

Влияние температуры и легирования Си на спектры отражения кристаллов PbSb_2Te_4

© С.А. Немов^{1,2}, Ю.В. Улашкевич³

¹ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 195251 Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“ им. В.И. Ульянова (Ленина), 197376 Санкт-Петербург, Россия

³ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: nemov_s@mail.ru

(Получена 27 июля 2016 г. Принята к печати 31 августа 2016 г.)

Для анизотропного монокристалла PbSb_2Te_4 исследовано влияние температуры и легирования медью на его спектр отражения $R(\nu)$ от плоскости скола, перпендикулярной тригональной оси C_3 . Установлено, что спектр имеет сложную структуру, характеризующуюся резким подъемом отражения в дальней инфракрасной (ИК) области и двумя минимумами в средней ИК области. Показано, что выявленные особенности спектров отражения могут быть количественно описаны в рамках теории Друде–Лоренца с диэлектрической функцией, учитывающей вклады плазменных колебаний дырок и двух оптических колебаний кристаллической решетки с различной частотой. Сделанные из оптических данных оценки статической проводимости хорошо согласуются с результатами электрических измерений электропроводности на постоянном токе.

DOI: 10.21883/FTP.2017.03.44202.8382

1. Введение

Соединение PbSb_2Te_4 относится к классу терадимитоподобных слоистых материалов на основе халькогенидов Sb и Bi с ромбоэдрической симметрией. К соединениям этого класса в настоящее время наблюдается повышенный интерес. Причин этому несколько. Во-первых, среди этих материалов имеется несколько соединений (Sb_2Te_3 , Bi_2Sb_3 и др.), о которых сообщается, что они могут быть топологическими изоляторами [1–5]. Во-вторых, твердые растворы на основе теллуридов Bi и Sb являются основными компонентами для термоэлектрических преобразователей, работающих в диапазоне температур от комнатной до 300°C [6]. В-третьих, в настоящее время расширяются возможные области их применения. В частности, ведутся исследования материалов для создания тонкопленочных и миниатюрных термоэлектрических преобразователей [7].

Следует отметить, что кристаллы PbSb_2Te_4 были выращены в Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН с целью изучения их термоэлектрических свойств [8,9]. Поэтому первоначально измерялись термоэлектрические параметры кристаллов, позже были исследованы также гальвано- и термомагнитные свойства [10,11]. Недавно начато изучение оптических свойств PbSb_2Te_4 , в [12] исследован спектр отражения $R(\nu)$ нелегированного кристалла PbSb_2Te_4 при комнатной температуре в широкой области спектра $50\text{--}50\,000\text{ см}^{-1}$.

Согласно литературным данным по явлениям переноса, валентная зона PbSb_2Te_4 имеет сложное строение [13] и в кинетических явлениях участвуют дырки по крайней мере двух сортов с сильно различающимися

эффективными массами и подвижностями. Об этом свидетельствуют температурные зависимости двух независимых компонент тензора коэффициента Холла R_{123} и R_{321} , характеризующиеся значительным ростом с температурой ($R_{300\text{K}}/R_{77\text{K}} \approx 2$), который традиционно в физике полупроводников объясняется тепловыми выбросами носителей тока из основного экстремума в дополнительный.

Установлено, что нелегированные кристаллы PbSb_2Te_4 при выращивании методом Чохральского растут со значительным отклонением от стехиометрического состава с большим количеством ионизованных дефектов акцепторного типа, предположительно антиструктурных [8,9]. Кристаллы имеют высокую концентрацию дырок p , определенную из данных по эффекту Холла из большей компоненты тензора Холла по формуле

$$p = (eR_{321})^{-1}, \quad (1)$$

где e — модуль заряда электрона. При температуре 77 К она приблизительно равна $3.2 \cdot 10^{20}\text{ см}^{-3}$ [10]. Легирование медью приводит к снижению концентрации дырок до $p \approx (1.6\text{--}1.7) \cdot 10^{20}\text{ см}^{-3}$ [14,15].

В настоящей работе продолжены начатые в [12] оптические исследования кристаллов PbSb_2Te_4 , расширен температурный диапазон до 77 К и проведены измерения спектров отражения $R(\nu)$ кристаллов, легированных медью.

2. Эксперимент

Спектральные измерения были проведены на кристаллах, на которых ранее проводились рентгеновские исследования и изучения явлений переноса [8–11,13–15].

Регистрация спектров отражения производилась на инфракрасном фурье-спектрометре IFS-113v фирмы Bruker в диапазоне $50\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. Использовались майларовые светоделители различной толщины, а также светоделитель KBr; в качестве источников излучения служили дейтериевая лампа и глобар для длинноволнового (FIR) и среднего (MIR) диапазонов соответственно. Для измерения спектров отражения $R(\nu)$ образцы помещались в криостат, закрепленный в приставке зеркального отражения фирмы Bruker, угол падения луча на образец не превышал 8° , разрешение составляло 2 см^{-1} , точность поддержания температуры $\pm 1\text{ К}$. Для каждого образца проводилось несколько измерений, спектры усреднялись и „сшивались“ на общем краю диапазонов FIR и MIR.

Полученные в данном исследовании спектры отражения от сколов кристаллов представлены на рис. 1 для комнатной температуры и на рис. 2 для азотной.

3. Обсуждение результатов

Как видно из рис. 1 и 2, полученные в работе спектры отражения от свежего скола нелегированных и легированных медью кристаллов PbSb_2Te_4 при комнатной температуре и 77 К подобны. В области низких ИК частот наблюдается резкое увеличение отражения вплоть до 100% , в средней области спектра присутствуют два минимума отражения.

Таким образом, понижение температуры на величину более 200 К и почти двукратное уменьшение холловской концентрации дырок при легировании медью кристаллов PbSb_2Te_4 не меняют качественный вид спектров отражения. В связи с этим полученные нами спектры могут быть интерпретированы так же, как и в работе [12]: а именно наблюдаемые особенности экспериментальных спектров отражения кристаллов PbSb_2Te_4 и $\text{PbSb}_2\text{Te}_4:\text{Cu}$ следует интерпретировать с учетом вкладов плазменных колебаний свободных носителей заряда и колебаний кристаллической решетки.

4. Расчет в модели Друде—Лоренца

Расчеты проводились в рамках теории Друде—Лоренца с учетом вкладов в диэлектрическую функцию плазменных колебаний дырочного газа и двух колебаний кристаллической решетки. Необходимость учета вклада второго оптического фона обусловлена наличием второго минимума в средней ИК области (см. рис. 1 и 2). Поэтому была использована следующая диэлектрическая функция:

$$\varepsilon(\nu) = \varepsilon_1(\nu) + i\varepsilon_2(\nu) = \frac{S}{\nu_i^2 - \nu^2 + i\nu\gamma} + \frac{S_1}{\nu_{i1}^2 - \nu^2 + i\nu\gamma_1} + \frac{\nu_p^2 \varepsilon_\infty}{-\nu^2 + i\nu\Gamma} + \varepsilon_\infty, \quad (2)$$

где ε_1 и ε_2 — вещественная и мнимая составляющие диэлектрической проницаемости; ε_∞ — высокочастот-

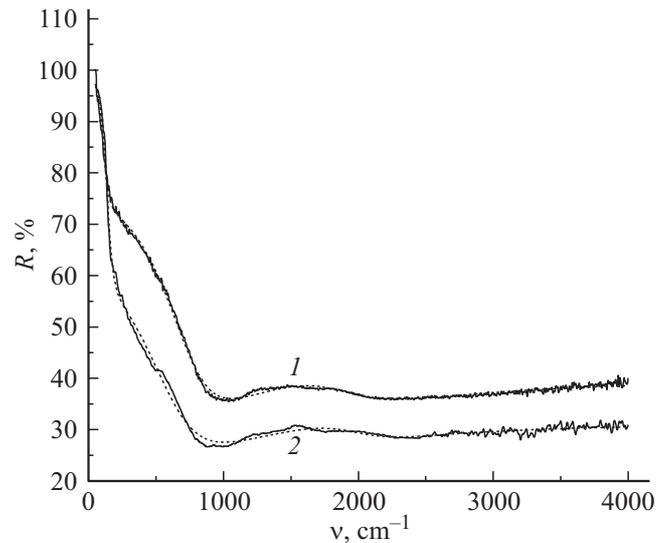


Рис. 1. Спектры отражения от сколов кристаллов PbSb_2Te_4 (1) и $\text{PbSb}_2\text{Te}_4:\text{Cu}$ (2) при $T = 300\text{ К}$ (сплошные линии) и аппроксимация спектров согласно уравнению (2) (пунктирные линии)

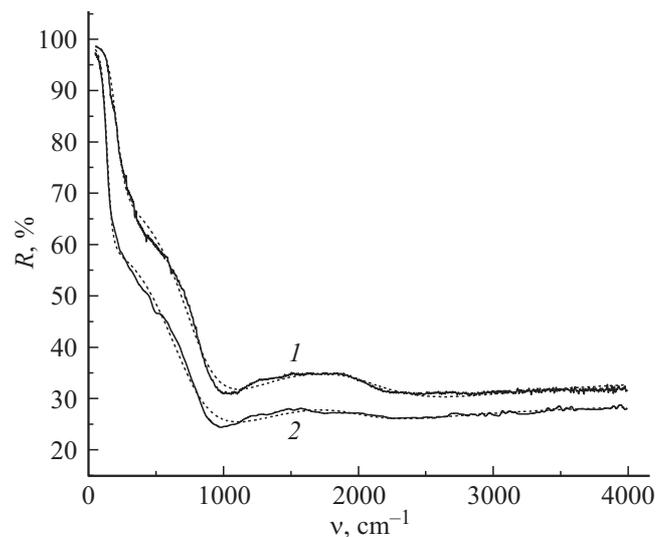


Рис. 2. Спектры отражения от сколов кристаллов PbSb_2Te_4 (1) и $\text{PbSb}_2\text{Te}_4:\text{Cu}$ (2) при $T = 77\text{ К}$ (сплошные линии) и аппроксимация спектров согласно уравнению (2) (пунктирные линии).

ная (на оптических частотах) диэлектрическая проницаемость; ν_i, ν_{i1} — частоты решеточных колебаний; S и S_1 — амплитуды решеточных колебаний; γ, γ_1 — демпфирование фононов; ν_p — плазменная частота; Γ — демпфирование плазмы.

Расчеты спектров отражения с использованием формулы (2) были выполнены по программе Origin. Полученные при этом расчете параметры приведены в табл. 1, рассчитанные аппроксимационные кривые — на рис. 1 и 2. Из этих рисунков, а также из значений величин χ^2 ,

Таблица 1. Параметры аппроксимации экспериментальных спектров отражения кристаллов PbSb₂Te₄ и PbSb₂Te₄:Cu по формуле (2)

	<i>T</i> , К	ϵ_∞	ν_i, ν_{i1} , см ⁻¹	<i>S</i> , <i>S</i> ₁ , см ⁻²	γ, γ_1 , см ⁻¹	ν_p , см ⁻¹	Γ , см ⁻¹	χ^2
PbSb ₂ Te ₄	300	19.85	331	13.4 · 10 ⁶	723	333	14.1	0.33
	77	15.26	1872	8.6 · 10 ⁶	1076	527	12.0	0.90
			2040	10.6 · 10 ⁶	1345			
PbSb ₂ Te ₄ :Cu	300	12.71	395	6.2 · 10 ⁶	883	307	11.9	0.56
	77	11.51	1965	2.9 · 10 ⁶	846	341	7.1	0.62
			401	7.4 · 10 ⁶	832			
			1975	3.7 · 10 ⁶	1030			

Таблица 2. Расчет электропроводности кристаллов из спектров отражения

Образец	<i>T</i> , К	σ_{opt} , Ом ⁻¹ · см ⁻¹	σ_{el} [13], Ом ⁻¹ · см ⁻¹
PbSb ₂ Te ₄	300 К	2610	2500
	77 К	5880	5800
PbSb ₂ Te ₄ :Cu	300 К	1680	1750
	77 К	3150	3200

приведенных в последнем столбце таблицы, видно, что использование формулы (2) для диэлектрической функции хорошо и правильно описывает все особенности экспериментальных спектров отражения исследованных кристаллов PbSb₂Te₄ в диапазоне 50–4000 см⁻¹.

Как видно из табл. 1, легирование кристаллов PbSb₂Te₄ медью приводит к уменьшению частоты плазменных колебаний. Этот результат коррелирует с уменьшением холловской концентрации дырок *p* в соответствии с формулой для плазменной частоты ω_p :

$$\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi p e^2}{\epsilon_\infty m_c^*}}, \quad (3)$$

где m_c^* — эффективная масса проводимости дырок.

Аналогичная корреляция оптических результатов с данными по эффекту Холла наблюдается при понижении температуры. Коэффициент Холла при этом уменьшается, холловская концентрация дырок растет и плазменная частота увеличивается.

На основании произведенных расчетов спектров отражения можно оценить величины статической проводимости кристаллов PbSb₂Te₄ в плоскости скола путем экстраполяции частотной зависимости проводимости, выраженной в соответствии с формулой [16]

$$\sigma(\omega) = \epsilon_0 \omega \epsilon_2(\omega), \quad (4)$$

при частоте, стремящейся к нулю. Здесь ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума.

В случае справедливости формулы (2) выражение для вычисления статической проводимости из оптических данных имеет вид

$$\sigma_{opt} = \nu_p^2 \epsilon_\infty / 60\Gamma. \quad (5)$$

Значения, полученные по формуле (5) с использованием параметров, приведенных в табл. 1, представлены в табл. 2, из которой следует, что сделанные таким образом оценки проводимости близки к значениям электропроводности, измеренным на постоянном токе [13].

5. Заключение

Выполненные расчеты в рамках модели Друде–Лоренца с учетом вкладов плазменных колебаний дырок и двух оптических фононов с разной энергией описывают не только качественно, но и количественно экспериментальные спектры. Зависимости плазменных частот кристаллов PbSb₂Te₄ от температуры и при легировании медью коррелируют с данными по эффекту Холла. Оценки проводимости кристаллов PbSb₂Te₄, сделанные из частотной зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости, находятся в хорошем согласии с результатами электрических измерений электропроводности на постоянном токе.

Список литературы

- [1] С.В. Еремеев, Ю.М. Коротеев, Е.В. Чулков. Письма ЖЭТФ, **91**, 419 (2010).
- [2] E. Kuroda, M. Arita, K. Miyamoto, M.Ye. Jiang, A. Kimura, E.E. Krasovskii, E.V. Chulkov, H. Iwasawa, T. Okuda, K. Shimada, Y. Ueda, N. Namatame, M. Taniguchi. Phys. Rev. Lett., **105**, 076802 (2010).
- [3] Т.В. Меньшикова, С.В. Еремеев, Ю.М. Коротеев, В.М. Кузнецов, Е.В. Чулков. Письма ЖЭТФ, **93**, 18 (2011).
- [4] S.V. Eremeev, Yu.M. Koroteev, T.V. Menshikova, M.G. Vergniory, E.V. Chulkov, G. Bihlmayer, J. Henk, A. Ernst. Phys. Rev. B, **83**, 205129 (2011).
- [5] D.X. Qu, J. Xiong, N.P. Ong, Y.S. Hor, R.J. Cava. Science, **329**, 821 (2010).

- [6] Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов. *Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3* (М., Наука, 1972).
- [7] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, B. O'Quinn. *Nature*, **413**, 597 (2001).
- [8] Л.Е. Шелимова, О.Г. Карпинский, П.П. Константинов, Т.Е. Свечникова, М.К. Житинская, Е.С. Авилов, М.А. Кротова, В.С. Земсков. *Перспективные матер.*, № 3, 5 (2006).
- [9] Л.Е. Шелимова, Т.Е. Свечникова, П.П. Константинов, О.Г. Карпинский, Е.С. Авилов, М.А. Кротова, В.С. Земсков. *Неорг. матер.* **43**, 165 (2007).
- [10] М.К. Житинская, С.А. Немов, Л.Е. Шелимова, Т.Е. Свечникова, П.П. Константинов. *ФТТ*, **50**, 8 (2008).
- [11] С.А. Немов, М.К. Житинская, Л.Е. Шелимова, Т.Е. Свечникова. *ФТТ*, **50**, 1166 (2008).
- [12] С.А. Немов, Ю.В. Улашкевич, А.В. Поволоцкий, И.И. Хламов. *ФТП*, **50**, 1343 (2016).
- [13] С.А. Немов, Н.М. Благих, Л.Е. Шелимова. *ФТП*, **47**, 18 (2013).
- [14] Л.Е. Шелимова, О.Г. Карпинский, П.П. Константинов, Т.Е. Свечникова, М.К. Житинская, Е.С. Авилов, М.А. Кротова, В.С. Земсков. *Перспективные матер.*, № 2, 28 (2008).
- [15] М.К. Житинская, С.А. Немов, Т.Е. Свечникова. *ФТП*, **41**, 1158 (2007).
- [16] Ю.И. Уханов. *Оптические свойства полупроводников* (М., Наука, 1977).

Редактор Г.А. Оганесян

Temperature and Cu doping influence on reflection spectra of crystals PbSb_2Te_4

S.A. Nemov^{1,2}, Y.V. Ulashkevich³

¹ Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, 195251 St. Petersburg, Russia

² St. Petersburg Electrotechnical University „LETI“, 197376 St. Petersburg, Russia

³ Ioffe Institute, 194021 St. Petersburg, Russia

Abstract For anisotropic single crystal PbSb_2Te_4 measured temperature and copper doping influence on reflectance spectra $R(\nu)$ of the cleavage plane perpendicular to the trigonal axis C_3 . Establish difficult structure of this spectra describe sharp reflection growth in the long infrared region (FIR) and two minimums in middle infrared region (MIR). It is shown that peculiarity of reflectance spectra can quantitatively describe in limits Drude–Lorentz theory with dielectric function take into account contributions plasma oscillation and two optic oscillations of the crystal lattice vibrations with different energy. Estimate from optic data of conductivity are in satisfactory agreement with the electro-physical parameters.