

## Отражение кристалла $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$ в широкой спектральной области

© С.А. Немов<sup>+</sup>\*, Ю.В. Улашкевич<sup>≠</sup>, А.В. Поволоцкий<sup>#</sup>, И.И. Хламов<sup>+</sup>

<sup>+</sup> Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,  
195251 Санкт-Петербург, Россия

\* Забайкальский государственный университет,  
672039 Чита, Россия

<sup>≠</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>#</sup> Санкт-Петербургский государственный университет,  
199034 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: nemov\_s@mail.ru

(Получена 14 апреля 2016 г. Принята к печати 20 апреля 2016 г.)

Для анизотропного монокристалла  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$  с высокими концентрацией дырок ( $p \approx 3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ) и удельной электропроводностью ( $\sigma \approx 2500 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ) измерен спектр отражения от плоскости скола, перпендикулярной тригональной оси  $C_3$ , в широкой спектральной области  $50\text{--}50\,000 \text{ см}^{-1}$ . Показано, что в длинноволновой и средней инфракрасной областях поведение отражения может быть описано с учетом вклада плазменных колебаний и двух колебаний кристаллической решетки. Определены количественные характеристики этих колебаний, удовлетворительно согласующиеся с электрофизическими параметрами. Расхождения в значениях эффективной массы дырок, вычисленные различными способами, объяснены сложным строением валентной зоны исследуемого кристалла.

### 1. Введение

Кристаллы  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$  в последнее время стали объектами интенсивного изучения в качестве новых перспективных термоэлектрических материалов. Эти соединения относятся к классу тройных слоистых тетрадемитоподобных халькогенидов и имеют ромбоэдрическую симметрию, существующую в двух фазах:  $R32$  и  $R3m$  [1,2]. Следовательно, их свойства должны иметь сильную анизотропию, что и подтвердили электрофизические исследования кристаллов, в которых была обнаружена значительная анизотропия коэффициентов Зеебека и Холла, а также удельной электропроводности, причем последняя имела дырочный тип [3,4]. В работе [5] на основе данных электрофизических исследований проведен анализ зонной структуры и механизмов рассеяния дырок, сделаны теоретические оценки подвижности, удовлетворительно согласующиеся с экспериментом. В то же время было отмечено, что провести детальное сравнение этих данных невозможно из-за малой изученности анизотропии эффективной массы дырок и зонного спектра в кристалле  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$ .

Альтернативой электрофизическим исследованиям могут служить оптические методы, которые позволяют на основании частотных зависимостей поглощения и отражения рассчитывать большинство электрофизических свойств полупроводниковых материалов и устанавливать различные корреляционные зависимости. Поэтому целью настоящей работы являлось исследование оптических свойств кристалла  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$  в максимально широкой спектральной области.

### 2. Эксперимент

Решение поставленной задачи потребовало использования нескольких спектральных приборов. В средней инфракрасной (ИК) области (MIR) спектры были измерены с помощью спектрометра 1720X фирмы Perkin Elmer. Для измерения в дальней инфракрасной области (FIR) использовался ИК фурье-спектрометр IFS-113v фирмы Bruker. Измерения спектров отражения в ближней ИК области (NIR) производили с помощью ИК фурье-спектрометра Nicolet 8700 фирмы Thermo Scientific. Спектральное разрешение приборов составляло  $2 \text{ см}^{-1}$ . Спектры в видимой–ультрафиолетовой (ВУФ) области были измерены на спектрофотометре Lambda 1050 фирмы Perkin Elmer с помощью интегрирующей сферы. Спектральное разрешение спектрофотометра составляло 1 нм. Также было проведено измерение спектров комбинационного рассеяния света (КРС), которое выполнялось с помощью спектрометра Senterra фирмы Bruker. Длина волны лазера накачки 532 нм, мощность излучения 2 мВт, спектральное разрешение  $3 \text{ см}^{-1}$ . Измерение спектров комбинационного рассеяния света (КРС) осуществлялось в конфигурации обратного рассеяния с использованием конфокального микроскопа и микрообъектива с кратностью увеличения  $\times 10$ . Диаметр фокального пятна лазерного излучения на поверхности исследуемого образца составлял 10 мкм. Измерение спектров с использованием оборудования Nicolet 8700, Lambda 1050 и Senterra проводилось в Ресурсном центре „Оптические и лазерные методы исследования вещества“ Научного парка СПбГУ.

Оптические параметры отражения кристалла PbSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>

$\varepsilon_\infty$	$\varepsilon_s, \varepsilon_{s1}$	$\nu_l, \nu_{l1}, \text{cm}^{-1}$	$\tau_{ph}, \tau_{ph1}, 10^{-14} \text{ c}$	$\nu_p, \text{cm}^{-1}$	$\omega_p, 10^{14} \text{ c}^{-1}$	$\tau_p, 10^{-14} \text{ c}$	$\chi^2$
$19.9 \pm 0.1$	$142 \pm 2$ $22 \pm 1$	$331 \pm 1$ $1872 \pm 3$	$0.73 \pm 0.01$ $0.49 \pm 0.02$	$333 \pm 2$	$0.63 \pm 0.05$	$38 \pm 1$	0.33

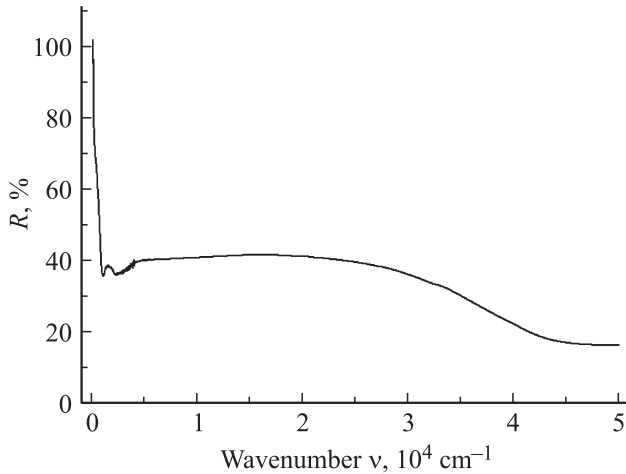


Рис. 1. Спектр отражения от перпендикулярной оси  $C_3$  грани скола кристалла PbSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> в широкой спектральной области.

Оптические свойства кристаллов PbSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> в настоящее время практически не изучены. В ходе предварительных исследований в работе [6] было установлено, что спектр отражения от скола монокристалла имеет характерный минимум в области  $1000 \text{ cm}^{-1}$ , указывающий на наличие плазменного эффекта. Результаты настоящей работы, в которой спектр отражения для кристалла PbSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> (электрофизические свойства этого кристалла были подробно изучены ранее [3–5]) зарегистрирован в существенно более широкой области, подтвердили этот вывод и позволили получить дополнительные сведения.

Обобщенный спектр отражения  $R$  от грани скола кристалла PbSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>, перпендикулярной оси  $C_3$ , в широкой спектральной области приведен на рис. 1. Спектры отражения, измеренные с помощью перечисленных выше приборов, в каждой спектральной области были усреднены по нескольким измерениям и „сшиты“ на краях диапазонов.

Из приведенного на рис. 1 спектра можно видеть, что в области около  $1000 \text{ cm}^{-1}$  отражение проходит через минимум, левее этой области коэффициент отражения резко возрастает, в то время как правее возрастает незначительно. Такое поведение спектра характерно для плазменного отражения света на свободных носителях заряда в кристаллах. По мере дальнейшего увеличения волновых чисел коэффициент отражения проходит через еще один минимум в области  $2300 \text{ cm}^{-1}$ , достигает максимума в области  $16000 \text{ cm}^{-1}$  и затем монотонно уменьшается вплоть до постоянного уровня в ультрафиолетовой (УФ) области.

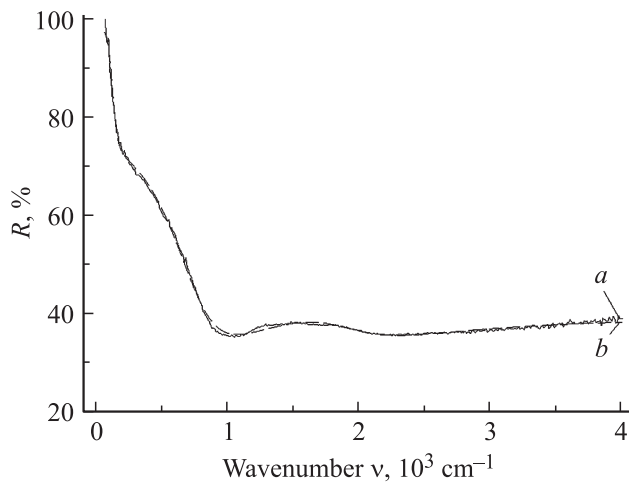
### 3. Обсуждение результатов

Представленный спектр отражения в области плазменного минимума может быть описан с использованием дисперсионного соотношения, учитывающего вклад в диэлектрическую функцию как плазменных, так и поперечных оптических (ТО) фононных колебаний. Наличие двух минимумов свидетельствует о вкладе по крайней мере двух типов решеточных колебаний, поэтому функция диэлектрической проницаемости  $\varepsilon(\nu)$  представлена в виде суммы четырех термов, из которых два первых описывают вклад классических затухающих осцилляторов, третий терм — вклад твердотельной плазмы, четвертый терм  $\varepsilon_\infty$  описывает диэлектрическую проницаемость на высоких частотах:

$$\varepsilon(\nu) = \varepsilon_1(\nu) + i\varepsilon_2(\nu) = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\nu_l^2}{\nu_l^2 - \nu^2 + i\nu/2\pi c\tau_{ph}} + \frac{(\varepsilon_{s1} - \varepsilon_\infty)\nu_{l1}^2}{\nu_{l1}^2 - \nu^2 + i\nu/2\pi c\tau_{ph1}} + \frac{\nu_p^2 \varepsilon_\infty}{-\nu^2 + i\nu/2\pi c\tau_p} + \varepsilon_\infty, \quad (1)$$

где  $\varepsilon_s, \varepsilon_{s1}$  — статические диэлектрические проницаемости;  $\nu_l, \nu_{l1}$  — волновые числа решеточных колебаний;  $\tau_{ph}, \tau_{ph1}$  — времена релаксации фононов;  $\nu_p$  — плазменная частота;  $\tau_p$  — время релаксации плазмы.

При использовании этой модели важным фактором является выбор спектрального диапазона, в котором модель остается справедливой. В длинноволновой части спектра граница диапазона определяется шумами, связанными с ограниченной чувствительностью используемого приемника (DTGS/Poly), в высокочастотной части — применимостью соотношения (1). В качестве количественного критерия выбора спектрального диапазона в данной работе использована величина среднеквадратичной невязки аппроксимации (величина  $\chi^2$  — см. таблицу) со значением  $\sim 1\%$ , что соответствует суммарной экспериментальной погрешности. В соответствии с этим для аппроксимации выбран диапазон  $50\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ . Результаты расчета, выполненные методом наименьших квадратов при помощи программного обеспечения Origin, приведены в таблице, расчетная кривая согласно (1) с параметрами из таблицы представлена на рис. 2. Из этого рисунка видно, что данная аппроксимация является правильной и с хорошей точностью описывает частотную зависимость коэффициента отражения кристалла в выбранной спектральной области. Следует отметить, что приведенные в таблице значения погрешностей являются результатом вычисления по программе Origin; на самом деле погрешности определе-



**Рис. 2.** Спектр отражения от грани кристалла  $PbSb_2Te_4$ , перпендикулярной оси  $C_3$ , в дальней и средней ИК областях (a) и аппроксимация спектра согласно модели (1) (b).

ния параметров существенно выше, в особенности это касается величин, характеризующих плазменные колебания, а именно  $\omega_p$  и  $\tau_p$ . Обращают на себя внимание близкие значения волновых чисел плазменных и одного из фононных колебаний (см. таблицу). Такое совпадение является, по-видимому, случайным, однако приводит к сильному изменению кривой отражения, в результате чего последняя имеет вид, не характерный для кривой плазменного отражения, а именно плазменная частота значительно отличается от частоты минимума на кривой отражения. По-видимому, такое отражение характерно для всех многоатомных кристаллов, в элементарной ячейке которых содержится несколько различных атомов.

На основании приведенных в таблице параметров из оптических данных можно оценить статическую проводимость кристалла в плоскости скола  $\sigma_{st}$  путем экстраполяции к нулевому волновому числу величины реальной проводимости  $\sigma_{op}(\nu)$ , определяемой по формуле [7]

$$\sigma_{op}(\nu) = \nu \varepsilon_2 / 60, \quad (2)$$

где  $\sigma_{op}(\nu)$  выражена в  $Om^{-1} \cdot cm^{-1}$ , а  $\nu$  в  $cm^{-1}$ . Такая оценка дает значение проводимости  $\sim 2600 Om^{-1} \cdot cm^{-1}$ , что близко к значению  $\sigma_{el} = 2500 Om^{-1} \cdot cm^{-1}$ , полученному при электрических измерениях [3].

Дополнительное подтверждение правильности полученной аппроксимации можно получить путем оценки отражения кристалла при  $\omega \rightarrow \infty$  согласно формуле

$$R_{\omega \rightarrow \infty} = [(\sqrt{\varepsilon_{\infty}} - 1) / (\sqrt{\varepsilon_{\infty}} + 1)]^2. \quad (3)$$

Полученное таким образом значение  $R_{\omega \rightarrow \infty} = 40\%$  хорошо согласуется с коэффициентом отражения в высокочастотной области спектра на границе выбранного диапазона  $4000 cm^{-1}$  (см. рис. 2).

Приведенная в таблице плазменная частота  $\omega_p = 2\pi c\nu_p$  зависит от поляризационного фона кристалла,

концентрации  $p$  и эффективной массы  $m^*$  свободных носителей заряда согласно формуле

$$\omega_p = \sqrt{4\pi p e^2 / \varepsilon_{\infty} m^*}. \quad (4)$$

На основании формулы (4) можно сделать оценку эффективной массы носителей заряда  $m^*/m_0 = 8.5$  ( $m_0$  — масса свободного электрона). Близкое значение ( $m^*/m_0 = 8.8$ ) получается также из оценки величины демпфирования плазмы согласно известной формуле Друде [8]

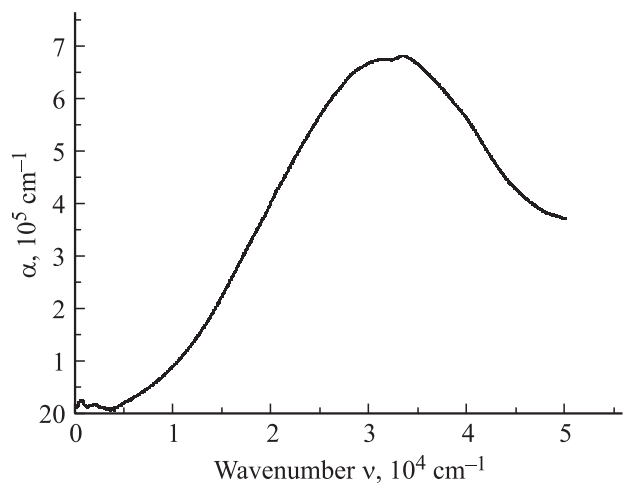
$$m^* = e^2 p \tau_p / \sigma_{el}. \quad (5)$$

Тем не менее эти величины значительно превосходят эффективную массу плотности состояний, определенную из явлений переноса [5]. Это может быть связано с тем, что, согласно данным этой работы, в исследуемом кристалле при комнатной температуре в электронные свойства вносят вклад как „легкие“, так и „тяжелые“ дырки, поэтому приведенные формулы не являются корректными в связи со сложным строением валентной зоны исследуемого кристалла.

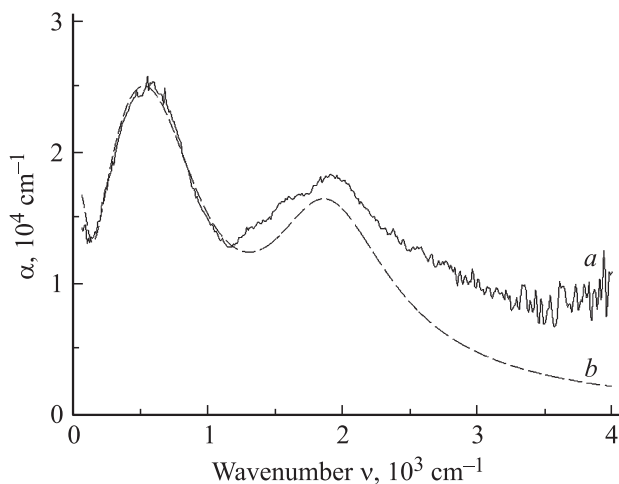
Дополнительную информацию о природе спектра отражения кристалла  $PbSb_2Te_4$  можно получить, если рассмотреть частотную зависимость коэффициента поглощения, вычисленную с помощью преобразования Крамерса–Кронига. Это преобразование позволяет на основе спектра отражения в широкой спектральной области рассчитать частотную зависимость реальной,  $\varepsilon_1$ , и мнимой,  $\varepsilon_2$ , частей диэлектрической проницаемости кристалла и определить коэффициент поглощения по формуле

$$\alpha = 2\pi\nu \sqrt{2(-\varepsilon_1 + \sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2})}. \quad (6)$$

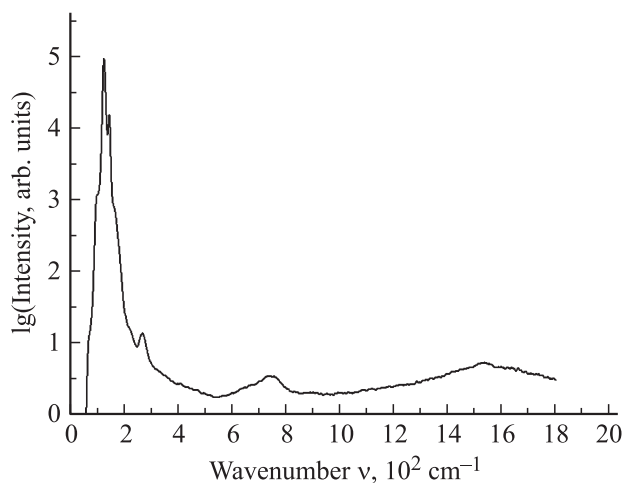
Полученный таким образом спектр поглощения в широкой спектральной области представлен на рис. 3.



**Рис. 3.** Спектральная зависимость коэффициента поглощения  $\alpha$  кристалла  $PbSb_2Te_4$ , рассчитанная с помощью преобразования Крамерса–Кронига.



**Рис. 4.** Спектральная зависимость коэффициента поглощения  $\alpha$  кристалла  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$  в дальнем и среднем ИК диапазонах, рассчитанная с помощью преобразования Крамерса–Кронига (а) и построенная согласно модели (1) (b).



**Рис. 5.** Спектр комбинационного рассеяния света от скола, перпендикулярного оси  $C_3$ , для кристалла  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$ .

При рассмотрении этого спектра в дальней и средней ИК областях (рис. 4) можно видеть, что он характеризуется двумя широкими полосами поглощения, максимумы которых смещены в высокочастотную сторону относительно поперечных решеточных колебаний  $\nu_t$  и  $\nu_{t1}$ , приведенных в таблице. Из этого же рисунка видно, что модель (1) правильно описывает ход коэффициента поглощения в выбранной выше спектральной области.

Поскольку непосредственное измерение спектра поглощения кристалла связано со значительными экспериментальными трудностями, для определения энергии фононов кристалла  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$  был измерен спектр комбинационного рассеяния. Спектр, полученный от поверхности скола кристалла  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$ , представлен на рис. 5. Можно видеть, что основные полосы комбинационного рассеяния света (КРС) лежат в области  $< 300 \text{ см}^{-1}$ . Од-

нако и в более высокочастотной области наблюдаются полосы малой интенсивности около  $740$  и  $1530 \text{ см}^{-1}$ . Присутствие этих полос в спектре комбинационного рассеяния света позволяет предположить, что и в ИК спектре, для которого правила отбора существенно отличаются, наряду с основными модами могут существовать обертоны и составные моды, обеспечивающие гипотетический спектр поглощения, приведенный на рис. 4.

#### 4. Заключение

Впервые в широком интервале частот  $50\text{--}50\,000 \text{ см}^{-1}$  измерен спектр отражения кристалла  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$ , установлен сложный вид спектра, имеющего характерные особенности, связанные с плазменными колебаниями и колебаниями кристаллической решетки. Предложена модель, учитывающая как плазменные колебания, так и вклад в отражение двух различных типов поперечных фононов. Предложенная модель хорошо описывает реальный спектр отражения. Определены плазменная частота и фононные частоты ( $\omega_p = 0.64 \cdot 10^{-14} \text{ с}^{-1}$ ,  $\nu_t = 334 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu_{t1} = 1865 \text{ см}^{-1}$ ), уточнено значение  $\epsilon_\infty \approx 22$ . Спектр КРС подтверждает наличие фононных колебаний в указанных интервалах частот.

#### Список литературы

- [1] Л.Е. Шелимова, О.Г. Карпинский, Т.Е.Свечникова, Е.С. Авилов, М.А. Кретьова, В.С. Земсков. Неорг. матер., **40** (12), 1440 (2004).
- [2] С.А. Немов, Н.М. Благих, В.Д. Андреева. Науч. ведомости Белгородского гос. ун-та. Сер.: Математика. Физика, № 11 (154), вып. 31, 181 (2013).
- [3] М.К. Житинская, С.А. Немов, Л.Е. Шелимова, Т.Е. Свечникова, П.П. Константинов. ФТТ, **50**, 8 (2008).
- [4] Н.М. Благих. Автореф. канд. дис. (СПб., 2013).
- [5] С.А. Немов, Н.М. Благих, Л.Е. Шелимова. ФТП, **47**, 18 (2013).
- [6] С.А. Немов, Ю.В. Улашкевич, И.И. Хламов. Термoeлектрики и их применение-2014: Матер. Межгосударственной конф. (ФТИ им. А.Ф. Иоффе, СПб., 2014).
- [7] Ю.И. Уханов. Оптические свойства полупроводников (М., Наука, 1977).
- [8] П.С. Киреев. Физика полупроводников (М., Высш. шк., 1975).

Редактор Л.В. Шаронова

## Reflection of $PbSb_2Te_4$ crystal in wide spectral range

S.A. Némov<sup>+\*</sup>, Y.V. Ulashkevich<sup>≠</sup>, A.V. Povolotskii<sup>#</sup>,  
I.I. Khlamov<sup>+</sup>

<sup>+</sup> Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University,  
195251 St. Petersburg, Russia

<sup>\*</sup> Transbaikal State University,  
672039 Chita, Russia

<sup>≠</sup> Ioffe Institute,  
194021 St. Petersburg, Russia

<sup>#</sup> St. Petersburg State University,  
199034 St. Petersburg, Russia

**Abstract** For anisotropic single crystal  $PbSb_2Te_4$  with a high concentration of holes ( $p \approx 3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) and high electrical conductivity ( $\sigma \approx 2500 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) reflectance spectrum of the cleavage plane perpendicular to the trigonal axis  $C_3$ , in a broad spectral range  $50\text{--}50\,000 \text{ cm}^{-1}$  was measured. It is shown that in the long and mid infrared regions of the reflection behavior can be described in terms of contributions plasma oscillations and two oscillations of the crystal lattice vibrations. The quantitative characteristics of these oscillations are in satisfactory agreement with the electro-physical parameters. The difference between the values of the hole effective mass, calculated in different ways, explained the complex structure of the valence band of the crystal.