

**ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР PbBi_4Te_7 ПО РЕЗУЛЬТАТАМ АНАЛИЗА
КОЭФФИЦИЕНТОВ ОТРАЖЕНИЯ И ПОГЛОЩЕНИЯ СВЕТА**

Исследованы спектральные зависимости коэффициентов отражения и поглощения света (при $T = 300$ К) в слоистом полупроводнике PbBi_4Te_7 , легированном примесями серебра или кадмия и собственными дефектами. Все исследованные образцы обладали высокими холловскими концентрациями электронов $n_H = (eR_H)^{-1}$, превышающими $5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Показано, что оптические переходы в PbBi_4Te_7 на пороге межзонного поглощения являются прямыми и разрешенными. Установлено, что закон дисперсии электронов в этом соединении не параболический и может быть описан в рамках кейновской модели непараболическости с учетом обменного взаимодействия свободных электронов. Оценены величины основных зонных параметров изучаемого соединения.

СЛОИСТЫЙ ПОЛУПРОВОДНИК, ОПТИЧЕСКОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ И ОТРАЖЕНИЕ, ЗОННАЯ СХЕМА, ЗОННЫЕ ПАРАМЕТРЫ.

Введение

Явление термоэлектричества, состоящее во взаимном превращении тепловой энергии в электрическую и наоборот, в настоящее время широко используется для создания термоэлектрических генераторов и охладителей. Основное достоинство подобных устройств состоит в том, что они не содержат движущихся узлов и, вследствие этого, не требуют технического обслуживания. Поэтому они находят применение в самых различных областях, начиная от простейших сумок-холодильников и устройств для зарядки аккумуляторных батарей мобильных телефонов и кончая сложными агрегатами, предназначенными для выработки электрической энергии и регулирования температуры на космических аппаратах.

К материалам, используемым для создания термоэлектрических генераторов и охладителей, предъявляются самые разноо-

бразные требования в отношении дешевизны, экологической безопасности и надежности. Однако все они должны обладать высокой термоэлектрической добротностью ZT (T – абсолютная температура). Термоэлектрическая эффективность материалов $Z = S_0^2 \sigma \kappa^{-1}$ определяется комбинацией трех кинетических коэффициентов: термоэдс S_0 , удельной электропроводности σ и теплопроводности κ ; последняя имеет две составляющие: фононную (решеточную) κ_{ph} и электронную κ_e .

Следует заметить, что термоэлектрические параметры S_0 , σ и κ_e взаимозависимы. Это существенным образом усложняет процесс оптимизации Z , а следовательно, и термоэлектрической добротности ZT . Достигнутые к настоящему времени значения ZT в материалах, созданных на основе теллуридов свинца, германия и висмута, не превышают 1,5 [1]. В связи с этим постоянно ведется поиск новых термоэлек-

триков, которые могли бы обладать более высокими значениями термоэлектрической добротности. Сейчас наибольшее внимание уделяется материалам, обладающим низкими значениями решеточной теплопроводности. К их числу относятся новые, в большинстве своем недавно синтезированные, слоистые тетрадимитоподобные соединения $m\text{-A}^4\text{B}^6\text{-}n\text{-A}^5\text{B}_3^6$ ($\text{A}^4 - \text{Ge, Sn, Pb}$; $\text{A}^5 - \text{Bi, Sb}$; $\text{B}^6 - \text{Te}$). Методы получения этих соединений, их кристаллографические и электрофизические свойства детально описаны в работах [2 – 8].

Гексагональные элементарные ячейки соединений $m\text{-A}^4\text{B}^6\text{-}n\text{-A}^5\text{B}_3^6$ образованы многослойными пакетами различных типов, упорядоченно чередующимися вдоль гексагональной оси c . Их кристаллические структуры представляют собою плотнейшую кубическую упаковку атомов теллура, часть октаэдрических пустот которой занята катионами. Это обстоятельство, наряду с большими атомными массами элементов, входящих в их состав, обуславливает низкие значения решеточной теплопроводности слоистых полупроводников $m\text{-A}^4\text{B}^6\text{-}n\text{-A}^5\text{B}_3^6$ за счет эффективного рассеяния фононов.

Наиболее перспективным среди всех тетрадимитоподобных соединений считается PbBi_4Te_7 , обладающий проводимостью n -типа. Достаточно заметить, что в абсолютно неоптимизированном по своим электрофизическим параметрам кристалле PbBi_4Te_7 , в котором холловская концентрация электронов составляла порядка $1 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$, авторами работы [6] было получено значение $ZT = 0,5$ при $T = 600 \text{ К}$, что соответствует данным для легированного собственными дефектами теллурида висмута, обладающего на порядок более низкой концентрацией свободных дырок (около $3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$). Именно этот материал был избран в качестве объекта исследования в настоящей работе.

Существенное увеличение термоэлектрической добротности PbBi_4Te_7 возможно только в том случае, если удастся оптимизировать величины его термоэлектрических параметров S_0 и σ без существенного увеличения теплопроводности. Для этого

необходимо, прежде всего, изыскать пути резкого снижения в нем концентрации свободных носителей заряда (в настоящее время величины холловской концентрации электронов n_H/B (B – холл-фактор анизотропии), измеренные при 77 К , удается варьировать в пределах $5,0 \cdot 10^{20} - 1,3 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$). Такого снижения можно достичь либо за счет легирования материала, либо за счет модификации его зонного спектра путем создания твердых растворов с замещениями в катионной и анионной подрешетках. Именно поэтому вопросу изучения зонных спектров слоистых тетрадимитоподобных соединений в настоящее время уделяется самое пристальное внимание. Тем не менее, успехи, достигнутые на этом пути, можно признать незначительными.

К настоящему времени для PbBi_4Te_7 изучены температурные зависимости основных кинетических коэффициентов [4 – 8] и спектры оптического отражения в двух образцах с холловскими концентрациями электронов $n_H/B \leq 7 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ [9]. Большинство из полученных в работах [4 – 9] данных было истолковано в рамках параболической модели зоны проводимости. Исключение представляет работа [7], в которой предполагается непараболическость зоны проводимости PbBi_4Te_7 . Однако никаких экспериментальных данных, ее подтверждающих, в работе [7] не приводится. Более того, оценки величины эффективной массы плотности состояний при $T = 77 \text{ К}$ ($m_d = 0,6 m_0$) и ее температурной зависимости $m_d(T) = m_{d0}(T/T_0)^{0,25}$, приведенные в работе [7], были получены в параболическом приближении. Найденное таким образом значение m_d было приравнено авторами работы [7] к величине эффективной массы плотности состояний на уровне Ферми в PbBi_4Te_7 при $n_H \approx 5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$.

Очевидно, что данных, содержащихся в работах [4 – 9], недостаточно для того, чтобы сделать какие-либо заключения об особенностях зонного спектра PbBi_4Te_7 . Поэтому в настоящей работе были более подробно изучены спектральные зависимости коэффициента отражения R в пределах всего доступного к настоящему времени интервала холловских концентраций электронов

$n_H/B = (5,4 - 12,8) \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Эти данные были дополнены результатами исследования спектральной зависимости коэффициента оптического поглощения α , выполненного в образце с наименьшей концентрацией свободных носителей заряда.

Объекты исследования и методика эксперимента

Использованные в работе образцы были любезно предоставлены Л.Е. Шелимовой (Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, г. Москва, Россия). Они были выращены методом Чохральского с подпиткой из жидкой фазы. Методика выращивания кристаллов, их легирования и результаты рентгенографического исследования готовых образцов детально описаны в работах [4, 5]. Все исследованные образцы обладали электронным типом проводимости. Величины холловских концентраций электронов в них были оценены на основании измерений большой компоненты тензора Холла R_{321} (измеряемой вдоль гексагональной оси c) по формуле

$$n_H = (eR_{321})^{-1}$$

в пренебрежении холл-фактором анизотропии B .

Изменение концентрации свободных электронов в исследованных образцах достигалось посредством введения в ростовую шихту примесей кадмия или серебра. Характеристики исследованных образцов представлены в табл. 1.

Оптические поверхности, необходимые для измерения коэффициента отражения, были приготовлены посредством скола

кристаллов вдоль плоскостей спайности. Тонкие образцы, необходимые для исследования спектров прозрачности $T(\lambda)$ были выколоты из слитков. Их толщина d была определена при помощи профилографа-профилометра модели 250 с погрешностью $\pm 0,25$ мкм.

Все измерения, выполненные в настоящей работе, проведены по точкам при комнатной температуре (300 К), в естественном свете, распространяющемся в направлении гексагональной оси c . Число проходов по спектру при измерении различных оптических коэффициентов было неодинаковым. При исследовании коэффициента отражения для достижения требуемой точности ($\Delta R/R \leq 2\%$) оказалось достаточным выполнить 20 – 60 проходов, тогда как для достижения приемлемой точности в значениях α при измерениях прозрачности каждого из образцов потребовалось выполнить более чем 500 проходов.

Расчет коэффициента поглощения был выполнен по формуле

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left\{ \left[(1 - R)^2 + \sqrt{(1 - R)^4 + 2R^2T^2} \right] \cdot (2T)^{-1} \right\}. \quad (1)$$

При расчете α в коротковолновой области спектра (при $\lambda < 4,8$ мкм) были использованы экспериментальные значения прозрачности, усредненные по всем проходам, и лишь в области длинных волн – сглаженные зависимости $T(\lambda)$, тогда как значения R , необходимые для расчета коэффициента поглощения, в обоих случаях определялись с использованием сглаженных кривых.

Для увеличения надежности конечных результатов, полученных в области края собственного поглощения, при исследовании спектра $\alpha(h\nu)$ в соединении $\text{PbBi}_4\text{Te}_7:\text{Ag}$ были использованы два образца близкой толщины, выколотые из различных частей массивного монокристалла. Данные, полученные для каждого из них, обрабатывались отдельно, и лишь конечные результаты, полученные при анализе этих данных, были усреднены. Спектральные зависимости оптического отражения были также измерены в различных сколах массивных

Таблица 1

Характеристики исследованных образцов

№	Состав	$n_H/B, 10^{20} \text{ см}^{-3}$
1	$\text{PbBi}_4\text{Te}_7:\text{Ag}$	5,4
2	PbBi_4Te_7	9,9
3	$\text{PbBi}_4\text{Te}_7:\text{Cd}$	12,8

Примечание. Значения толщины образца № 1 $d = 2,17$ и $2,25$ мкм.

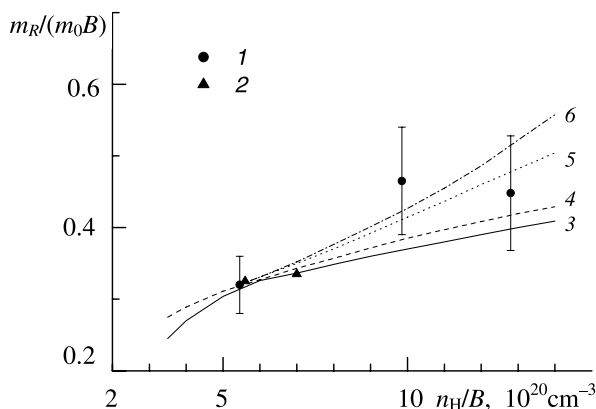


Рис. 1. Зависимости эффективных масс проводимости в PbBi_4Te_7 от концентрации свободных электронов, $T = 300$ К.

Приведены наши экспериментальные результаты (1) и данные работы [9] (2). Линии – результаты расчета в рамках модели Кейна, выполненного по формуле (6) без учета (кривые 3, 4) и с учетом (5, 6) обменного взаимодействия электронов, при $\beta = 0,1$ (3), 1000 (4); E_{g0} , эВ (A, эВ): 0,059 (0,005) (кривая 5); 0,087 (0,010) (кривая 6)

образцов (в двух для образца, содержащего серебро, и шести в остальных образцах). Это позволило выявить существование пространственных неоднородностей в распределении концентрации свободных носителей заряда, имеющих место в PbBi_4Te_7 , легированном собственными дефектами (образец № 2 из табл. 1) или кадмием, и уменьшить степень их влияния на результаты расчета эффективных масс проводимости.

Экспериментальные результаты

Качественный анализ полученных данных. На рис. 1 показаны эффективные массы проводимости m_R/B (в зависимости от концентрации свободных электронов), определенные в плоскости скола при помощи расчета спектральных зависимостей коэффициента отражения, полученных как в настоящей работе, так и в работе [9] методом Кухарского и Субашиева [10].

При помощи указанного метода в исследованных образцах была также найдена величина высокочастотной диэлектрической проницаемости ϵ_∞ , которая оказалась соот-

ветствующей данным работы [9] и равной $42,5 \pm 2,0$. Результаты, приведенные на рис. 1, указывают на то, что эффективные массы проводимости в PbBi_4Te_7 возрастают по мере увеличения концентрации свободных электронов. Это может свидетельствовать как о непараболичности закона дисперсии в зоне проводимости изучаемого соединения, так и о существовании в ней дополнительной подзоны с большой эффективной массой плотности состояний, расположенной по шкале энергий вблизи абсолютного экстремума зоны.

Для того чтобы определить тип оптических переходов на пороге межзонного поглощения, наблюдаемых в PbBi_4Te_7 , составляющие α_N , связанные с межзонами

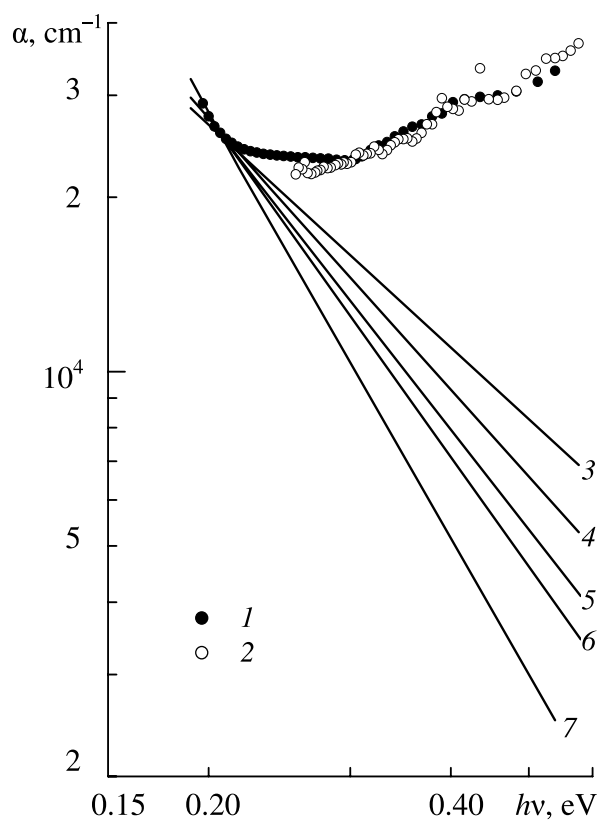


Рис. 2. Спектры коэффициента поглощения α в PbBi_4Te_7 при $n_H/B = 5,45 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ($T = 300$ К). Символы – экспериментальные данные; d , мкм: 2,17 (1), 2,25 (2). Линии 3 – 7 – варианты экстраполяции поглощения свободными электронами, использованные при выделении спектров межзонного поглощения из экспериментальных данных

переходами, были выделены из экспериментальных кривых посредством вычитания поглощения света свободными электронами. Для этого поглощение свободными электронами было экстраполировано в коротковолновую область спектра по закону

$$\alpha_{fc} \sim (h\nu)^{-n}.$$

Из данного соотношения видно, что в двойном логарифмическом масштабе, в котором представлены экспериментальные результаты на рис. 2, зависимость $\alpha_{fc}(h\nu)$ должна изображаться прямой линией с наклоном $-n$.

Поскольку участок спектра, в котором поглощение свободными электронами можно считать доминирующим, слишком узок, на основании имеющихся экспериментальных данных невозможно точно определить значение показателя степени n в выражении для α_{fc} . Поэтому при выделении спектра межзонного поглощения в PbBi_4Te_7 брался

целый набор значений параметра n в выражении для α_f , меняющихся в пределах 1,4 – 2,5 (см. рис. 2, прямые 3 – 7). Один из результатов, полученный вычитанием зависимости $\alpha_{fc}(h\nu)$, а именно прямой 5 на рис. 2, представлен на рис. 3, *a* (кривые 1 и 2).

Тип оптических переходов в PbBi_4Te_7 на пороге межзонного поглощения был определен путем сопоставления экспериментальных данных, представленных на рис. 3, с результатами расчета коэффициента поглощения, выполненного по формулам

$$\alpha_N \sim \int_0^b \sqrt{E_c(b - E_c)}(1 - f_c)dE_c, \quad (2)$$

$$\alpha_N = \alpha_0 \{1 + \exp[E_{g0} + \mu_n(1 + m_{dn}/m_{dp}) - hv] \cdot [(1 + m_{dn}/m_{dp})kT]^{-1}\}^{-1}. \quad (3)$$

Данные формулы описывают не прямые и прямые разрешенные межзонные оптические переходы электронов соответственно. В формулах (2), (3) α_N и α_0 – коэффициенты

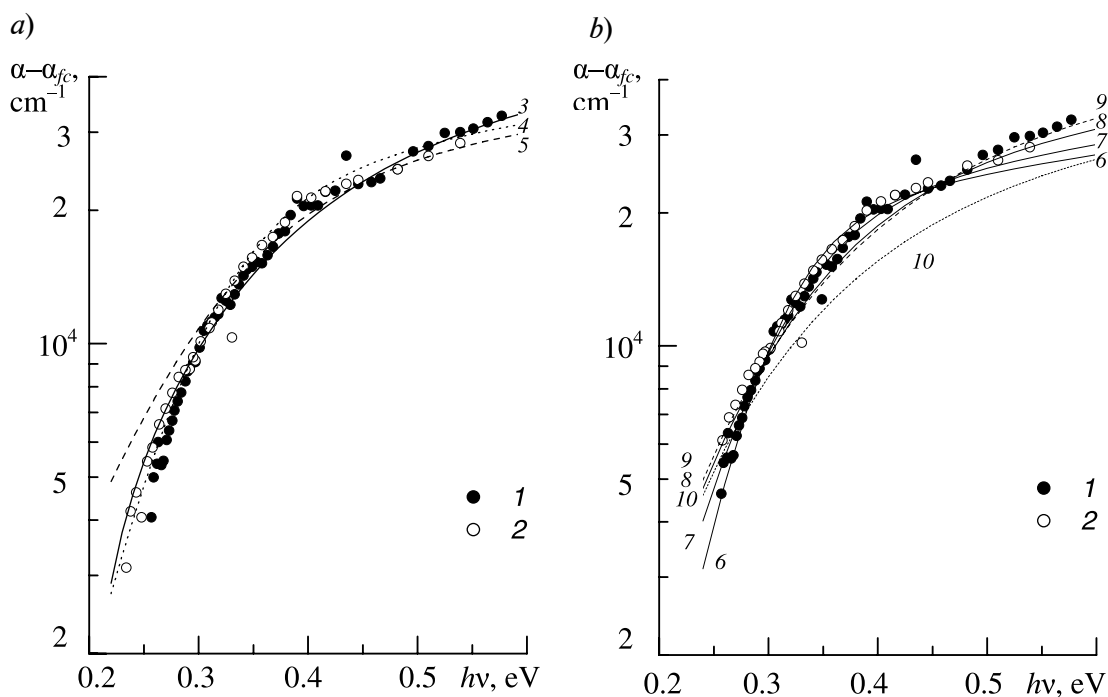


Рис. 3. Спектральные зависимости коэффициента межзонного поглощения в PbBi_4Te_7 , полученные из экспериментальных данных рис. 2 вычитанием составляющих α_{fc} двумя способами (*a*, *b*): *a* – вычтена зависимость 5 рис. 2; *b* – вычтены последовательно зависимости 3 – 7 рис. 2 и проведено усреднение значений α по всем полученным при этом результатам. Линии – результаты расчета, выполненного по формуле (3), при $E_{gN} = 0,3$ эВ и разных значениях E_{g0} , эВ: 0,2 (кривая 3); 0,1 (4); 0,0 (5); на рис. 3, *b* $\Delta E_i^{\max} = 0,296$ эВ и m_{dn}/m_{dp} : 0,5 (кривая 6); 1,0 (7); 2,0 (8); 3,0 (9); кривая 10 рассчитана при $E_{gN} = 0,271$ эВ и $m_{dn}/m_{dp} = 3,0$; $d = 2,15$ мкм (1) и 2,25 мкм (2)

поглощения в полупроводнике с вырожденным и невырожденным газом свободных носителей заряда соответственно;

$$\alpha_0 = A (h\nu - E_{g0})^{1/2}$$

(E_{g0} – ширина запрещенной зоны в невырожденном образце, A – коэффициент пропорциональности); μ_n – химический потенциал электронов; m_{dn} , m_{dp} – эффективные массы плотности состояний на дне зоны проводимости и в потолке валентной зоны соответственно; E_c – энергия электронов в зоне проводимости, отсчитываемая от ее дна;

$$b = h\nu - E_{g0} + h\nu_{ph}$$

(энергией фонона $h\nu_{ph}$ в расчетах пренебрегалось); f_c – фермиевская функция.

Здесь необходимо отметить, что при больших энергиях квантов света ($h\nu \gg E_{g0}$ в случае непрямых переходов, или $h\nu \gg E_{gN}$ в случае прямых) частотные зависимости $\alpha_N(h\nu)$, определяемые формулами (2) и (3), асимптотически приближаются к зависимостям $\alpha \sim (h\nu)^2$ и $\alpha \sim (h\nu)^{1/2}$, характерным для непрямозонных и прямозонных полупроводников с невырожденным газом свободных носителей заряда. Это обстоятельство позволяет считать, не прибегая к расчетам, что данные, представленные на рис. 3, а, удовлетворяют зависимости (3) для прямых разрешенных переходов. В свою очередь, это означает, что абсолютные экстремумы зоны проводимости и валентной зоны в PbBi_4Te_7 расположены в одной и той же точке зоны Бриллюэна, а волновые функции электронов в них обладают противоположной четностью.

Более того, уже на этапе качественного анализа экспериментальных данных, с помощью формулы (3) можно оценить оптическую ширину запрещенной зоны легированного полупроводника E_{gN} . Такая возможность обусловлена тем обстоятельством, что в коротковолновой области спектров $\alpha_N(h\nu)$ различия между величинами α_0 и α_N при $h\nu \gg E_{gN}$ невелики. Они определяются фактором

$$\{1 + \exp(E_{gN} - h\nu) [(1 + m_{dn}/m_{dp})kT]^{-1}\}$$

(указанный фактор не зависит от E_{g0}), ко-

торый экспоненциально быстро приближается к единице при возрастании энергии квантов света $h\nu$. В частности, уже при

$$h\nu - E_{gN} \geq 0,15 \text{ эВ}$$

различие между величинами α_0 и α_N не превышает 6 %. Поэтому для оценки величины E_{gN} достаточно выполнить простую подгонку кривой $\alpha_N(h\nu)$, построенной с использованием формулы (3), к экспериментальным данным, варьируя значения E_{gN} и коэффициента пропорциональности A .

Именно этим способом на начальном этапе были проанализированы экспериментальные данные по оптическому поглощению в PbBi_4Te_7 , представленные на рис. 3, а кривыми 1 и 2. Расчет зависимостей $\alpha_N(h\nu)$ был выполнен в приближении $m_{dn} = m_{dp}$ при E_{g0} , равном 0; 0,1 и 0,2 эВ. Результаты расчета представлены на рис. 3, а линиями (кривые 3 – 5). Получено, что в PbBi_4Te_7 $E_{gN} \approx 0,3$ эВ.

Количественный анализ спектров межзонного поглощения. Конечная цель исследования состояла не только в определении величины E_{gN} , но и в оценке ширины запрещенной зоны E_{g0} в PbBi_4Te_7 с невырожденным газом свободных носителей заряда. Но для такой оценки необходимо иметь спектр межзонного поглощения в PbBi_4Te_7 с невырожденным газом свободных носителей заряда, а он на данном этапе исследований пока неизвестен. Поэтому следовало прежде всего установить, не содержит ли зависимость (3) каких-либо особенностей, указывающих на возможность определить спектр межзонного поглощения в образце с невырожденным газом свободных электронов, а следовательно, найти величину E_{g0} на основе результатов исследования межзонного поглощения в сильно легированном кристалле. Для этого нужны, как минимум, две точки α_0 , принадлежащие зависимости $\alpha_0(h\nu)$, которая в полупроводниках с непараболическим законом дисперсии спрямляется в координатах α_0^2 , $h\nu$. В этом случае искомый параметр E_{g0} можно легко найти по отсечке прямой $\alpha_0(h\nu)$ на оси абсцисс. Если оптическая ширина запрещенной зоны сильно легированного кристалла E_{gN} известна, то одну из необходимых

для расчета точек можно сразу найти: при $h\nu = E_{gN}$, в соответствии с выражением (3), $\alpha_N = \alpha_0/2$. Другую также нетрудно определить с помощью формулы (3), поскольку отношение α_0/α_N не зависит от E_{g0} .

Таким образом, при анализе формулы (3) следовало выявить такие особенности спектров $\alpha_N(h\nu)$, которые бы позволили определить величину E_{gN} сильно легированного кристалла независимо от данных по поглощению в образце с невырожденным газом свободных носителей заряда. При тщательном анализе спектров $\alpha_N(h\nu)$ оказалось, что подобные особенности в них действительно существуют.

Прежде всего было установлено, что производная по энергии от $\alpha_N(h\nu)$ имеет максимум при энергии $h\nu^{\max}$, определяемой выражением

$$\theta^{\max} = \varepsilon_{gN} - \ln\{[2\varepsilon_F^2 - 2\varepsilon_F + 1 + 2(\varepsilon_F^4 - 2\varepsilon_F^3 + \varepsilon_F^2 - 2\varepsilon_F)^{1/2}] \cdot (4\varepsilon_F^2 + 4\varepsilon_F - 1)^{-1}\}, \quad (4)$$

где

$$\begin{aligned} \theta^{\max} &= h\nu^{\max}[(1 + m_{dn}/m_{dp})kT]^{-1}, \\ \varepsilon_{gN} &= E_{gN}[(1 + m_{dn}/m_{dp})kT]^{-1}, \\ \varepsilon_F &= \mu_n[(1 + m_{dn}/m_{dp})kT]^{-1}. \end{aligned}$$

Отметим, что различия между $h\nu^{\max}$ и E_{gN} уменьшаются по мере увеличения ε_F (рис. 4).

Другая особенность спектров $\alpha_N(h\nu)$, позволяющая определить величину E_{gN} , была обнаружена при графическом анализе зависимостей $\alpha_N^2(h\nu)$, построенных по фор-

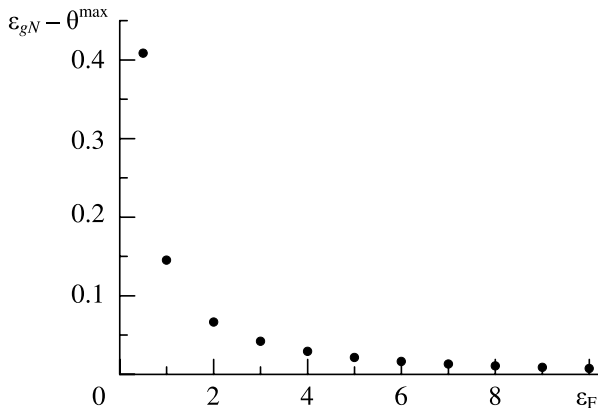


Рис. 4. Зависимость разности ($\varepsilon_{gN} - \theta^{\max}$) от энергии уровня Ферми ε_F (см. формулу (4))

муле (3) при наперед заданных (и поэтому известных) значениях E_{gN} и E_{g0} . Для этого спектры $\alpha_N^2(h\nu)$ были разбиты на участки

$$\alpha_N^2(h\nu_i - 0,005) - \alpha_N^2(h\nu_i + 0,005)$$

протяженностью 0,01 эВ по шкале энергий, и через их концы были проведены секущие, удовлетворяющие выражению

$$\alpha_N^2 = B \cdot h\nu + C, \quad (5)$$

в котором

$$\begin{aligned} B &= \frac{\alpha_N^2(h\nu_2) - \alpha_N^2(h\nu_1)}{h(\nu_2 - \nu_1)}, \\ C &= \alpha_N^2 - B \cdot h\nu. \end{aligned}$$

Оказалось, что зависимости отсечек секущих на оси энергий $\Delta E_i(h\nu_i)$ представляют собою кривые с максимумом (рис. 5, а). При этом было установлено, что в образцах с вырожденным газом свободных носителей заряда величины ΔE_i^{\max} в максимумах зависимостей $\Delta E_i(h\nu_i)$ близки к значениям E_{gN} , использованным в расчетах (рис. 5, б). Незначительное различие между ΔE_i^{\max} и E_{gN} может быть учтено в конечном результате. Отметим, наконец, что спектральный интервал

$$(h\nu_i - 0,005) - (h\nu_i + 0,005),$$

в пределах которого реализуется значение ΔE_i^{\max} , не содержит энергии $h\nu^{\max}$, отвечающей максимуму наклона кривой $\alpha_N(h\nu)$. Это, в принципе, позволяет использовать различные участки спектров межзонного поглощения сильно легированных образцов для оценки величины E_{gN} и повышает тем самым ее надежность.

Разработанный метод был положен в основу количественного анализа экспериментальных данных по поглощению, полученных в PbV_4Te_7 . Из-за значительного разброса значений α_N , обусловленного не только экспериментальными ошибками, но и неопределенностью в величине показателя степени n в энергетической зависимости α_{fc} , определение оптической ширины запрещенной зоны E_{gN} было выполнено, в основном, при помощи построения зависимостей $\alpha_N^2(h\nu)$ и отыскания максимальных величин отсечек ΔE_i^{\max} этих зависимостей на оси энергий. При этом была проана-

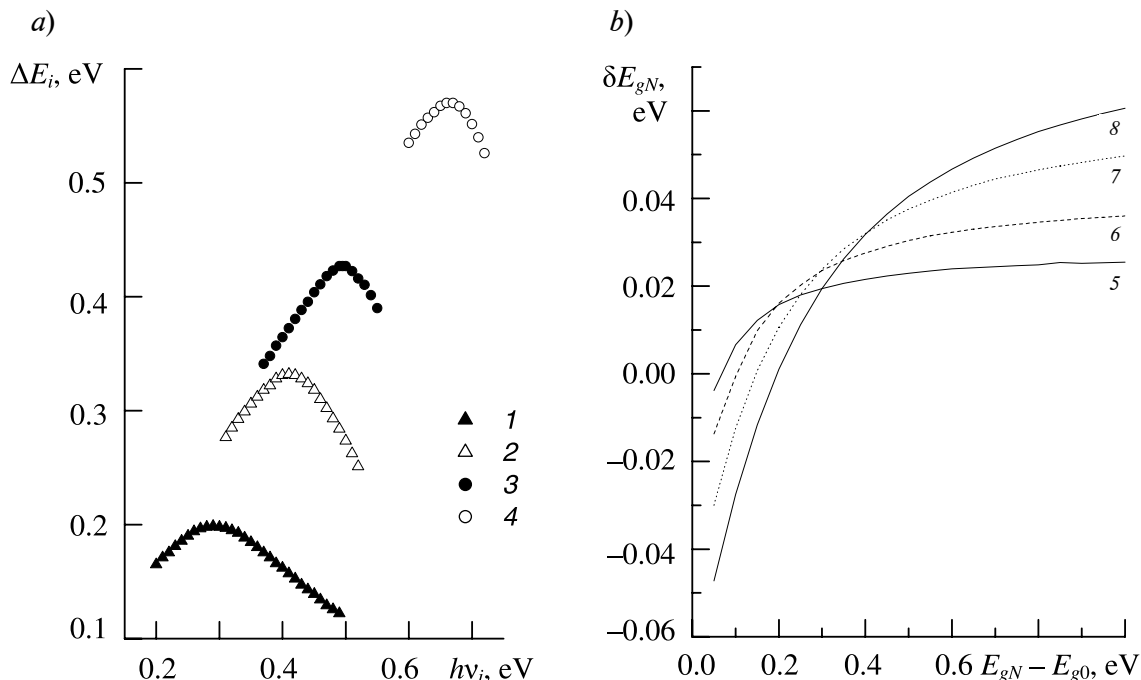


Рис. 5. Результаты количественного анализа спектров (см. текст). Зависимости отсечек ΔE_i от $h\nu_i$ (a) и поправок к оптической ширине запрещенной зоны δE_{gN} от разности $(E_{gN} - E_{g0})$ (b).
 a – значения $(E_{gN} - E_{g0})$, эВ: 0,20 (кривая 1); 0,35 (2); 0,45 (3); 0,60 (4); b – значения m_{dn}/m_{dp} : 0,5 (кривая 5); 1,0 (6); 2,0 (7); 3,0 (8)

лизирована вся совокупность данных для $\alpha_N = \alpha - \alpha_{fc}$, полученных вычитанием различных вариантов спектральных зависимостей коэффициента поглощения света свободными электронами (эти зависимости представлены на рис. 2 кривыми 5 – 7). Это позволило определить значения ΔE_i^{\max} и оценить погрешности δE_i^{\max} , возникающие при обработке экспериментальных кривых указанным выше методом.

Возможные значения ширины запрещенной зоны E_{g0} в PbBi_4Te_7 с невырожденным газом свободных электронов оценивались по отсечкам секущих, построенных по формуле (5). Все нужные для этого точки были определены по экспериментальным значениям α_N с помощью формулы (3). Первые (базовые) точки представляли собой значения α_0 , найденные при величинах $h\nu$, ближайших к ΔE_i^{\max} , а также к $\Delta E_i^{\max} \pm \delta E_i^{\max}$. В качестве вторых точек были взяты значения α_0 , определенные при

$$h\nu > \Delta E_i^{\max} \quad (h\nu > \Delta E_i^{\max} \pm \delta E_i^{\max}).$$

Полученные таким образом резуль-

таты были усреднены с использованием распределения Стьюдента с надежностью $s = 0,95$. При этом были исключены все данные, выходящие за пределы интервала $-E_{gN} \leq \Delta E_i^{\max} \leq E_{gN}$. Расчеты были выполнены для дискретных значений m_{dn}/m_{dp} , равных 0,5; 1,0; 2,0 и 3,0.

Оказалось, что в соединении PbBi_4Te_7

$$\Delta E_i^{\max} = (0,296 \pm 0,08) \text{ эВ},$$

а величины E_{g0} возрастают при увеличении отношения m_{dn}/m_{dp} . Полученные результаты приведены в табл. 2. Там же представлены поправки δE_{gN} , найденные на основании данных, приведенных на рис. 5, b, значения

$$E_{gN} = \Delta E_i^{\max} + \delta E_{gN}$$

и химического потенциала электронов

$$\mu_n = (E_{gN} - E_{g0})[m_{dp} / (m_{dn} + m_{dp})].$$

Разумеется, учет поправок к оптической ширине запрещенной зоны сильно легированного полупроводника должен сопровождаться уменьшением величин отсечек прямых $\alpha_0^2(h\nu)$, построенных по формуле

Таблица 2

 Результаты определения энергетических параметров соединения PbBi_4Te_7

m_{dn}/m_{dp}	E_{g0} , эВ	δE_{gN} , эВ	E_{gN} , эВ	μ_n , эВ
0,5	$0,035 \pm 0,029$	0,0195	0,316	0,187
1,0	$0,082 \pm 0,036$	0,0180	0,314	0,116
2,0	$0,141 \pm 0,032$	0,001	0,297	0,052
3,0	$0,175 \pm 0,026$	-0,025	0,271	0,024

Обозначения: E_{g0} – ширина запрещенной зоны в невырожденном образце, δE_{gN} – поправка к оптической ширине запрещенной зоны, $E_{gN} = \Delta E_i^{\max} + \delta E_{gN}$, μ_n – химический потенциал электронов.

(5) на оси абсцисс. Прямой расчет, выполненный по формуле (5) при $m_{dn}/m_{dp} = 1$, с использованием в качестве базовых точек значений α , найденных при $h\nu = E_{gN} + \delta E_{gN}$, или при $h\nu = E_{gN} + \delta E_{gN} \pm \Delta E_{gN}$, показал, что снижение среднего значения ширины запрещенной зоны в кристалле с невырожденным газом свободных электронов невелико и не превышает 6 мэВ. Поскольку погрешность в средних значениях E_{g0} , обусловленная разбросом экспериментальных значений α , впятеро выше, столь незначительную поправку к значениям E_{g0} можно не учитывать.

Обсуждение результатов

Прежде чем приступить к анализу полученных результатов, следовало оценить возможный интервал изменения величины отношения m_{dn}/m_{dp} , удовлетворяющий экспериментальным данным. С этой целью были сопоставлены усредненные значения $\alpha_N = \alpha - \alpha_{fc}$ с расчетными зависимостями $\alpha_N(h\nu)$. Последние были построены с использованием усредненных энергетических параметров энергетического спектра PbBi_4Te_7 (см. табл. 2) при $E_{gN} = 0,296$ эВ и изменяющейся величине отношения m_{dn}/m_{dp} . Спектры $\alpha_0(h\nu)$, необходимые для расчета поглощения в сильно легированном образце, были построены по двум точкам с использованием формулы (5). В качестве первой из них было выбрано значение $h\nu = E_{g0}$, при котором $\alpha_0 = 0$, в качестве второй – $h\nu = E_{gN}$ (либо $h\nu = E_{gN} + \delta E_{gN}$ в том случае, если учитывались поправки к E_{gN}),

когда $\alpha_0 = 2\alpha_N$. Очевидным критерием для оценки служило согласие экспериментальных данных с расчетными кривыми. Кроме этого, указанное согласие между значениями α_N должно было сохраняться при учете поправок δE_{gN} к значению оптической ширины запрещенной зоны сильно легированного кристалла. Эти поправки зависят от разности величин E_{gN} и E_{g0} .

Полученные результаты показаны на рис. 3, *b*. Видно, что наилучшее совпадение расчетных зависимостей $\alpha_N(h\nu)$ с экспериментальными данными наблюдается при m_{dn}/m_{dp} , равном 0,5 и 1,0. При увеличении m_{dn}/m_{dp} согласие экспериментальных точек с расчетными кривыми ухудшается, в особенности в средней части экспериментальных спектров, где вклад поглощения свободными электронами уже не столь существен, а экспериментальные ошибки в значениях α еще не слишком велики. Расчет также показал, что введение поправок δE_{gN} при $m_{dn}/m_{dp} \leq 2$ не нарушает согласия между расчетными и экспериментальными зависимостями $\alpha_N(h\nu)$, тогда как при $m_{dn}/m_{dp} = 3$ наблюдается резкое несоответствие между экспериментальными и расчетными значениями α_N (см. кривую 10 на рис. 3, *b*).

Все вышеизложенное позволяет предположить, что величина отношения m_{dn}/m_{dp} в PbBi_4Te_7 лежит в интервале 0,5 – 1,0. Отсюда следует, что величина энергетической щели E_{g0} между абсолютными экстремумами зоны проводимости и валентной зоны в исследованном кристалле не превосходит 0,12 эВ.

Рассмотрим теперь концентрационную зависимость эффективных масс проводимости в плоскости скола, показанную на рис. 1. Сразу же заметим, что в спектрах поглощения PbBi_4Te_7 при энергиях квантов света, меньших 0,45 эВ, не было выявлено каких-либо признаков существования дополнительных подзон, расположенных вблизи абсолютного экстремума зоны проводимости. Это свидетельствует о том, что наблюдаемое в эксперименте возрастание эффективных масс проводимости в PbBi_4Te_7 обусловлено непараболичностью закона дисперсии электронов.

В большинстве узкощелевых материалов, в частности в соединениях A^4B^6 и A^5_2B^6_3 , для описания концентрационной зависимости эффективных масс проводимости электронов и дырок при $T = 300$ К успешно используется кейновская модель непараболичности (см., например, работы [11 – 14]). Согласно этой модели, концентрационная зависимость эффективных масс проводимости определяется выражением [15]

$$m_R / B = (m_{R0} / B) \frac{{}_0L_0^{3/2}(\mu^*, \beta^*)}{{}_0L_{-1}^{3/2}(\mu^*, \beta^*)}, \quad (6)$$

где m_{R0} – эффективная масса проводимости на дне зоны; $\mu^* = \mu/kT$ – приведенный химический потенциал; $\beta^* = kT/E_g^*$ (E_g^* – эффективный зазор взаимодействия, как правило, равный E_{g0} [11 – 14]); ${}_nL_k^m$ – обобщенные интегралы Ферми

$${}_nL_k^m = \int_0^\infty - \left(\frac{\partial f_c}{\partial z} \right) z^n (z + \beta^* z^2)^m (1 + 2\beta^* z)^k dz, \quad (7)$$

($z = E/kT$ – приведенная энергия).

Необходимые для расчета концентрационной зависимости эффективных масс проводимости значения μ^* можно найти из выражения для концентрации свободных носителей заряда, которое в модели Кейна имеет вид

$$n_H / B = \frac{2\pi}{3h^3} (2m_{d0}kT / B^{2/3})^{3/2} {}_0L_0^{3/2}(\mu^*, \beta^*), \quad (8)$$

где m_{d0} – эффективная масса плотности состояний на дне зоны.

Из формул (6) – (8) видно, что величины эффективных масс проводимости зависят от четырех параметров: m_{R0} , m_{d0} , β^* и B .

Большое количество параметров, а также значительный интервал допустимых значений μ в образце с $n_H/B = 5,45 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ не позволяют определить величины m_{R0} и m_{d0} . В связи с этим цель выполненного анализа эффективных масс проводимости состояла прежде всего в том, чтобы выявить механизм формирования закона дисперсии электронов в PbBi_4Te_7 , который обуславливает быстрый рост значений m_R в узком интервале концентраций свободных электронов.

Проведенный анализ показал, что при любых значениях $\beta^* = \text{const}$ (n_H/B), лежащих в интервале 0,1 – 1000, можно подобрать такие значения эффективных масс m_{R0} и m_{d0} на дне зоны проводимости, которые позволяют согласовать расчетные кривые с экспериментальными точками при «низких» значениях n_H/B (см. рис. 1, кривые 3, 4). При этом величина отношения m_{d0}/m_{R0} оказывается равной 8 – 12. Однако при более высоких значениях n_H/B расчетные кривые проходят ниже экспериментальных точек. Это свидетельствует о том, что заметное влияние на свойства PbBi_4Te_7 может оказывать обменное взаимодействие свободных носителей заряда [16]. Специфика проявления этого эффекта в полупроводниках с кейновским законом непараболичности состоит в том, что при возрастании концентрации свободных носителей заряда происходит смещение заполненной электронами или дырками зоны в глубь запрещенной зоны. Вследствие этого уменьшается ширина энергетической щели между абсолютными экстремумами валентной зоны и зоны проводимости, что и приводит к возрастанию параметра непараболичности β^* [11].

Вопрос о влиянии обменного взаимодействия свободных носителей заряда на ширину запрещенной зоны полупроводников был подробно рассмотрен в работе [16]. В ней было показано, что сужение запрещенной зоны ΔE_g^{ee} за счет электрон-электронного взаимодействия определяется выражением

$$\Delta E_g^{ee} = -Bn_H^{1/3}, \quad (9)$$

где

$$B = 2 \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} e^2 \varepsilon_\infty^{-1} \frac{(\gamma M)^{2/3}}{[(1-\gamma)\gamma]^{1/2}} \operatorname{arctg} \left(\frac{1-\gamma}{\gamma} \right);$$

$\gamma = m_l/m_t$; m_l^{-1} , m_t^{-1} – продольная и поперечная компоненты тензора обратных эффективных масс; M – число эквивалентных долин.

Ранее формула (9) успешно применялась для объяснения данных по оптическому поглощению и отражению, полученных в селениде (PbSe) и теллуриде (PbTe) свинца [11], а также при интерпретации особенностей концентрационной зависимости эффективных масс проводимости в теллуриде висмута Bi_2Te_3 с проводимостью n -типа [12]. Поскольку в упомянутых соединениях значения M , γ и ε_∞ известны, величины параметра B в них можно было вычислить. Они оказались равными 0,03 эВ в PbSe, 0,018 эВ в PbTe и 0,0093 эВ в n - Bi_2Te_3 . В отличие от названных соединений, параметры зонного спектра (M и γ) для PbBi_4Te_7 до сих пор неизвестны. Можно только предполагать, основываясь на существовании в нем ван-дер-ваальсовых связей между слоевыми пакетами, что в этом соединении изоэнергетические поверхности обладают сильной анизотропией. Поэтому для проверки выдвинутого предположения о заметном влиянии обменного взаимодействия электронов на параметры энергетического спектра PbBi_4Te_7 оставался один путь – подобрать такое значение параметра B в формуле (9), которое бы позволило совместить расчетные зависимости эффективных масс проводимости с экспериментальными данными в пределах всего исследованного интервала холловских концентраций электронов. Основой такого подбора могли служить результаты исследования оптических свойств образца с $n_H/B = 5,45 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Затем следовало проанализировать, насколько подобранные таким образом значения B согласуются с возможным энергетическим спектром PbBi_4Te_7 . Это накладывало ограничения как на значения параметра B , которые не могли быть слишком большими, так и на величину энергетической щели E_{g0} в образце с концентрацией электронов $n_H/B = 5,45 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, которая не должна

была быть слишком малой. Такие ограничения позволяют при расчете эффективных масс проводимости избежать возникновения бесщелевого состояния ($E_{g0} = 0$) внутри исследованного интервала холловских концентраций электронов. Указанное состояние при дальнейшем увеличении n_H/B станет устойчивым из-за невозможности пересечения электронных состояний с одинаковым импульсом и разной симметрией волновых функций [17].

Некоторые результаты, полученные при расчете эффективных масс проводимости в PbBi_4Te_7 в рамках модели Кейна, с учетом обменного взаимодействия электронов и в предположении $E_{g0}^* = E_{g0}$, показаны на рис. 1 (кривые 5 и б). Оказалось, что минимальная ширина запрещенной энергетической щели E_{g0} в полупроводнике PbBi_4Te_7 с концентрацией свободных электронов $n_H/B = 5,45 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ составляет 0,06 эВ. Именно при таком значении E_{g0} возможно совмещение расчетных кривых с экспериментальными значениями m_R/B при разумных значениях параметра B . При этом величина параметра B в формуле (9) оказывается равной 0,005 эВ. При увеличении E_{g0} значение параметра B возрастает: при $E_{g0} = 0,08$ эВ оно достигает значения 0,010 эВ и становится равным 0,015 эВ при $E_{g0} = 0,12$ эВ. Полученные результаты свидетельствуют о том, что учет обменного взаимодействия свободных носителей заряда действительно позволяет согласовать расчетные зависимости $m_R/B(n_H/B)$ с экспериментальными точками при разумных значениях параметра B . Кроме того, результаты указывают на необходимость учета этого эффекта при трактовке экспериментальных данных, полученных в PbBi_4Te_7 .

Все вышеизложенное позволяет считать, что в PbBi_4Te_7 с наибольшей вероятностью $m_{dn} = m_{dp}$, а величина энергетической щели E_{g0} в кристалле с наименьшей концентрацией свободных электронов ($n_H/B = 5,45 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$) при $T = 300$ К составляет $0,082 \pm 0,036$ эВ; при этом значениям E_{g0} , расположенным в верхней половине доверительного интервала, следует отдать предпочтение. Последнее утверждение основано на том, что число эквива-

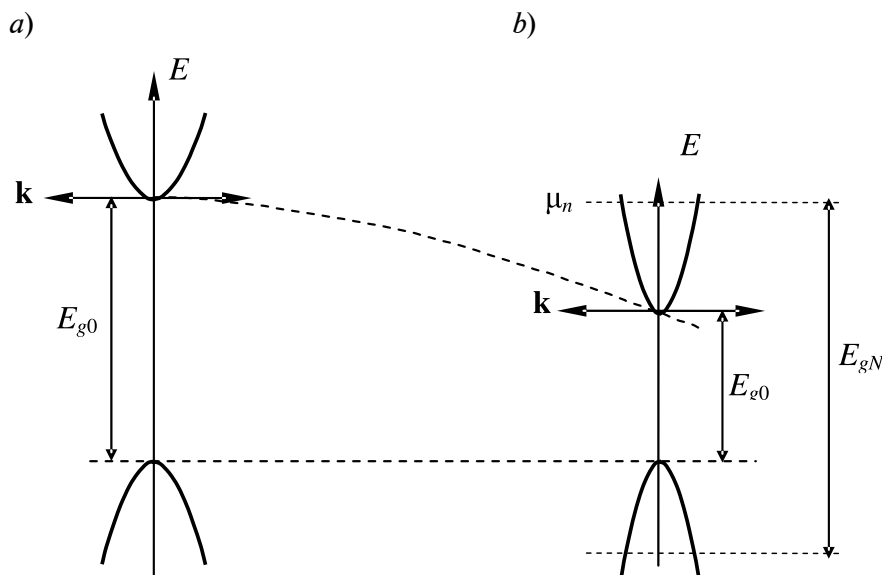


Рис. 6. Энергетическая схема полупроводника PbBi_4Te_7 с невырожденным (а) и вырожденным (б) газом свободных электронов

лентных долин M , входящее в формулу (9), для PbBi_4Te_7 неизвестно. Если $M \leq 2$, то использование значения параметра $B = 0,005$ эВ может привести к затруднениям при объяснении anomalously большой анизотропии γ поверхностей постоянной энергии в изучаемом соединении. Помимо числа долин M , в формулу (9) входит функция

$$F(\gamma) = \gamma^{2/3}[\gamma(1 - \gamma)]^{-1/2} \arctg[\gamma(1 - \gamma)^{-1}],$$

которая изменяется от нуля (при $\gamma = 0$) до единицы (при $\gamma = 1$), причем быстрее всего $F(\gamma)$ возрастает в интервале $\gamma = [0 - 0,01]$; на верхней границе этого интервала ее значение оказывается равным 0,7. Поэтому уже при $M = 2$ величина γ , отвечающая значению $B = 0,005$ эВ, не превышает 0,02. Подобные значения γ ни в одном из известных полупроводников ранее не наблюдались. Именно по этой причине, значения B , лежащие в интервале 0,010 – 0,015 эВ, более предпочтительны. В этом случае в кристалле с невырожденным газом свободных электронов величина энергетической щели E_{g0} при $T = 300$ К может составлять 0,16 – 0,24 эВ.

Полученная нами энергетическая схема полупроводника PbBi_4Te_7 , которая отвечает экспериментальным данным, представлена на рис. 6.

Заключение

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что PbBi_4Te_7 представляет собою узкощелевой прямозонный полупроводник, в котором оптические переходы на пороге межзонного поглощения являются разрешенными. Показано, что существенное влияние на закон дисперсии электронов в этом соединении оказывает обменное взаимодействие свободных носителей заряда.

Автор данной статьи считает своим приятным долгом выразить искреннюю признательность Л.Е. Шелимовой, предоставившей образцы для экспериментов, и М.К. Житинской, выполнившей измерение их электрофизических свойств.

Работа поддержана Минобрнауки Российской Федерации (государственное задание).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Szczeh J.R., Higgins J.M., Jin S. Enhancement of the thermoelectric properties in nanoscale and

nanostructured materials // J. Mater. Chem. 2011. Vol. 21. Iss. 12. Pp. 4037 – 4055.

[2] Шелимова Л.Е., Карпинский О.Г., Свечникова Т.Е. и др. Синтез и структура слоистых соединений в системах $\text{PbTe}-\text{Bi}_2\text{Te}_3$ и $\text{PbTe}-\text{Sb}_2\text{Te}_3$ // Неорганические материалы. 2004. Т. 40. Вып. 12. С. 1440 – 1447.

[3] Земсков В.С., Шелимова Л.Е., Константинов П.П. и др. Кристаллическая структура и термоэлектрические свойства слоистых тетрадимитоподобных халькогенидов // Термоэлектричество. 2012. № 2. С. 42 – 54.

[4] Шелимова Л.Е., Карпинский О.Г., Константинов П.П. и др. Анизотропные термоэлектрические материалы для термогенераторов на основе слоистых тетрадимитоподобных халькогенидов // Перспективные материалы. 2008. № 2. С. 28 – 38.

[5] Шелимова Л.Е., Свечникова Т.Е., Карпинский О.Г. и др. Анизотропия термоэлектрических свойств слоистых соединений PbSb_2Te_4 и PbBi_4Te_7 // Неорганические материалы. 2007. Т. 43. Вып. 2. С. 165 – 171.

[6] Шелимова Л.Е., Карпинский О.Г., Константинов П.П. и др. Структура и термоэлектрические свойства слоистых соединений в системах $\text{Ge}(\text{Sn}, \text{Pb})\text{Te}-\text{Bi}_2\text{Te}_3$ // Неорганические материалы. 2004. Т. 40. Вып. 5. С. 530 – 540.

[7] Житинская М.К., Немов С.А., Мухтарова А.А. и др. Влияние примесей на транспортные свойства слоистого анизотропного соединения PbBi_4Te_7 . Эксперимент и расчеты // Физика и техника полупроводников. 2010. Т. 44. Вып. 6. С. 759 – 763.

[8] Cailatt T., Huang C.K., Fleurial J.-P., et al. Synthesis and thermoelectric properties of some materials with PbBi_4Te_7 crystal structure // Proc. XVII Int. Conf. on Thermoelectrics, Cardiff, UK. 2000. Pp. 151–154.

[9] Frumar M., Horak J. Preparation and some

physical properties of semiconducting PbBi_4Te_7 crystals // Phys. Status Solidi (a). 1971. Vol. 6, No. 2. Pp. K-133–K-137.

[10] Кухарский А.А., Субашиев В.К. Определение некоторых параметров сильно легированных полупроводников из спектрального хода коэффициента отражения // Физика твердого тела. 1966. Т. 8. Вып. 3. С. 753 – 757.

[11] Вейс А.Н. Влияние обменного взаимодействия электронов на параметры зонной структуры и примесных состояний в селениде свинца // Физика и техника полупроводников. 1991. Т. 25. Вып. 11. С. 846 – 854.

[12] Вейс А.Н., Лукьянова Л.Н., Кутасов В.А. Энергетический спектр теллурида висмута по данным оптического поглощения // Докл. XIII Межгосударственного семинара «Термоэлектрики и их применения» (ноябрь 2012). СПб., 2013. С. 150 – 155.

[13] Вейс А.Н., Голубева В.И., Уханов Ю.И. Исследование эффекта Фарадея в $n\text{-PbTe}$ // Физика и техника полупроводников. 1975. Т. 9. Вып. 1. С. 176–178.

[14] Алексеева Т.Г., Вейс А.Н., Гуриева Е.А. и др. Примесные состояния индия в PbS // Физика и техника полупроводников. 1990. Т. 24. Вып. 12. С. 2155 – 2159.

[15] Равич Ю.И., Ефимова Б.А., Смирнов И.А. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe , PbSe , PbS . М.: Наука, 1968, 383 с.

[16] Бонч-Бруевич В.Л. Вопросы электронной теории сильно легированных полупроводников. Итоги науки. Физика твердого тела. М.: ВИНТИ, 1965. С. 127 – 274.

[17] Цидильковский И.М. Электроны и дырки в полупроводниках. Энергетический спектр и динамика. М.: Наука, 1972. 640 с.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРЕ

ВЕЙС Александр Николаевич – доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник кафедры физики полупроводников и наноэлектроники Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого.

195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29.
alnveis@mail.ru

Veis A.N. THE ENERGY SPECTRUM OF PbBi_4Te_7 ON EVIDENCE DERIVED FROM LIGHT REFLECTION AND ABSORPTION COEFFICIENTS.

Spectral dependencies of light reflection and absorption coefficients on photon energy for layered tetradymite-like $n\text{-PbBi}_4\text{Te}_7$ semiconductor doped with silver (or cadmium) and intrinsic defects have been investigated at $T = 300$ K.

The compound under study was established to exhibit a narrow direct forbidden gap. It was found that its optical band gap $E_g^{opt} = 0.31$ eV, an energy gap parameter E_{g0} between absolute extremums of the valence and conduction bands in the sample with the Hall electron concentration of $5.45 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ was equal to

0.08 – 0.12 eV, and a m_{dn}/m_{dp} ratio (effective masses of electron and hole states densities) was equal to about unity. No other subbands located near the absolute extremum of conduction band was revealed in PbBi_4Te_7 . The electron dispersion law was also found to be non-parabolic in this matter. The law involved can be described in the context of Kane non-parabolism model taking into account an exchange interaction of free electrons. It was shown that the most probable value of the E_{g0} parameter fell within the range from 0.16 to 0.24 eV for PbBi_4Te_7 with nondegenerate free electron gas.

LAYERED SEMICONDUCTOR, LIGHT ABSORPTION AND REFLECTION, BAND SCHEME, BAND PARAMETER.

REFERENCES

- [1] J.R. Szczech, J.M. Higgins, S. Jin, Enhancement of the thermoelectric properties in nanoscale and nanostructured materials, *J. Mater. Chem.* 21(12) (2011) 4037–4055.
- [2] L.E. Shelimova, O.G. Karpinskij, T.E. Svechnikova, et al., Sintez i struktura sloistykh soedinenij v sistemakh $\text{PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$ i $\text{PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$ [Synthesis and structure of layered compounds in systems $\text{PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$ and $\text{PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$], *Neorg. Mat.* 40 (12) (2004) 1440–1447.
- [3] V.S. Zemskov, L.E. Shelimova, P.P. Konstantinov, et al., Kristallicheskaya struktura i termoelektricheskie svojstva sloistykh tetradimitopodobnykh chal'kogenidov [Crystal structure and thermoelectric properties of layered tetradymite like chalcogenides], *Thermoelectricity*. 2 (2012) 42–54.
- [4] L.E. Shelimova, O.G. Karpinskij, P.P. Konstantinov, et al., Anizotropnye termoelektricheskie materialy dlya termogeneratorov na osnove sloistykh tetradimitopodobnykh chal'kogenidov [Anisotropic thermoelectric materials for thermogenerators on basis of layered tetradymite like chalcogenides], *Perspective materials*. 2 (2008) 28–38.
- [5] L.E. Shelimova, T.E. Svechnikova, O.G. Karpinskij, et al., Anizotropiya termoelektricheskikh svojstv sloistykh soedinenij PbSb_2Te_4 i PbBi_4Te_7 [Anisotropy of the thermoelectric properties of layered compounds PbSb_2Te_4 and PbBi_4Te_7], *Neorg. Mat.* 43 (2) (2007) 165–171.
- [6] L.E. Shelimova, O.G. Karpinskij, P.P. Konstantinov, et al., Struktura i termoelektricheskie svojstva sloistykh soedinenij v sistemakh $\text{Ge}(\text{Sn}, \text{Pb})\text{Te-Bi}_2\text{Te}_3$ [The structure and thermoelectric properties of layered compounds in systems $\text{Ge}(\text{Sn}, \text{Pb})\text{Te-Bi}_2\text{Te}_3$], *Neorg. Mat.* 40 (5) (2004) 530–540.
- [7] M.K. Zhitinskaya, S.A. Nемов, A.A. Muhtarova, et al., Vliyanie primesej na transportnye svojstva sloistogo anizotropnogo soedineniya PbBi_4Te_7 . Eksperiment i raschoty [Influence of impurities on the thermoelectric properties of layered anisotropic PbBi_4Te_7 compound. Experiment and calculations], *FTP*. 44 (6) (2010) 759–763.
- [8] T. Cailatt, C.K. Huang, J.-P. Fleurial, et al., Synthesis and thermoelectric properties of some materials with PbBi_4Te_7 crystal structure, *Proc. XVII Int. Conf. on thermoelectrics*, Cardiff, UK, 2000. Pp. 151–154.
- [9] M. Frumar, J. Horak, Preparation and some physical properties of semiconducting PbBi_4Te_7 crystals, *Phys. Status Solidi (a)*, 6 (2) (1971) K-133–K-137.
- [10] A.A. Kukharskij, V.K. Subashiev, Opredelenie nekotorykh parametrov sil'no legirovannykh poluprovodnikov iz spektral'nogo khoda koeffitsienta otrazheniya [Determination of some parameters of heavily doped semiconductors from the spectral variation of the reflection coefficient], *FTT*. 8 (3) (1966) 753–757.
- [11] A.N. Veis, Vliyanie obmennogo vzaimodejstviya elektronov na parametry zonnogo struktury i primesnykh sostoyanij v selenide svintsya [Influence of exchange interaction of electrons on parameters of band structure and impurity states in lead selenide], *FTP*. 25 (11) (1991) 846–854.
- [12] A.N. Veis, L.N. Luk'yanova, V.A. Kutasov, Energeticheskij spektr tellurida vismута po dannym opticheskogo pogloshcheniya [Bismuth telluride energy spectrum from optical measurements data], *The book of papers of XIII Interstite Seminar "Thermoelectrics and their applications"* (November, 2012) St. Petersburg, 2013. Pp. 150–155.
- [13] A.N. Veis, V.I. Golubeva, Yu.I. Ykhanov, Issledovanie efekta Faradaya v n-PbS [Investigation of Faraday effect in n-PbS], *FTP*. 9(1) (1975) 176–178.
- [14] T.G. Aleseeva, A.N. Veis, E.A. Gurieva, et al., Primesnye sostoyaniya indiya v n-PbS [Indium impurity states in n-PbS], *FTP*. 24(12) (1990) 2155 – 2159.
- [15] Yu.I. Ravich, B.A. Efimova, I.A. Smirnov, Metody issledovaniya poluprovodnikov v primenenii k chal'kogenidam svintsya PbTe , PbSe , PbS [Methods of investigation of semiconductors in application to lead chalcogenides], Nauka, Moscow, 1968.
- [16] V.L. Bonch-Bruevich, Voprosy elektronnoj teorii sil'no legirovannykh poluprovodnikov. [The problems of electron theory of heavy doped semiconductors]. *Results of Science. Solid State Physics*, Institute of Science Information, Moscow, 1965. Pp. 127 – 274.
- [17] I.M. Tsidil'kovskij, Elektrony i dyrki v poluprovodnikakh. Energeticheskij spektr i dinamika [Electrons and holes in semiconductors. Energy spectrum and dynamics], Nauka, Moscow, 1972.



THE AUTHOR

VEIS Alexander N.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University

29 Politekhnikeskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation

alnveis@mail.ru