

# Оценка степени металлического состояния и перспективных свойств кристаллического $PbSb_2Te_4$ , полученного методом Чохральского

УДК 669.4:621.315.592



**С. А. Немов**, профессор Высшей школы физики и технологий материалов<sup>1</sup>, профессор кафедры фотоники<sup>2</sup>, докт. физ.-мат. наук, эл. почта: nemov\_s@mail.ru



**А. В. Поволоцкий**, заместитель директора ресурсного центра<sup>3</sup>, канд. физ.-мат наук, эл. почта: alexey.povolotskiy@spbu.ru



**В. Д. Андреева**, доцент Высшей школы физики и технологий материалов<sup>1</sup>, канд. техн. наук, эл. почта: andreeva\_vd@spbstu.ru



**А. Н. Кущенко**, ассистент кафедры общей и технической физики<sup>4</sup>, канд. техн. наук, эл. почта: Kuschenko\_AN@pers.spmi.ru



**И. Ю. Мухараева**, ассистент кафедры общей и технической физики<sup>4</sup>, канд. физ.-мат. наук, эл. почта: Mukharaeva\_Yu@pers.spmi.ru

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» имени В. И. Ульянова-Ленина, Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

<sup>4</sup> Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II, Санкт-Петербург, Россия

## Введение

Достоинством свинца и сплавов на его основе является достаточно высокая коррозионная стойкость. При содержании в свинце примесей не более 0,1 % металл характеризуется низкими механическими свойствами (прочностью, сопротивлением ползучести, вибростойкостью и др.). Легирование свинца различными химическими элементами (Sb, Sn, Cd, Te, Cu и др.) позволяет заметно улучшать его механические,

Композиции Pb – Sb – Te достаточно активно применяют в цветной металлургии и в современном материаловедении, в том числе в свинцово-сурьмянистых сплавах. Введение в сплавы различных допирующих добавок позволяет достичь необходимых на практике улучшенных механических, теплофизических и других физических свойств. В последние годы усилился интерес к соединению  $PbSb_2Te_4$  – перспективному для использования в качестве термоэлектрического материала, материала для разработки приборов в области спинтроники, а также в качестве топологического изолятора. В настоящее время в литературе недостаточно освещены некоторые вопросы, актуальные для создания материалов на основе  $PbSb_2Te_4$  с заданными свойствами, например обладает ли  $PbSb_2Te_4$  проводимостью, характерной для металлов, и насколько корректно считать это соединение металлом, ориентируясь на его электрофизические свойства.

Приведены и проанализированы полученные данные рентгеноструктурных и физических исследований кристаллов  $PbSb_2Te_4$ , выращенных методом Чохральского. Установленные особенности фазового состава кристаллов объясняют нестыковку результатов исследований электрофизических и оптических свойств. Выполнена оценка оптической ширины запрещенной зоны. Исследуемые кристаллы по своим электрофизическим свойствам занимают промежуточное положение между классическими металлами и полупроводниками. Они характеризуются отличной от нуля электрической проводимостью и концентрацией носителей тока (дырок) при низких ( $T \approx 77$  K) температурах, металлическим характером температурной зависимости проводимости и плохо легируются в узком диапазоне концентраций дырок. Благодаря собственным точечным электрически активным дефектам образцы имеют высокую концентрацию дырок ( $p \approx 3,2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ) по данным из эффекта Холла. При этом соединение характеризуется наличием малой запрещенной зоны (порядка 0,24 эВ), что является характерным признаком полупроводников.

**Ключевые слова:** свинцово-сурьмянистые сплавы, системы Pb – Sb – Te, Pb – Sb – Te – Cu, легирование, наноразмерные включения, структура, свойства, проводимость металла.

DOI: 10.17580/tsm.2023.08.12

электрофизические и теплофизические свойства [1–3]. Введение меди в систему Pb – Sb – Te обеспечивает получение механически прочных защитных оболочек для электрических кабелей [4] и снижение концентрации носителей тока (дырок) в сплаве. Вопрос о типе проводимости в наиболее популярном соединении  $PbSb_2Te_4$ , широко используемом в термоэлектрических устройствах, по-прежнему остается дискуссионным. Также недостаточно информации о том, насколько это соединение можно считать металлическим веществом. Такие сведения имеют большое значение при разработке сплавов термоэлектрических материалов на основе системы Pb – Sb – Te. В имеющейся научной литературе содержится существенно больше информации

о близкой по химической природе системе Ge – Sb – Te [5, 6], а также о теплофизических свойствах, термодинамических функциях свинцово-сурьмянистого сплава  $\text{SSuZ}$  с различными легирующими добавками [7–9].

Соединение  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$  относят к классу тетрадимитоподобных слоистых ромбоэдрических халькогенидов. К этому же классу относят теллуриды висмута и сурьмы. Данные халькогениды к настоящему времени наиболее хорошо изучены и являются основными компонентами материалов, используемых в термоэлектрических приборах, работающих в диапазоне температур 200–600 К. Оптимальная концентрация носителей тока в термоэлектрических приборах близка к  $10^{19} \text{ см}^{-3}$ .

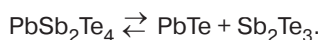
Исследуемые кристаллы  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$  имеют дырочный тип проводимости (по знаку коэффициента термоэлектродвижущей силы, термо-ЭДС) и примерно на порядок большую концентрацию дырок и невысокую термоэлектрическую эффективность. Однако они характеризуются значительной анизотропией термо-ЭДС (около 80 мкВ/К при комнатной температуре) и могут быть использованы в термоэлектрических элементах.

Соединение  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$ , согласно расчетам [10], является перспективным топологическим изолятором наряду с бинарными соединениями  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , которые в настоящее время активно изучают теоретически и экспериментально с целью разработки приборов для спинтроники. В частности, выполненные в работе [11] расчеты показали, что нанесение на поверхность соединения  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$  трех слоев Bi, Te и Sb позволяет получить рабочий элемент для спин-зарядового управления потоком электронов.

Целью данной работы являются детальные исследования структуры и физических свойств кристаллов  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$ .

### Материалы и методика исследования

Используемые в работе кристаллы соединения  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$  выращены методом Чохральского, синтез соединения идет по перитектической реакции



Рентгеноструктурный анализ кристаллов выполнили на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance в геометрии Брэгга – Брентано с  $\text{Cu } K_\alpha$ -излучением ( $\lambda = 0,15418 \text{ нм}$ ) в фильтрованных характеристических лучах меди (длина волны  $0,154178 \text{ нм}$ ). Проанализированы кристаллические образцы состава  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$  и  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4 - \text{Cu}$ , легированного до 0,1 % Cu. При расшифровке рентгенограмм применяли порошковую базу ICDD PDF-2 (Release 2019).

Спектры отражения в видимом и ближнем инфракрасных (ИК) диапазонах измеряли при помощи спектрофотометра Lambda 1050 (Perkin Elmer) в диапазоне 200–2500 нм. Спектры отражения в среднем и дальнем ИК-диапазонах регистрировали на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 8700 (Thermo Fisher Scientific),

оснащенном приставкой диффузионного и зеркального отражения.

Измерение спектров комбинационного рассеяния света при помощи спектрометра T64000 (Horiba) с применением тройного монохроматора позволяет исключить использование интерференционных фильтров подавления рэлеевского рассеяния и, таким образом, расширить диапазон измерения вплоть до  $5 \text{ см}^{-1}$ .

Кинетические коэффициенты измеряли по стандартной методике при помощи зондов и медь-константановых термодпар на постоянном токе.

### Результаты исследования и их обсуждение

#### Рентгеноструктурный анализ

При кристаллизации псевдобинарной системы  $\text{PbTe} - \text{Sb}_2\text{Te}_3$  образуется смешанная метастабильная кристаллическая фаза  $\text{Pb}_2\text{Sb}_6\text{Te}_{11}$ , кристаллическая структура которой отличается от структур  $\text{PbTe}$  и  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ . Неравновесная фазовая диаграмма показана на **рис. 1** [12]. Согласно диаграмме, в системе при затвердевании возможны две инвариантные реакции: перитектическая  $L \rightarrow \text{PbTe} + \text{Te}_2\text{Sb}_6\text{Te}_{11}$  и эвтектидная  $\text{Te}_2\text{Sb}_6\text{Te}_{11} \rightarrow \text{PbTe} + \text{Sb}_2\text{Te}_3$ . Структура  $\text{Te}_2\text{Sb}_6\text{Te}_{11}$  аналогична структуре  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$  (параметры решетки:  $a = 0,4350 \text{ нм}$  и  $c = 4,1712 \text{ нм}$ , PDF 01-076-8778, пространственная группа —  $\bar{R}3m$ ). На фазовых диаграммах фаза  $\text{Te}_2\text{Sb}_6\text{Te}_{11}$  часто не указана [13].

Следует отметить, что рассматриваемые кристаллические соединения  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$  имеют ромбоэдрическую структуру с семью атомами в ромбоэдрической элементарной ячейке. Однако обычно для их описания используют более удобную гексагональную ячейку (параметры решетки:  $a = 0,4350 \text{ нм}$ ,  $c = 4,1712 \text{ нм}$ , PDF 01-076-8778, пространственная группа  $\bar{R}3m$ ) (**рис. 2**), которую можно составить из трех ромбоэдрических, в которую входит 21 атом. Вдоль инверсионно-поворотной оси третьего порядка  $\bar{3}$  (тригональная ось) атомы формируют септеты — периодические структуры из семи атомных слоев (Te – Sb – Te – Pb – Te – Sb – Te). Химическая связь внутри септетов преимущественно ионно-ковалентная. Между собой септеты связаны силами Ван-дер-Ваальса, благодаря чему кристаллы имеют слоистую структуру и легко скалываются в направлении, перпендикулярном тригональной оси.

Рост кристаллической фазы  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$  может сопровождаться формированием в полученных кристаллах второй фазы  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ :



В связи с этим выполнены дополнительные рентгеновские исследования.

На дифрактограммах скола образцов соединений  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$  и  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4 - \text{Cu}$  высокая интенсивность рефлексов плоскостей семейства (003) характеризует наличие преимущественной ориентировки с осью текстуры

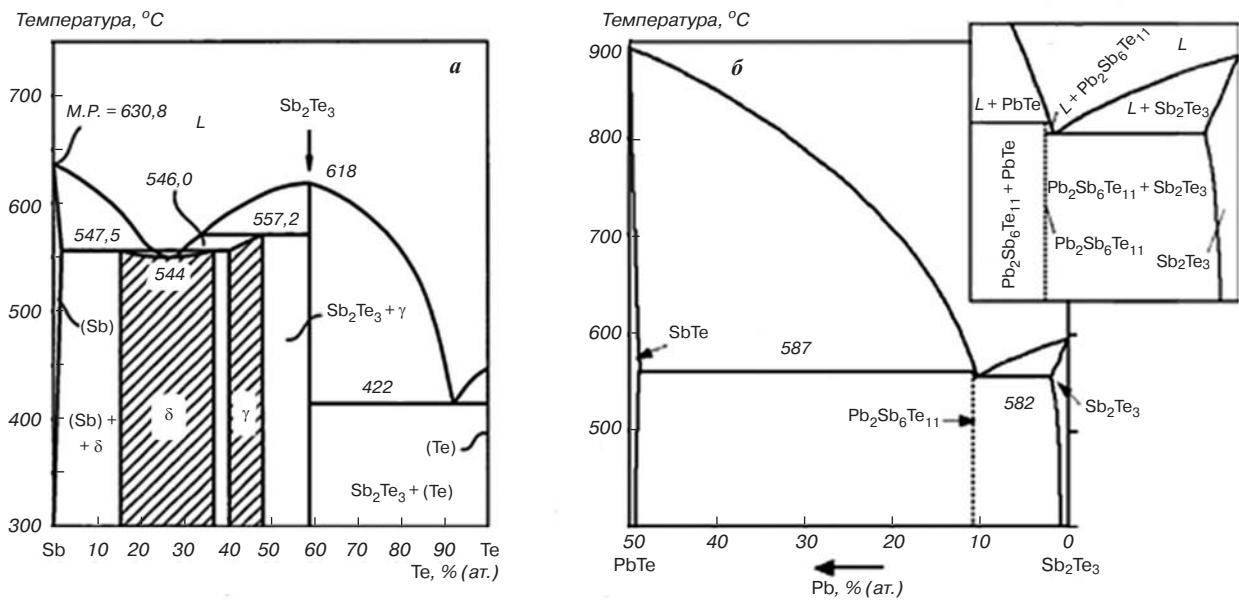


Рис. 1. Фазовые диаграммы систем Sb – Te (а) и PbTe – Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (б) (составлено авторами)

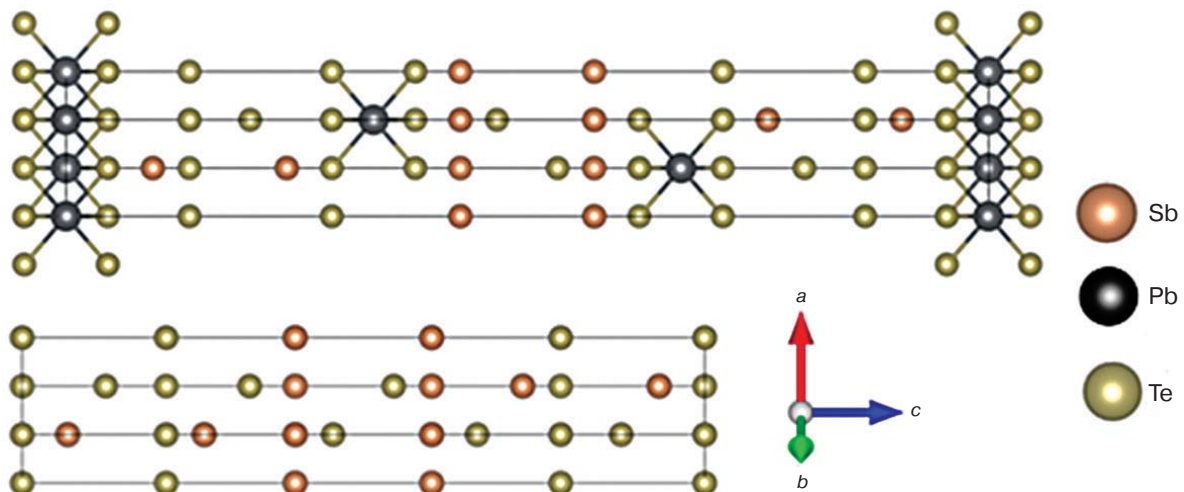


Рис. 2. Структуры PbSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> (а) и Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (б) (составлено авторами)

<001>, что позволяет предположить слоистость сложной структуры тетрадимитоподобных халькогенидов и рассматривать данные слитки как «направленные поликристаллы», обладающие свойствами, близкими к свойствам монокристаллов (рис. 3, а).

Дифракционное гало с максимумом, расположенным между 10 и 20 град., наблюдается на рентгенограммах всех исследованных образцов, может быть связано со стекловидным соединением PbSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>, поскольку его положение соответствует пику 006 соответствующего кристаллического гомолога. Наличие дифракционного гало подтверждает факт присутствия в структурах халькогенидных материалов аморфных пленок, которое может быть связано, по мнению авторов работы [15], с недостаточным временем кристаллизации слитка.

Элементарная ячейка PbSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> имеет структуру из 21 слоя (параметры решетки:  $a = 0,4350$  нм,  $c = 4,1712$  нм, PDF 01-076-8778 — пространственная группа  $R\bar{3}m$  (166)) и состоит из трех семислойных плит

TeSbTePbTeSbTe, уложенных упорядоченно вдоль оси  $c$ . Внутри семислойных пакетов соединение имеет ионно-ковалентный характер, а связи между пакетами достигаются слабыми силами Ван-дер-Ваальса.

Полученная рентгенограмма свидетельствует о двухфазности кристаллического образца, содержащего до 70–80 % (мас.) фазы со структурой PbSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> и около 20 % (мас.) Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (параметры решетки:  $a = 0,4264$  нм,  $c = 3,0458$  нм, PDF 03-065-3678, пространственная группа  $R\bar{3}m$  (166)).

Расчет по Шерреру [16] для пар плоскостей 006 и 0024 PbSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>, 006 и 0015 Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> показал, что размеры области когерентного рассеяния, рассчитанные по величине уширения пиков и которые можно рассматривать как толщину монокристалльных слоев, формирующих двухфазную структуру халькогенидов, составляют до 600–700 нм для PbSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> и 300–400 нм для Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> в образцах без меди, а в слитках с медью 500–600 нм и 150–200 нм соответственно.

Обнаружены содержание до 2–3 % теллурида свинца  $Pb_{0,55}Te_{0,45}$  (PDF 03-065-0134,  $Fm\bar{3}m$  (225),  $a = 0,6412$  нм) и слабые рефлексы фазы со структурой, близкой  $\gamma - Sb_2Te_3$ , имеющей моноклинную  $C2/c$  (15) кристаллическую решетку (PDF 00-064-0945,  $a = 0,971$  нм,  $b = 0,680$  нм,  $c = 1,003$  нм, на рис. 3, а отмечены

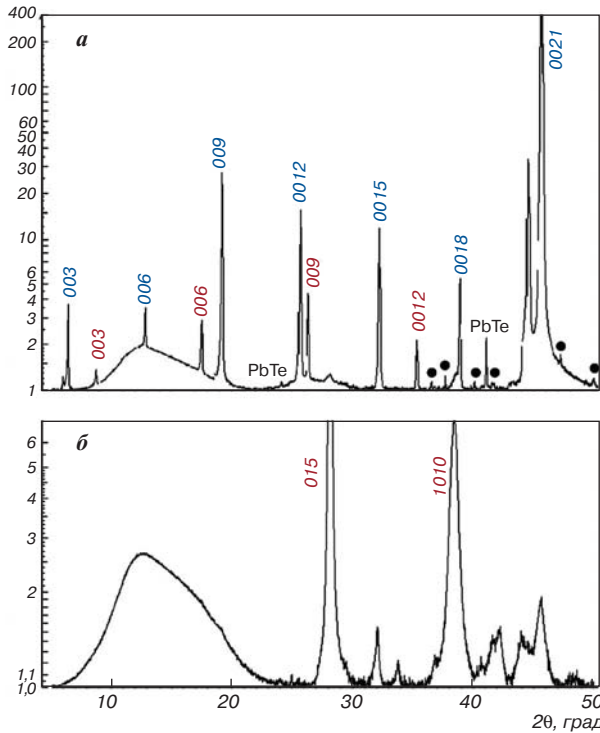


Рис. 3. Рентгенограммы поверхности скола (а) и в плоскости, перпендикулярной направлению роста слитка (в направлении тригональной оси  $C_3$ ) (б); рефлексы красного цвета —  $Sb_2Te_3$ , синего цвета —  $PbSb_2Te_4$

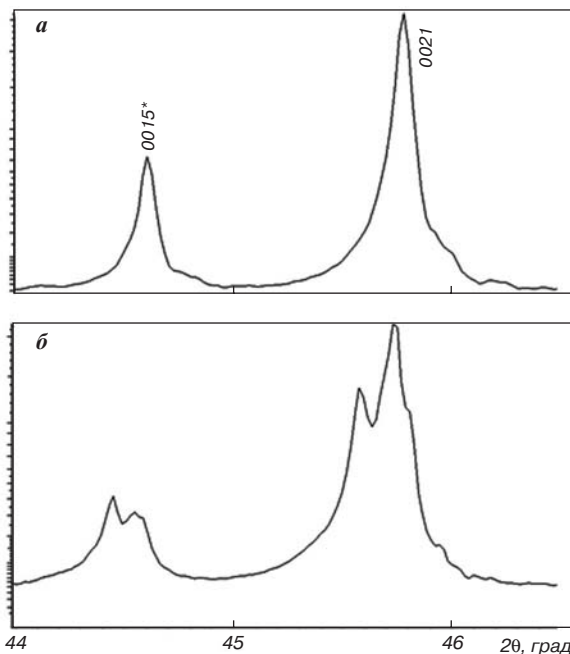


Рис. 4. Вид профилей полос рентгенограмм 0015  $Sb_2Te_3$  и 0021  $PbSb_2Te_4$  поверхности скола после разделения дублета в образцах без меди (а) и с медью (б)

точкой). Для количественного анализа рентгеновских картин, уточнения параметров решеток фаз, а также определения размеров кристаллитов и величины их микроискажений  $\varepsilon = \Delta d/d$  (по уширению пиков) использовали программное обеспечение DiffracPlus Toras фирмы Bruker AXS на основе структурных моделей из базы данных ICSD. Программа предназначена для уточнения структур многофазных образцов по экспериментальным порошковым дифрактометрическим данным и позволяет оценить массовые доли кристаллических фаз методом Ритвельда [17].

При детальном рассмотрении дифракционных пиков после удаления при помощи программы DiffracEva (Bruker AXD) дублетной  $K\alpha_2$  составляющей профилей, в образцах с медью обнаружено заметное расщепление пиков основных фаз (рис. 4). Это указывает на значительную химическую микронеоднородность, приводящую к расслоению твердого раствора и к расщеплению дифракционных отражений, отвечающих твердым растворам различного состава. Это может быть связано с дендритным типом кристаллизации [18].

Кристаллы растут со значительным отклонением от стехиометрического состава. Вероятно, значительный вклад вносят и атомы меди, имеющие малые размеры и создающие твердые растворы внедрения и, возможно, понижающие температуру кристаллизации. Параметры решетки  $c$  (при практически неизменных значениях параметра  $a$ ) изменяются от 4,1454 до 4,1894 нм у  $PbSb_2Te_4$  и от 3,0688 до 3,0392 и до 3,0688 нм для  $Sb_2Te_3$  [19].

Очевидно, в процессе кристаллизации слитка образуются сначала дендриты наиболее тугоплавкого соединения теллурида свинца, затем на их «ветвях» формируются пластинки халькогенидов, ориентированные параллельно плоскости 111 кубического  $PbTe$ . Медь, введенная в состав шихты, дает более легкоплавкие по сравнению с халькогенидами фазы, которые, как и дисперсные (размером не более 20–30 нм) частицы  $\gamma - Sb_2Te_3$ , размещаются между септетами основных фаз. При этом возникают значительные локальные микроискажения решетки (до деформации  $\varepsilon = 4 \cdot 10^{-3}$ ), которые вызывают чрезмерно сильное уширение, вплоть до полного исчезновения отдельных пиков  $PbSb_2Te_4$  на рентгенограмме образцов с медью, снятого с плоскости, перпендикулярной направлению роста слитка (см. рис. 3, б).

Средний размер фаз  $\bar{D}$  и микродеформации определены по формулам Шеррера

$$\bar{D} = \frac{0,94\lambda}{\beta \cdot \cos\Theta}, \quad \bar{\varepsilon} = \frac{\beta}{4 \cdot \text{tg}\Theta},$$

где  $\lambda$  — длина волны рентгеновского  $Cu K\alpha$ -излучения;  $\beta$  — уширение пиков соответствующих фаз;  $\Theta$  — угол дифракции [16].

### Физические свойства и зонная структура

Выполненные ранее [20] измерения основных кинетических коэффициентов: электропроводности  $\sigma$ , Зеебека (термо-ЭДС)  $S$ , Холла  $R$ , и Нернста-Эттинггаузена  $Q$  на кристаллах  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$  в диапазоне температур 77–450 К показали, что все исследуемые кристаллические образцы характеризуются четко выраженной слоистой структурой и имеют ромбоэдрическую симметрию, а кинетические коэффициенты являются тензорными величинами. Обе компоненты тензора термо-ЭДС положительны, поэтому основными носителями тока являются дырки. Их концентрацию  $p$  оценивали из данных по коэффициенту Холла из большей компоненты, как это принято для соединений  $A_2^V B_3^VI$ , по формуле

$$p \approx (e \cdot R)^{-1},$$

где  $e$  — заряд электрона. При температуре жидкого азота  $T = 77$  К концентрация дырок  $p \approx 3,2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ , что согласуется с данными в работе [21]. Легирование кристаллов медью позволило уменьшить концентрацию дырок примерно в 2 раза до величины  $p \approx 1,6 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ .

Сведения о зонной структуре соединения  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$  получены из данных по явлениям переноса. Из совокупности четырех кинетических коэффициентов ( $R$ ,  $\sigma$ ,  $S$ ,  $Q$ ) сделаны оценки эффективности массы плотности состояний  $m^*$  и уровня Ферми  $\varepsilon_F$  при низкой температуре ( $T \approx 100$  К) по формулам:

$$m^* = \left(\frac{3}{\pi}\right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{T} p^{2/3} \frac{e}{k_0} \left(S - \frac{Q}{R\sigma}\right),$$

$$\varepsilon_F = \left(\frac{3p}{8\pi}\right)^{2/3} \cdot \frac{\hbar^2}{2m^*},$$

где  $p$  — концентрация дырок,  $\hbar = h/2\pi$  — постоянная Планка;  $k_0$  — постоянная Больцмана,  $e$  — модуль заряда электрона. Отметим, что данные формулы справедливы для квадратичного закона дисперсии в случае квантовой статистики.

Установили, что при комнатной температуре эффективная масса  $m^* \approx 0,5 \cdot m_0$  ( $m_0$  — масса свободного электрона) и  $\varepsilon_F \approx 0,15$  эВ. При этом обе компоненты электропроводности (в плоскости скола и вдоль тригональной оси  $\bar{3}$ ) с ростом температуры монотонно уменьшаются, т. е. имеют характерный для металлов вид.

Существенной особенностью данных по явлениям переноса является наблюдаемое с ростом температуры увеличение коэффициентов Холла, что свидетельствует о сложном строении валентной зоны и участии в явлениях переноса дырок с разной эффективной массой. В двухзонной модели традиционно считается, что рост коэффициентов Холла связан с перекачкой дырок из основного экстремума в дополнительный, расположенный вблизи уровня Ферми.

Следует отметить, что кинетические коэффициенты являются интегральными величинами, и поэтому мало-

чувствительны к особенностям структуры кристаллов. Кроме того, симметрия кристаллитов доминирующей второй фазы теллурида сурьмы совпадает с симметрией кристаллов  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$ . Более чувствительны к особенностям кристаллической структуры оптические исследования. Выполненные авторами дополнительные исследования спектров отражения кристаллов  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$  согласуются с данными работ [22, 23], и поэтому не приведены. Следует отметить, что данные авторов подтверждают наличие особенностей спектров отражения в области плазмонных колебаний и сложную структуру минимума отражения в области частот около  $1000 \text{ см}^{-1}$ . Наблюдаемый двойной минимум и точка перегиба в спектре отражения не находят объяснения в рамках модифицированной модели Друде – Лоренца [24] и традиционных представлений о колебаниях газа свободных носителей в твердом теле (проводниках), справедливых для однородных монокристаллов.

Тем не менее расчеты качественно описывают экспериментальные спектры отражения. Отсутствие количественного согласия расчетных и экспериментальных данных, по мнению авторов, связано с наличием в исследованных кристаллах двух доминирующих фаз  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$  и  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , каждая из которых вносит свой вклад в спектр отражения.

Исследование спектров спектроскопии комбинационного рассеяния (КРС) показало наличие полос, обусловленных колебательными модами обеих фаз —  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$  и  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ . Таким образом, КРС подтверждает двухфазность исследованных кристаллов.

С использованием соотношений Крамерса – Кронига из спектров отражения исследованных кристаллов  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$  в области частот больших, чем плазмонные, рассчитан спектр поглощения, который имеет пороговый характер (**рис. 5**), что свидетельствует о наличии запрещенной зоны небольшой величины в исследованных кристаллах и согласуется с данными работы [25]. По отсечке зависимости на оси абсцисс в координатах  $\alpha^2 - \hbar\omega$  находим  $\Delta E_{\text{акт}} \approx 0,24$  эВ — пороговая энергия оптических переходов, идущих с уровня Ферми  $\approx 0,15$  эВ. Отметим, что в случае квантовой статистики

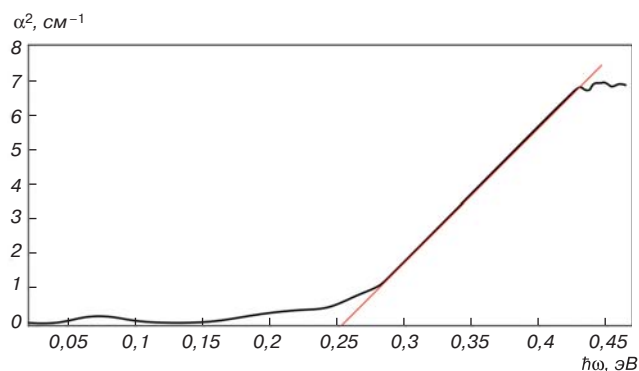


Рис. 5. Спектры поглощения нелегированного кристалла  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$

в кристаллах  $p$ -типа оптические переходы идут с уровня Ферми в валентной зоне в зону проводимости, так что ширина запрещенной зоны невелика — порядка  $\sim 90$  мэВ в  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$ . Таким образом, соединение  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$  является полупроводником с малой (узкой) запрещенной зоной, что согласуется с расчетами [11] и подтверждает тот факт, что  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$  является топологическим изолятором.

Выполненные исследования являются продолжением работ [26–28], в том числе по разработке наноконструкций на основе свинца [29, 30]. Приведенные результаты дополняют работы по созданию новых металлических [31–33], полупроводниковых [34] и композитных [35–37] материалов, необходимых для устойчивого развития минерально-сырьевого комплекса страны [38, 39].

### Заключение

Методом Чохральского из шихты  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$  выращены слоистые кристаллы сложного фазового состава с двумя доминирующими фазами:  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$  (70 % (мас.)) и  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  (30 % (мас.)).

В результате уточнения структуры можно сделать вывод, что особенности спектров отражения кристаллических образцов в области плазмонного поглощения объясняются двухфазной структурой кристаллов, так как обе фазы выходят на поверхность плоскостей спайности.

Тонкая структура спектров отражения в области плазмонных колебаний свободных носителей заряда (дырок) и нестыковка оценок параметров дырок с результатами измерения электрофизических свойств в рамках модели Друде – Лоренца обусловлены наличием двух фаз в исследуемых образцах.

Исследованные кристаллы  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$  по электрофизическим свойствам находятся между полупроводниками и металлами.

По спектрам поглощения определена оптическая ширина запрещенной зоны, которая составляет порядка 0,24 эВ.

Согласно спектру поглощения, он имеет пороговый характер ( $\hbar\omega_{\text{порог}} = 0,24$  эВ), который свидетельствует о наличии узкой запрещенной зоны  $E_g$ .

Значение  $\hbar\omega = 0,24$  эВ ( $\omega$  — циклическая частота) показывает, что с учетом энергии Ферми  $E_F$  в случае непрямого оптического перехода соответствует  $E_g = 90$  мэВ, а в случае прямого перехода еще меньше на величину химического потенциала электронов. Этот результат согласуется с теоретическими оценками работы [11] и подтверждает, что соединение  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$  может быть топологическим изолятором.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

См. англ. блок

ЦМ

*Tsvetnye Metally. 2023. No. 8. pp. 73–79*  
DOI: 10.17580/tsm.2023.08.12

#### ANALYZING THE DEGREE OF METALLIC STATE AND INNOVATIVE PROPERTIES OF CRYSTALLINE $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$ OBTAINED BY CZOCHRALSKI METHOD

##### Information about authors

S. A. Nemov, Professor at the Higher School of Physics and Materials Engineering<sup>1</sup>, Professor at the Department of Photonics<sup>2</sup>, Doctor of Physics & Mathematics Science, e-mail: nemov\_s@mail.ru

A. V. Povolotskiy, Deputy Director of the Resource Centre<sup>3</sup>, Candidate of Physics & Mathematics Science, e-mail: alexey.povolotskiy@spbu.ru

V. D. Andreeva, Associate Professor at the Higher School of Physics and Materials Engineering<sup>1</sup>, Candidate of Technical Science, e-mail: andreeva\_vd@spbstu.ru

A. N. Kushchenko, Assistant Lecturer at the Department of General and Technical Physics<sup>4</sup>, Candidate of Technical Science, e-mail: Kuschenko\_AN@pers.spmi.ru

I. Yu. Mukharaeva, Assistant Lecturer at the Department of General and Technical Physics<sup>4</sup>, Candidate of Physics & Mathematics Science, e-mail: Mukharaeva\_IYu@pers.spmi.ru

<sup>1</sup>Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, Saint Petersburg, Russia.

<sup>2</sup>Saint Petersburg Electrotechnical University LETI, Saint Petersburg, Russia.

<sup>3</sup>Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia.

<sup>4</sup>Empress Catherine II Saint Petersburg Mining University, Saint Petersburg, Russia.

##### Abstract

Pb – Sb – Te compositions are widely used in non-ferrous metallurgy and in today's materials science. They are also used in lead-antimony alloys. By introducing different doping agents into alloys, one can achieve enhanced mechanical, thermophysical and other physical properties, necessary in practical application. Recent years have seen a risen interest to the  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$

compound, which can potentially be used as a thermoelectric material, for designing spintronics instruments and as a topological insulator. The available literature is lacking information on certain aspects that have to do with the design of  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$ -base materials with pre-defined properties. For example, it is not clear if  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$  has conductivity that is typical of metals and how justified it would be to consider that compound a metal by pointing at its electrophysical properties.

This paper describes and analyzes the results of X-ray structural and physical studies of  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$  crystals grown based on Czochralski method. The peculiar phase composition of these crystals accounts for the inconsistent results of studies that looked at their electrophysical and optical properties. The optical band gap was estimated. Based on their electrophysical properties, the studied crystals are something between classical metals and semiconductors. They are characterized with a nonzero electrical conductivity and a concentration of current carriers (holes) at low ( $T \approx 77$  K) temperatures. Their temperature dependence of conductivity is of metal nature and they are poorly alloyable in the narrow range of hole concentrations. Thanks to their own point electrically active defects, the samples have a high hole concentration ( $p \approx 3.2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) from the Hall effect data. At the same time, this compound has a small band gap (around 0.24 eV), which is typical of semiconductors.

**Key words:** lead-antimony alloys, Pb – Sb – Te, Pb – Sb – Te – Cu systems, alloying, nanoinclusions, structure, properties, metal conductivity.

##### References

1. Dunaev Yu. D. Insoluble anodes made of lead alloys. Alma-Ata : Nauka Kazakhskoy SSR, 1978. 316 p.
2. Mineev G. G., Mineeva T. S., Zhuchkov I. A., Zelinskaya E. V. Theory of metallurgical processes. Irkutsk : Izdatelstvo IrGTU, 2010. 524 p.
3. Mulloeva N. M., Ganeev I. N. Alloys of lead with alkaline earth metals. Dushanbe : Andaleb-R, 2015. 168 p.
4. Khudayberdizoda S. U. Effect of copper and tellurium additions on the physical and chemical properties of lead and lead-antimony alloy SSu3: Extended abstract of PhD dissertation. Dushanbe : Institut khimii im. V. I. Nikitina NAN Tadjikistana, 2022. 28 p.

5. Nurmamat M., Okamoto K., Siyuan Zhu et al. Topologically nontrivial phase-change compound  $\text{GeSb}_2\text{Te}_4$ . *ACS Nano*. 2020. Vol. 14, Iss. 7. pp. 9059–9065.
6. Wang J.-J., Zhang H.-M., Wang X.-D. et al. In-plane twinning defects in hexagonal  $\text{GeSb}_2\text{Te}_4$ . *Advanced Materials Technology*. 2022. Vol. 7. 2200214.
7. Ganiev I. N., Aminbekova M. S., Navruzov Kh. P., Eshov B. B., Mulloeva M. M. Effect of zinc additions on the temperature dependence of thermal capacity and on the changing thermodynamic functions of the lead-antimony alloy  $\text{SSu}_3$ . *Bulletin of the Siberian State Industrial University*. 2023. Vol. 43, No. 1. pp. 50–58.
8. Niezov O. Kh., Ganiev I. N., Safarov A. G., Mulloeva N. M., Yakubov U. Sh. Temperature dependence of thermal capacity and the changing thermodynamic functions of the lead alloy  $\text{SSu}_3$  with calcium. *Bulletin of the South Ural State University. Series Metallurgy*. 2019. Vol. 19, No. 3. pp. 33–43.
9. Ganiev I. N., Niezov O. Kh., Safarov A. G., Mulloeva N. M. Effect of strontium on the thermal capacity and the changing thermodynamic functions of the lead alloy  $\text{SSu}_3$ . *Bulletin of the Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University)*. 2018. No. 47 (73). pp. 36–42.
10. Rusina G. G., Borisova S. D., Chulkov E. V. The atomic structure and phonons of an ultrathin Pb film at the surface of Al (100). *JETP Letters*. 2014. Vol. 100, No. 4. pp. 261–266.
11. Silkin I. V. et al. Three- and two-dimensional topological insulators in  $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ,  $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{Te}_5$ , and  $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{Se}_5$  layered compounds. *JETP Letters*. 2011. Vol. 94, Iss. 3. pp. 217–221.
12. Ikeda T. et al. Solidification processing of alloys in the pseudo-binary  $\text{PbTe} - \text{Sb}_2\text{Te}_3$  system. *Acta Materialia*. 2007. Vol. 55, Iss. 4. pp. 1227–1239.
13. Shelimova L. E. et al. Synthesis and structure of layered compounds in the  $\text{PbTe} - \text{Bi}_2\text{Te}_3$  and  $\text{PbTe} - \text{Sb}_2\text{Te}_3$  systems. *Inorganic Materials*. 2004. Vol. 40, Iss. 12. pp. 1264–1270.
14. Ikeda T. et al. A combinatorial approach to microstructure and thermopower of bulk thermoelectric materials: the pseudo-ternary  $\text{PbTe} - \text{Ag}_2\text{Te} - \text{Sb}_2\text{Te}_3$  system. *Journal of Materials Chemistry*. 2012. Vol. 22, Iss. 46. 24335.
15. Papikyan A. et al. Thermoelectric and memristor features of the  $\text{Sb}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$  and  $\text{Ag}/\text{Sb}_2\text{Te}_3/\text{Ag}$  structures. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov*. 2022. Vol. 56, Iss. 3. pp. 370–375.
16. Usmanskiy Ya. S. et al. Crystallography, roentgenography and electron microscopy. Moscow : Metallurgiya, 1982. 632 p.
17. DIFFRACplus TOPAS, Technical Reference. DOC-M88-EXX066, V4.2-01.2009. Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Germany.
18. Bublik V. T. et al. Analysis of anisotropy of properties on the basis of studies of texture of coarse-grained ingots of thermoelectric materials. *Inorganic Materials*. 2011. Vol. 47, No. 14. pp. 1563–1568.
19. Domashevskaya E. P., Bashkov I. V. et al. Obtaining and determining the composition and thermoelectric properties of ternary solid solutions of  $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}$ . *Condensed Matter and Interphases*. 2014. Vol. 16, No. 4. pp. 406–417.
20. Nemov S. A. et al. The valence zone structure in  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$  and anisotropy of hole relaxation time. *Physics of Complex Systems*. 2021. Vol. 2, Iss. 4. pp. 165–171.
21. Evang V. et al. Thermally controlled charge-carrier transitions in disordered  $\text{PbSbTe}$  chalcogenides. *Advanced Materials*. 2022. Vol. 34, Iss. 3. 2106868.
22. New Materials. Preparation, properties and applications in the aspect of nanotechnology. New York : Nova Science Publishers, Inc., 2020. 249 p.
23. Applied Aspects of Nano-Physics and Nano-Engineering. New York : Nova Science Publishers, Inc., 2019. 308 p.
24. Klimov V. V. Nanoplasmonics. Moscow : FIZMATLIT, 2010. 480 p.
25. Wang L.-L. Highly tunable band inversion in  $\text{AB}_2\text{X}_4$  ( $A = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ ;  $B = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$ ;  $X = \text{Se}, \text{Te}$ ) compounds. *Physical Review Materials*. 2022. Vol. 6, Iss. 9. 094201.
26. Brichkin V. N., Vorobiev A. G., Bazhin V. Y. Mining Institute's metallurgists: a tradition serving the country, science and production industry. *Tsvetnyye Metallurgiya*. 2020. No. 10. pp. 4–13.
27. Popova A. N., Klimenkov B. D., Grabovskiy A. Yu. Mining University's plasma nanotechnology and energy school. *Izvestiya VUZ. Applied Nonlinear Dynamics*. 2021. Vol. 29, No. 2. pp. 317–336.
28. Syrkov A. G., Yachmenova L. A. Features of obtaining metallurgical products in the solid-state hydride synthesis conditions. *Journal of Mining Institute*. 2022. Vol. 256. pp. 651–662.
29. Tomaev V. V., Syrkov A. G., Sychoy M. M. et al. Development of scientific fundamentals for the conversion of a virtual binary lead selenide ferroelectric into a real ferroelectric of lead selenite for physico-chemical sensors. *Materials Science Forum*. 2021. Vol. 1040. pp. 75–86.
30. Tomaev V. V. Control over the properties of composite nanomaterials made with chalcogenides, oxides and halogenides of lead, tin and silver. *Proceedings of the Nanophysics & Nanomaterials International Conference*. Saint Petersburg : Sankt-Peterburgskiy gorniy universitet, 2022. pp. 293–298.
31. Lutskiy D. S., Ignatovich A. S. Understanding the hydrometallurgical recovery of copper and rhenium when processing off-grade copper concentrates. *Journal of Mining Institute*. 2021. Vol. 251. P. 723–729. DOI: 10.31897/PMI.2021.5.11.
32. Baake E., Shpenst V. A. Recent scientific research on electrothermal metallurgical processes. *Journal of Mining Institute*. 2019. Vol. 240. pp. 660–668.
33. Cheremisina E., Cheremisina O., Ponomareva M., Bolotov V., Fedorov A. Kinetic features of the hydrogen sulfide sorption on the ferro-manganese material. *Metals*. 2021. Vol. 11. P. 90. DOI: 10.3390/met11010090.
34. Smerdov R. S., Mustafaev A. S., Spivak Yu. M. et al. Porous silicon-based nanostructures for solar concentrator systems. Applied Aspects of Nano-Physics and Nano-Engineering. New York : Nova Science Publishers, Inc., 2019. pp. 83–86.
35. Litvinova T. E., Kashurin R., Lutskiy D. Complex formation of rare-earth elements in carbonate-alkaline media. *Materials*. 2023. Vol. 16. P. 3140. DOI: 10.3390/ma16083140.
36. Bazhin V. Y., Aryshenskii E., Hirsch J., Kawalla R. et al. Impact of Zener-Hollomon parameter on substructure and texture evolution during thermomechanical treatment of iron-containing wrought aluminium alloys. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2019. Vol. 29, Iss. 5. P. 893–906. DOI: 10.1016/S1003-6326(19)64999-X.
37. Smerdov R. S., Mustafaev A. S., Spivak Yu. M. et al. Composite nanostructured materials for plasma energetic systems. Applied Aspects of Nano-Physics and Nano-Engineering. New York : Nova Science Publishers, 2019. pp. 229–236.
38. Litvinenko V. S., Tsvetkov P. S., Dvoynikov M. V., Buslaev G. V. Barriers to implementation of hydrogen initiatives in the context of global energy sustainable development. *Journal of Mining Institute*. 2020. Vol. 244. pp. 428–438.
39. Kanyukov R. R., Zapevalov D. N., Vagapov R. K. Analysis of the application and impact of carbon dioxide media on the corrosion state of oil and gas facilities. *Journal of Mining Institute*. 2021. Vol. 250. pp. 578–586.