

О зонной структуре твердых растворов $Sb_2Te_{3-x}Se_x$ ($0 \leq x \leq 0.1$) по данным кинетических и оптических явлений

© С.А. Немов^{1,2}, Ю.В. Улашкевич², А.А. Аллахха¹, М.Б. Джафаров⁴

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

⁴ Азербайджанский государственный аграрный университет, AZ2000 Гянджа, Азербайджан

E-mail: nemov_s@mail.ru

(Получена 31 января 2017 г. Принята к печати 8 февраля 2017 г.)

Обсуждены особенности экспериментальных данных по кинетическим явлениям и результаты их расчетов в однозонной и двухзонной моделях в $p-A_2^V B_3^{VI}$. Удалось согласовать расчеты с экспериментом в двухзонной модели с учетом межзонного рассеяния дырок и оценить параметры их экспериментального спектра. Приведены спектры отражения для кристаллов $p-Sb_2Te_{3-x}Se_x$ в диапазоне $400-7000 \text{ см}^{-1}$. Осуществлена аппроксимация спектров в рамках теории Друде–Лоренца, учитывающей плазменные колебания дырок.

DOI: 10.21883/FTP.2017.08.44781.50

1. Введение

Неизменный интерес к тройным и четверным твердым растворам на основе халькогенидов Sb и Bi обусловлен тем, что они в настоящее время широко используются в термоэлектрических преобразователях энергии.

Несмотря на то что интенсивные исследования этих соединений ведутся с середины прошлого века, полного понимания электронных свойств этих материалов, их зонной структуры и механизмов рассеяния носителей тока до сих пор нет. Более того, при рассмотрении литературных данных по материалам $A_2^V B_3^{VI}$ с дырочной проводимостью обращает на себя внимание противоречивость данных по кинетическим явлениям и связанная с этим противоречивость их интерпретации [1–4].

2. Кинетические явления

Наиболее ярко противоречивость данных по кинетическим явлениям видна на примере эффектов Холла и термоэдс. Так, коэффициент Холла во всех соединениях $p-A_2^V B_3^{VI}$ в диапазоне температур $T = 77-400 \text{ K}$ значительно растет (в ~ 2 раза в материалах на основе Sb_2Te_3 [1]). Подобная температурная зависимость коэффициента Холла в физике полупроводников связывается со сложным строением валентной зоны и объясняется обычно в двухзонной модели забросами электронов из основного экстремума в дополнительный. В этой модели коэффициент термоэдс характеризуется суперлинейной зависимостью (рис. 1), в то время как экспериментально в достаточно широком диапазоне температур он меняется практически линейно. В $Sb_2Te_{2.9}Se_{0.1}$ (рис. 1) термоэдс (α) линейна до $T = 160 \text{ K}$, а при более высоких температурах зависимость $\alpha(T)$ сублинейна.

Линейная зависимость характерна для однозонной модели в случае вырожденной статистики. Температурные зависимости электропроводности и коэффициента Нернста–Эттингсгаузена также не имеют заметных аномалий [2]. В связи с этим более простая однозонная модель используется для описания электрофизических свойств халькогенидов Sb и Bi [4] и проведения расчетов их термоэлектрических параметров. Устранить отмеченные несоответствия данных по эффекту Холла и термоэдс можно, если учесть в двухзонной модели межзонное рассеяние дырок. Последовательный учет межзонного рассеяния позволяет корректно решить задачу об

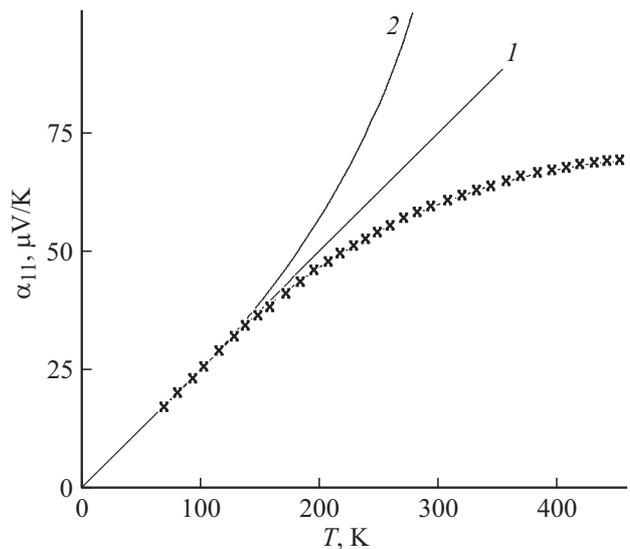


Рис. 1. Качественный вид температурной зависимости термоэдс (α_{11}): 1 — однозонная модель, 2 — двухзонная модель, точки — эксперимент для $Sb_2Te_{2.9}Se_{0.1}$.

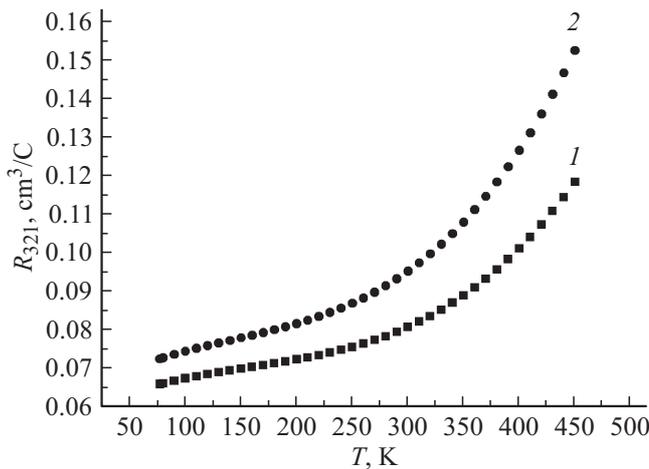


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента Холла R_{321} для кристаллов $Sb_2Te_{2.99}Se_{0.01}$ (1) и $Sb_2Te_{2.95}Se_{0.05}$ (2).

определении парциальных кинетических коэффициентов в двухзонной модели и оценить основные параметры энергетического спектра дырок [5]. В выражении для энергетической зависимости времени релаксации $\tau(\epsilon)$ межзонное рассеяние учитывалось в соответствии с формулами [6]:

$$\tau(x) = \tau_0 f(x), \tag{1}$$

$$f(x) = \begin{cases} \sqrt{x}, & \text{при } x < \Delta E_v^*, \\ \sqrt{x} + w_{12} \sqrt{x - \Delta E_v^*}, & \text{при } x \geq \Delta E_v^*. \end{cases} \tag{2}$$

где $\epsilon^* = \epsilon/k_0T$, $\Delta E_v^* = \Delta E_v/k_0T$, k_0 — постоянная Больцмана, τ_0 — постоянный множитель с размерностью времени в выражении для времени релаксации, ΔE_v — энергетический зазор между неэквивалентными экстремумами валентной зоны $w_{12} = (m_{d2}/m_{d1})^{3/2}(\Xi_{12}/\Xi_{11})^2$ — параметр, характеризующий вероятность межзонных переходов, Ξ_{12}, Ξ_{11} — константы деформационного потенциала для межзонного и внутризонного рассеяния дырок.

Оценку параметров энергетического спектра выполняли для кристаллов $Sb_2Te_{3-x}Se_x$ с содержанием Se $x = 0.01, 0.05$ и 0.10 с использованием полученных в работе экспериментальных данных по температурным зависимостям кинетических коэффициентов (рис. 1, 2) [7,8]. Оценки делали следующим образом. Как известно [9], в случае носителей заряда нескольких типов электропроводность σ термоэдс α и коэффициент Холла R в слабом магнитном поле выражаются через парциальные кинетические коэффициенты σ_k, α_k, R_k :

$$\sigma = \sum_k \sigma_k, \quad \alpha = \sum_k \alpha_k \frac{\sigma_k}{\sigma}, \quad R = \sum_k R_k \left(\frac{\sigma_k}{\sigma} \right)^2. \tag{3}$$

Феноменологическая и микроскопическая теории кинетических явлений в полупроводниках кратко изложены в работе [9].

В двухзонной модели с двумя сортами дырок после введения параметров отношений подвижностей $b = \frac{\mu_1}{\mu_2}$ и концентраций $\eta = \frac{p_1}{p_2}$ формулы (3) принимают вид:

$$\alpha = \alpha_1 \frac{\eta b}{1 + \eta b} + \frac{\alpha_2}{1 + \eta b}, \tag{4}$$

$$R = R_1 \left(\frac{\eta b}{1 + \eta b} \right)^2 + \frac{R_2}{(1 + \eta b)^2}. \tag{5}$$

При расчете влияния межзонного рассеяния на кинетические коэффициенты в Sb_2Te_3 учитывалось также влияние межзонного рассеяния на холл-фактор носителей в первом экстремуме [10]: $A_1 = \langle \tau_1^2 \rangle / \langle \tau_1 \rangle^2$. Угловые скобки $\langle \tau \rangle$ обозначают обычное усреднение функции $\tau(\epsilon)$ в нашем случае с функцией распределения Ферми $f_0(\epsilon)$ и весом, обусловленным энергетической зависимостью функции плотности состояний в разрешенной зоне $g(\epsilon)$ [9]. Это связано с тем, что при включении канала межзонного рассеяния при энергии носителей $\epsilon = \Delta E_v$ энергетическая зависимость времени релаксации $\tau(\epsilon)$ имеет особенность [6]. Поэтому при расположении уровня Ферми μ вблизи дополнительного экстремума, т.е. при $\mu \approx \Delta E_v \pm k_0T$, приближение Зоммерфельда не работает, даже в случае вырожденной статистики холл-фактор может заметно отличаться от 1 [5,11]. В связи с этим в уравнении (5) для коэффициента Холла учитывается отношение холл-факторов:

$$\frac{R}{R_0} = \left(1 + \frac{A_1/A_2}{\eta} \right) \left(\frac{\eta b}{1 + \eta b} \right)^2 + \left(1 + \frac{\eta}{A_1/A_2} \right) \left(\frac{1}{1 + \eta b} \right)^2, \tag{6}$$

где $R_0 = R(T)|_{T \rightarrow 0K}$ — низкотемпературное значение коэффициента Холла, A_1 и A_2 — холл-факторы для носителей заряда первого и второго сорта.

Система уравнений (4)–(6) аналитически не решается, поэтому использовали следующий алгоритм приближенного решения. Поскольку на экспериментальных температурных зависимостях коэффициентов Холла в исследованных твердых растворах $Sb_2Te_{3-x}Se_x$ максимум не наблюдался, отношение b оценивалось из темпа роста коэффициентов Холла и приблизительной величины R_{max} при температуре максимума R . При T_{max} величина R_{max} определяется только отношением подвижностей [9]:

$$\frac{R_{max}}{R_0} = \frac{(b + 1)^2}{4b}. \tag{7}$$

Например, в $Sb_2Te_{2.9}Se_{0.1}$ величина параметра b оказалась ≈ 10 .

Численные расчеты по формуле (6) при $A_1/A_2 = 1$, выполненные в работе [5], показали, что некая неопределенность величины b (8)–(14) несильно сказывается на результатах. Температурная зависимость коэффициента Холла определяется в основном величиной и

температурной зависимостью отношения концентраций дырок $\eta(T)$ [5].

Далее, поскольку температурные зависимости кинетических коэффициентов в $\text{Sb}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ не имеют особенностей, свидетельствующих об изменении полной концентрации дырок при $T \leq 450$ К [2,7,8,10], для описания перераспределения носителей между экстремумами валентной зоны было использовано уравнение:

$$p_1(T) + p_2(T) = p_0 = \text{const}(T). \quad (8)$$

Величину p_0 определяли, как это принято для соединений $\text{A}_2\text{B}_3\text{VI}$, из большей компоненты тензора Холла при $T = 77$ К [1] (см. таблицу).

Далее, считая, что отношение подвижностей b слабо зависит от температуры, численно решали систему уравнений (4)–(6), (8) с использованием формул для концентраций легких и тяжелых дырок через интегралы Ферми [1,9] и для парциальных термоэдс, выраженных через модифицированные интегралы Ферми, учитывающие межзонное рассеяние [5,12].

Таким образом были оценены параметры зонного спектра кристаллов твердых растворов $\text{Sb}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ ($0 \leq x \leq 0.1$): эффективные массы плотности состояний легких и тяжелых дырок, а также энергетический зазор ΔE_v (см. таблицу).

3. Оптические свойства

Спектры отражения от сколов кристаллов $\text{Sb}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ измерены в диапазоне $400\text{--}7000$ cm^{-1} , они типичны для плазменных эффектов (спектр для $x = 0.1$ представлен на рис. 3). На основании этих спектров можно оценить значения диэлектрической постоянной на высоких частотах ϵ_∞ путем экстраполяции значений $R(\omega)$ при $\omega \rightarrow \infty$ согласно формуле:

$$R|_{\omega \rightarrow \infty} = [(\sqrt{\epsilon_\infty} - 1)/(\sqrt{\epsilon_\infty} + 1)]^2. \quad (9)$$

Оказалось, что $\epsilon_\infty \approx 30$. Близкие значения этих же величин (см. таблицу) получаются при аппроксимации экспериментальных спектров с помощью диэлектрической

Параметры валентной зоны при 100 К и плазменных колебаний дырок при комнатной температуре в $p\text{-Sb}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$

	$\text{Sb}_2\text{Te}_{2.99}\text{Se}_{0.01}$	$\text{Sb}_2\text{Te}_{2.95}\text{Se}_{0.05}$	$\text{Sb}_2\text{Te}_{2.9}\text{Se}_{0.1}$
$P_{77\text{K}} \cdot 10^{-19}, \text{cm}^{-3}$	8.5	8.4	8.2
m_{d1}/m_0	0.6	0.6	0.5
m_{d2}/m_0	1.8	1.5	1.4
$\Delta E_v, \text{эВ}$	0.125	0.13	0.14
ϵ_∞		33.3	30.6
$\omega_p, 10^{14} \text{c}^{-1}$		1.88	1.72
m^*/m_0		0.23	0.23
$\sigma_{\text{opt}}, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$		1380	1050
$\sigma, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	4030	5230	2380

Примечание. m_0 — масса свободного электрона.

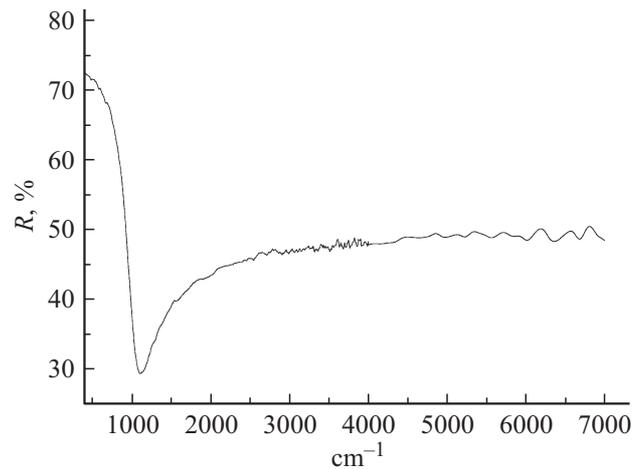


Рис. 3. Спектры отражения от скола кристалла $\text{Sb}_2\text{Te}_{2.9}\text{Se}_{0.1}$ при комнатной температуре.

функции для модели Друде–Лоренца, которую использовали в работе [13] для описания спектров отражения в PbSb_2Te_4 вблизи края плазменного отражения. Расчетная зависимость хорошо согласуется с экспериментальными данными и позволила нам определить величины ϵ_∞ и плазменных частот ω_p (см. таблицу). В этой же таблице приведены оценки значений эффективных масс m^* и электропроводности σ_{opt} , выполненные по методике [13].

Измерения коэффициента пропускания проводили на свежеприготовленных сколах кристаллов по плоскости спайности за счет отрыва тонкого слоя кристалла с помощью скотча. При этом можно было получить тонкий слой кристалла, толщина которого в ряде случаев позволяла провести регистрацию спектра пропускания. Спектр пропускания тонкой пластинки исследуемого кристалла, полученной при обновлении его скола с помощью скотча, был зарегистрирован при комнатной температуре. Спектр коэффициента поглощения кристалла был вычислен из данных по пропусканию по формуле, учитывающей как поглощение, так и отражение пластинки [1], на нем отчетливо виден край собственного поглощения. Оценка энергии запрещенной зоны E_g , вычисленная согласно методике [1] для образца $x = 0.1$, дает величину ~ 0.3 эВ, что близко к полученным ранее значениям.

4. Заключение

Как показывает анализ экспериментальных данных явлений переноса в полупроводниках $p\text{-A}_2\text{B}_3\text{VI}$, валентная зона во всех соединениях имеет сложное строение. Экспериментальные данные можно описать расчетами в двухзонной модели с обязательным учетом межзонного рассеяния. Эффективные массы плотности состояний легких и тяжелых дырок в твердых растворах $\text{Sb}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ близки к таковым в Sb_2Te_3 ,

т. е. $m_{d1} \approx (0.5-0.6)m_0$ и $m_{d2} \approx (1.4-1.8)m_0$. Энергетический зазор ΔE_v слабо зависит от температуры, $\Delta E_v \approx (0.13-0.14)$ эВ при $T = 100$ К.

Спектры поглощения исследованных кристаллов имеют участок резкого подъема — фундаментального поглощения. Край его соответствует 0.3 эВ.

Спектры отражения твердых растворов имеют характерные для плазменных колебаний особенности. Модель Друде—Лоренца хорошо описывает экспериментальные спектры отражения.

Список литературы

- [1] Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов. *Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3* (М., Наука, 1972).
- [2] М.К. Житинская, С.А. Немов, Л.Д. Иванова. ФТТ, **44**, 41 (2002).
- [3] С.А. Немов, Г.Л. Тарантасов, В.И. Прошин, М.К. Житинская, Л.Д. Иванова, Ю.В. Гранаткина. ФТП, **43** (12), 1629 (2009).
- [4] Л.Н. Лукьянова, В.А. Кутасов, П.П. Константинов. ФТТ, **47** (2), 224 (2005).
- [5] С.А. Немов, Н.М. Благих, М.Б. Джафаров. ФТП, **48** (8), 1027 (2014).
- [6] Н.В. Коломосц. ФТТ, **8** (4), 997 (1966).
- [7] С.А. Немов, Н.М. Благих, А. Аллаххах, Л.Д. Иванова. ФТП, **49** (10), 1346 (2015).
- [8] С.А. Немов, Н.М. Благих, А. Аллаххах, Л.Д. Иванова, М.Б. Джафаров, А.Е. Демченко. ФТТ, **58** (11), 2208 (2016).
- [9] Б.М. Гольцман, З.М. Дашевский, В.И. Кайданов. *Пленочные термоэлементы: физика и применение* (М., Наука, 1985).
- [10] С.А. Немов, Н.М. Благих, Л.Д. Иванова. ФТТ, **56** (9), 1696 (2014).
- [11] Л.В. Прокофьева, А.А. Шабалдин, В.А. Корчагин, С.А. Немов, Ю.И. Равич. УФН, **42**, 1180 (2008).
- [12] Д.А. Пшенай-Северин, М.И. Федоров. ФТТ, **49** (9), 1559 (2007).
- [13] С.А. Немов, Ю.В. Улашкевич, А.В. Поволоцкий, И.И. Хламов. ФТП, **50** (10), 1343 (2016).

Редактор Г.А. Оганесян

On band structure of $\text{Sb}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ ($0 \leq x \leq 0.1$) solid solutions based on transport and optical data

S.A. Nemov^{1,2}, Yu.V. Ulashkevich³,
A.A. Allahkhah¹, M.B. Jafarov⁴

¹ Peter the Great State Polytechnical University,
195251 St. Petersburg, Russia

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

³ Ioffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia

⁴ Azerbaijan State Agrarian University,
AZ2000 Gyanja, Azerbaijan

Abstract The characteristic features of the experimental data on transport phenomena and the results of their calculations were discussed in the single-band and two-band model for $p\text{-A}_2\text{B}_3\text{VI}$ compounds. It is shown that the calculations agree with the experimental data in the two-band model, taking into account the interband scattering of holes. Parameters of electronic spectrum were estimated from the experimental results.

The reflectance spectrum for crystal $p\text{-Sb}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ was presented in the range $400-7000\text{ cm}^{-1}$. It was carried out the approximation of spectrum within the theory the Drude—Lorentz taking into account plasma oscillations of holes.