 $E_{gN}=(0,206 \pm 0,006)$ эВ, $E_{g0}=(0,068 \pm 0,024)$ эВ. Видно, что при $m_{dn}=m_{dp}$ химический потенциал дырок находится в промежутке 0,05–0,09 эВ, что соответствует $\mu_p=(2-4)$ кТ, принятому в расчетах составляющей $\alpha_{\Delta E}$ спектра $\alpha(h\nu)$.

Продолжим обсуждение данных, приведенных на рис. 4. Видно, что при $h\nu > 0,33$ эВ расчетный спектр α_N (кривая 4) проходит ниже экспериментальных точек. То же наблюдалось при всех остальных способах выделения α_N . Это свидетельствует о том, что в PbSb_2Te_4 существует еще один, дополнительный порог межзонных переходов α_{add} .

Дополнительная составляющая α_{add} спектра α_N , была выделена из экспериментальных точек посредством вычитания расчетных величин α_N , найденных по формуле (1) и проанализирована. Оказалось, что спектр $\alpha_{add}(h\nu)$ соответствует непрямым переходам с порогом $E_{gi}=(0,162 \pm 0,034)$ эВ (экстраполяция зависимостей $\alpha_{add}^{1/2}(h\nu)$ в длинноволновую область спектра была выполнена методом наименьших квадратов). Энергетический спектр PbSb_2Te_4 , соответ-

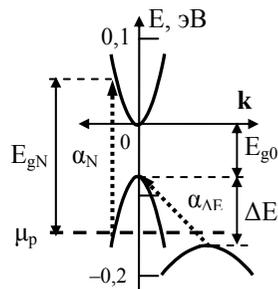


Рис. 5. Зонная схема PbSb_2Te_4 .

ствующий экспериментальным данным, приведен на рис. 5.

В заключение отметим следующее: допущение о том, что в PbSb_2Te_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 PbSb_2Te_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 PbSb_2Te_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.

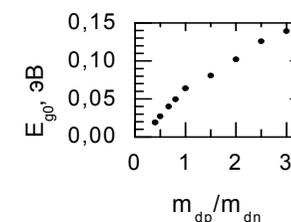


Рис. 6. Зависимость $E_{g0}(m_{dp}/m_{dn})$ в PbSb_2Te_4 .

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 PbBi_4Te_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.