

УДК 538.93

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ШИРИНЫ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ
 AgSbTe_2 И $(\text{AgSbTe}_2)_{0.9}(\text{PbTe})_{0.1}$**

С.С.РАГИМОВ^{1,2}, Н.Н.ГАШЫМОВА³

Институт Физических Проблем Бакинского Государственного Университета¹

AZ 1148, Азербайджан, Баку, ул. З.Халилова, 23

Министерство Науки и Образования, Институт Физики²

AZ 1143, Азербайджан, Баку, пр. Г.Джавида, 131

Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности³

AZ 1010, Азербайджан, Баку, пр. Азадлыг, 20

sadiyar.raqimov@bsu.edu.az; sadiyar@mail.ru

Получена: 06.06.2023

Принята к печати: 02.10.2023

Ключевые слова: термоэлектрический материал, электропроводность, термоэдс, ширина запрещенной зоны

РЕФЕРАТ

Проведено исследование температурных зависимостей электропроводности и термоэдс $(\text{AgSbTe}_2)_{0.9}(\text{PbTe})_{0.1}$ в температурном интервале 80-550К. Оценена ширина запрещенной зоны $(\text{AgSbTe}_2)_{0.9}(\text{PbTe})_{0.1}$ согласно экспериментальным данным по электропроводности и термоэдс ($E_g=0.21\text{эВ}$). На основе оптических измерений при 300К определена ширина запрещенной зоны AgSbTe_2 ($E_g=0.19\text{эВ}$) и $(\text{AgSbTe}_2)_{0.9}(\text{PbTe})_{0.1}$ ($E_g=0.195\text{эВ}$).

ВВЕДЕНИЕ

Термоэлектрические материалы используются для преобразования тепловой энергии в электрическую, а также в твердотельном охлаждении [1-5]. Основной задачей при этом является повышение эффективности преобразования энергии термоэлектрического материала. В качестве этих материалов, в основном, используются полуметаллы или полупроводники с шириной запрещенной зоны $E_g=0-1\text{эВ}$. Известно, что AgSbTe_2 и PbTe являются узкощелевыми полупроводниками и являются хорошими термоэлектрическими материалами средней температурной области [3]. $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$ является перспективным термоэлектрическим материалом, который можно рассматривать как комбинацию PbTe и AgSbTe_2 в форме $(\text{AgSbTe}_2)(\text{PbTe})_m$ [5,6]. Исследование составов $(\text{AgSbTe}_2)_x(\text{PbTe})_{1-x}$ интересно и тем, что как AgSbTe_2 так и PbTe кристаллизуются в структуре кубической решетки, что позволяет получить серии твердых растворов. При этом можно получить составы с

различными концентрациями, что в конечном итоге сказывается на их термоэлектрических свойствах.

Зонная структура AgSbTe_2 и большинства твердых растворов на его основе до сих пор исследована недостаточно. Ширина запрещенной зоны E_g в AgSbTe_2 определялась с помощью различных экспериментальных методов. Однако, полученные при этом результаты не всегда являются удовлетворительными и сильно различаются. Так, например, в AgSbTe_2 по данным оптических измерений [7] ширина запрещенной зоны составляет $0,2\text{эВ}$; согласно результатам расчета зонного спектра $E_g=0.1\text{эВ}$, по экспериментам диффузного отражения $E_g=0.35\text{эВ}$ [8], а согласно [4] $E_g=26\text{meV}$.

Перечисленные данные показывают, что всесторонние исследования твердых растворов, позволяющие определить ширину запрещенной зоны, а также исследования спектров оптического поглощения и типа оптических переходов на пороге межзонного поглощения представляют значительный интерес [9].

В данной работе приводятся результаты исследования электропроводности и термоэдс $(\text{AgSbTe}_2)_{0.9}(\text{PbTe})_{0.1}$ в температурном интервале 80-550K, а также эллипсометрические исследования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На Рис.1 и Рис.2 приведены результаты исследования электропроводности и термоэдс $(\text{AgSbTe}_2)_{0.9}(\text{PbTe})_{0.1}$ в температурном интервале 80-550K.

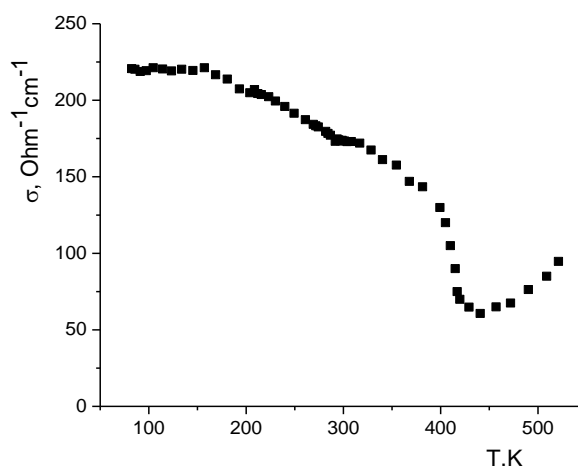


Рис.1

Температурная зависимость электропроводности $(\text{AgSbTe}_2)_{0.9}(\text{PbTe})_{0.1}$.

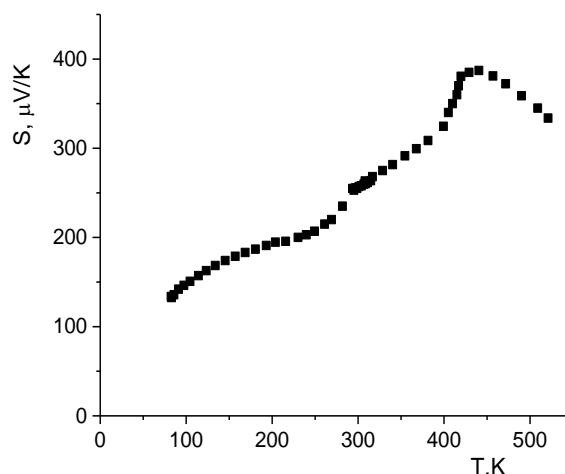


Рис.2

Температурная зависимость термоэдс $(\text{AgSbTe}_2)_{0.9}(\text{PbTe})_{0.1}$

Термическая ширина запрещенной зоны является одной из основных фундаментальных

характеристик полупроводника. Ее определяют обычно из измерений удельного сопротивления. Этот метод требует либо четыре зонда, либо омические контакты, а также требует относительно высоких температур.

Энергия активации была определена из температурной зависимости электропроводности. Температурная зависимость проводимости полупроводников определяется в виде [10]

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{\Delta E}{2k_B T}}. \quad (1)$$

Измеряя значение электропроводности при двух температурах и логарифмируя их отношение, мы получим соотношение для энергии активации в виде

$$\Delta E = \frac{2k_B \ln \sigma_1 / \sigma_2}{T_1 - T_2} \cdot T_1 \cdot T_2. \quad (2)$$

Согласно экспериментальным данным, по электропроводности была определена энергия активации $(\text{AgSbTe}_2)_{0.9}(\text{PbTe})_{0.1}$ $E_a = 0,214 \text{ эВ}$.

Есть еще один метод, согласно которому может быть определена ширина запрещенной зоны. Этот метод основан на измерениях термоэдс. В работе [11] показано, что величина коэффициента Зеебека имеет максимальное значение близкое к $E_g / 2eT_{\text{max}}$. Это приближение может быть использовано для определения энергетической щели термоэлектрического материала. Энергетическая щель при этом определяется

$$E_g = 2e |S_{\text{max}}| T_{\text{max}}, \quad (3)$$

здесь e - элементарный заряд.

Этот метод иногда дает ошибки в порядке 5-20%, что часто вполне достаточно, если использовать данные удельного сопротивления или инфракрасные измерения [12]. Этот метод представляет интерес при оценке потенциала новых соединений и сплавов для термоэлектрических применений, так как термическая ширина запрещенной зоны определяет максимальную температуру, при которой полупроводник может быть полезен [13]. Нами была проведена оценка ширины запрещенной зоны

твердого раствора $(\text{AgSbTe}_2)_{0.9}(\text{PbTe})_{0.1}$ по экспериментальным значениям термоэдс. Оценка проводилась по формуле Голдсмита-Шарпа (1) и оказалась равной в среднем $E_a=0,25\text{эВ}$.

В работе [14] разработан другой метод оценки ширины запрещенной зоны, основанный на статистическом анализе экспериментальных зависимостей $T_{\text{max}}=f(E_g)$ с оптимальными значениями концентрации носителей заряда (электронов n , дырок p) и энергии Ферми (E_F).

Ширина запрещенной зоны исследованного состава оценена также с использованием правила Вегарда [12]

$$E_g=(mE_{\text{Ag}} + nE_{\text{Bg}})/(m + n). \quad (4)$$

Учитывая литературные данные по PbTe $E_g=0,31\text{эВ}$ и AgSbTe_2 $E_g=0,19\text{эВ}$ (определена из эллипсометрических измерений), была оценена энергия активации $(\text{AgSbTe}_2)_{0.9}(\text{PbTe})_{0.1}$ $E_a=0,2\text{эВ}$.

Учитывая тот факт, что ширина запрещенной зоны для термоэлектрических материалов имеет существенное значение, проведено также исследование некоторых оптических свойств. Для определения ширины запрещенной зоны AgSbTe_2 и $(\text{AgSbTe}_2)_{0.9}(\text{PbTe})_{0.1}$ были проведены спектральные эллипсометрические исследования. Определены спектры оптических постоянных и диэлектрической проницаемости в области энергий фотонов $0.07\text{--}6.5\text{эВ}$.

На Рис.3 представлены спектры оптических постоянных: показателей преломления $n(E)$, поглощения $k(E)$ и коэффициента поглощения $\alpha(E)$ $(\text{AgSbTe}_2)_{0.9}(\text{PbTe})_{0.1}$ в области энергий фотонов $0,07\text{--}6,4\text{эВ}$.

Анализ полученных экспериментальных данных показал, что имеет место довольно пологий край поглощения. Для того чтобы определить характер оптических переходов на краю поглощения и ширину запрещенной зоны, был проведен анализ зависимостей $(\alpha E)^n$ от E , где $n=1/2$ и 2 для непрямых разрешенных, прямых разрешенных оптических переходов соответственно, применяемых при анализе края поглощения в полупроводниковых монокристаллах. Анализ показал, что наиболее про-

тяженный участок на краю спектра поглощения соответствует зависимости со степенью $1/2$ характерной для непрямых разрешенных оптических переходов в кристаллических полупроводниках. Пологость края поглощения и большая протяженность участка спектра с данной зависимостью, вплоть до больших значений коэффициента поглощения α , указывает на нарушение закона сохранения импульса при оптических переходах, то есть имеют место бесфононные непрямые оптические переходы.

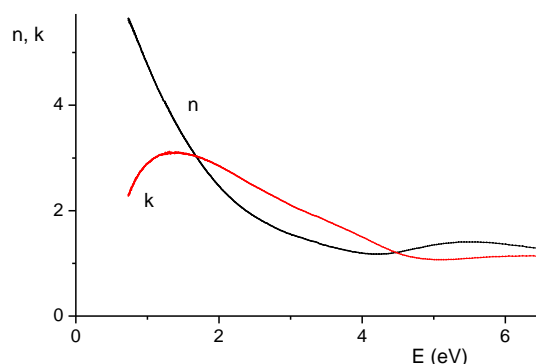


Рис.3

Спектры оптических показателей преломления $n(E)$ и поглощения $k(E)$ $(\text{AgSbTe}_2)_{0.9}(\text{PbTe})_{0.1}$.

Такая ситуация, в свою очередь, возможна при нарушении дальнего порядка и возникновении разупорядочения [9] в кристаллической структуре. Следовательно, на оптические свойства, форму края поглощения и структуру запрещенной зоны существенное влияние оказывает пространственная структурная разупорядоченность кристаллов AgSbTe_2 и $(\text{AgSbTe}_2)_{0.9}(\text{PbTe})_{0.1}$. На основе анализа полученных спектров и с применением различных методов предварительно определена величина ширины запрещенной зоны $E_g=0.195\text{эВ}$ для $(\text{AgSbTe}_2)_{0.9}(\text{PbTe})_{0.1}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе экспериментальных данных по электропроводности и термоэдс в области собственной проводимости определена ширина запрещенной зоны $E_g=0.21\text{эВ}$ $(\text{AgSbTe}_2)_{0.9}(\text{PbTe})_{0.1}$. На основе оптических измерений при 300К определена ширина запрещенной зоны AgSbTe_2 $E_g=0.19\text{эВ}$ и $(\text{AgSbTe}_2)_{0.9}(\text{PbTe})_{0.1}$ $E_g=0.195\text{эВ}$.

1. А.В.Дмитриев, И.П.Завягин. *Современные тенденции развития физики термоэлектрических материалов*, УФН, **180** (2010) 821-838.
2. K.Biswas, J.He, I.D.Blum, C.I.Wu, T.P.Hogan, D.N.Seidman, V.P.Dravid, M.G.Kanatzidis. *High-performance bulk thermoelectrics with all-scale hierarchical architectures*, Nature, **489** (2012) 414-418.
3. S.S.Ragimov, M.A.Musayev, N.N.Hashimova. *Transport properties of $(\text{AgSbTe}_2)_{0.7}(\text{PbTe})_{0.3}$ thermoelectric compound*, Low Temperature Physics, **48** (2022) 787-790, <https://doi.org/10.1063/10.0014020>
4. K.Wojciechowski, J.Tobola, M.Schmidt, R.Zybala. *Crystal structure, electronic and transport properties of AgSbSe_2 and AgSbTe_2* , Journal of Physics and Chemistry of Solids, **69** (2008) 2748-2755, doi:10.1016/j.jpcs.2008.06.148
5. E.Quarez, K.F.Hsu, R.Pcioneck, N.Frangis, E.K.Polychroniadis, M.G.Kanatzidis. *Nanostructuring, compositional fluctuations, and atomic ordering in the thermoelectric materials $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$. The myth of solid solutions*, J. Am. Chem. Soc., **127** (2005) 917-9190.
6. K.F.Hsu, S.Loo, F.Guo, W.Chen, J.S.Dyck, C.Uher, T.Hogan, E.K.Polychroniadis, M.G.Kanatzidis. *Cubic $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$: Bulk Thermoelectric Materials with High Figure of Merit*, Science, **303** (2004) 818, DOI: 10.1126/science.1092963
7. M.Baleva. *On the Optical Properties and Electronic Structure of AgSbTe* , Phys. Stat. Sol. (b), **101** (1980) 389-394.
8. K.Hoang, S.D.Mahanti, J.R.Salvador, M.G.Kanatzidis. *Atomic Ordering and Gap Formation in Ag-Sb-Based Ternary Chalcogenides*, Phys. Rev. Lett., **99** (2007) 156403-1-4, DOI: 10.1103/PhysRevLett.99
9. S.S.Ragimov, V.E.Bagiev, A.I.Aliyeva, A.A.Sad-dinova. *On the Band Gap of AgSbSe_2* , Semiconductors, **55** 928 (2021), <https://doi.org/10.1134/S106378262104014X>
10. Б.М.Аскеров. *Кинетические эффекты в полупроводниках*, Наука, Ленинград, (1970) 303.
11. H.J.Goldsmid, J.W.Sharp. *Estimation of the Thermal Band Gap of a Semiconductor from Seebeck Measurements, from Seebeck Measurements*, Journal of Electronic Materials, **28** (1999) 869-872.
12. М.А.Кретьова, М.А.Коржуев, *Оценка ширины запрещенной зоны ряда новых термоэлектрических материалов*, ФТП, **51** (2017) 940-943.
13. G.D.Mahan. *Figure of merit for thermoelectric*, J. Appl. Phys., **65** (1989) 1578-1583, doi: 10.1063/1.342976.
14. М.А.Коржуев. *Термоэлектрические наноструктуры: за и против*, Термоэлектричество, № 5 (2013) 11-24.

AgSbTe₂ və (AgSbTe₂)_{0.9}(PbTe)_{0.1} -BİRLƏŞMƏLƏRİNİN QADAĞAN OLUNMUŞ ZOLAĞIN ENİNİN TƏYİNİ

S.S.RƏHİMOV, N.N.HAŞIMOVA

(AgSbTe₂)_{0.9}(PbTe)_{0.1} -in 80-550K temperatur intervalında elektrik keçiriciliyinin və termoehtq-nin temperatur asılılıqları tədqiq edilmişdir. Elektrik keçiriciliyinin və termoehtq-nin təcrübi qiymətləri əsasında (AgSbTe₂)_{0.9}(PbTe)_{0.1}-in qadağan olunmuş zolağın eni ($E_g=0.21\text{эВ}$) təyin edilmişdir. Optik ölçmələr əsasında 300K-də AgSbTe₂ $E_g=0.19\text{эВ}$ və (AgSbTe₂)_{0.9}(PbTe)_{0.1}-in $E_g=0.195\text{эВ}$ qadağan olunmuş zolağın eni təyin edilmişdir.

DETERMINATION OF THE ENERGY GAP OF AgSbTe₂ AND (AgSbTe₂)_{0.9}(PbTe)_{0.1}

S.S.RAGIMOV, N.N.HASHIMOVA

The temperature dependences of the electrical conductivity and thermal power of (AgSbTe₂)_{0.9}(PbTe)_{0.1} have been studied in the temperature range 80-550K. The band gap of (AgSbTe₂)_{0.9}(PbTe)_{0.1} was estimated according to experimental data on electrical conductivity and thermal power $E_g=0.21\text{эВ}$. Based on optical measurements at 300K, the band gaps of AgSbTe₂ $E_g=0.19\text{эВ}$ and (AgSbTe₂)_{0.9}(PbTe)_{0.1} $E_g=0.195\text{эВ}$ have been determined.