

## KARAKTERIZACIJA $PtSb_2$ KORIŠĆENJEM FOTOAKUSTIČNE METODE I DALEKE INFRACRVENE SPEKTROSKOPLJE

Panićelija M. Nikolić<sup>1</sup>, Dragan M. Todorović<sup>1</sup>, Stevan S. Vujačević<sup>1</sup>, Aleksandar I. Bojičić<sup>1</sup>, D. I. Siapkas<sup>2</sup>, T. T. Zorba<sup>2</sup>, Stevan Đurić<sup>1</sup>, Katarina T. Radulović<sup>1</sup>, Dragan Urošević<sup>1</sup>, Vladimir Blagojević<sup>1</sup>.

1. Zdručena laboratorija za savremene materijale SANU, P.F. 745, 11000 Beograd.
2. Elektrotehnički Fakultet Univerziteta u Beogradu, P.F. 366, 11000 Beograd
3. Aristotle University of Thessaloniki, Department of Physics, Solid State Section, Greece
4. Matematički Institut SANU, 11000 Beograd

Sadržaj - Monokristalni  $PtSb_2$  sintetisan je Bridžmanovom metodom. Toplotni i elektronski transportni parametri određeni su fotoakustičnom metodom sa transmissionom konfiguracijom. Snimanjem i analizom načina promene koeficijenta refleksije  $PtSb_2$  u dalekoj infracrvenoj oblasti određena je vrednost za efektivnu masu slobodnih nosilaca.

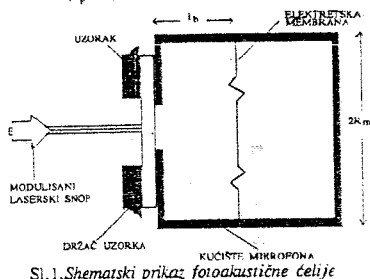
### 1. UVOD

Platina antimonid ima kristalnu rešetku tipa NaCl, u kojoj su Cl<sup>-</sup> joni zamenjeni Sb<sub>2</sub> anjonskim parovima, u pravcu (111). Parametar rešetke iznosi  $a_0 = 0.644$  nm [1]. Električnim merenjima je prvi put određena vrednost energetskog procepa,  $E_g = 0.07$  eV [2], što je kasnije i potvrđeno proračunom energetskih zona  $PtSb_2$  [3], gde se vidi da širina zabranjene zone mora biti veoma uska. Eksperimentalno su dobijeni i potvrđeni pokretljivost šupljina i elektrona na sobnoj temperaturi,  $\mu_p = 0.05$  m<sup>2</sup>/Vs i  $\mu_e = 0.025$  m<sup>2</sup>/Vs, kao i toplotna provodnost na 300 K i 77K, 39 W/mK i 113 W/mK, respektivno [4]. U ovom radu su po prvi put određeni toplotni i elektronski transportni parametri  $PtSb_2$ , korišćenjem fotoakustične (FA) metode. Pored toga, određena je efektivna masa slobodnih nosilaca (šupljina) na sobnoj temperaturi, na bazi merenja promene koeficijenta refleksije  $PtSb_2$  u dalekoj infracrvenoj oblasti.

### 2. EKSPERIMENTALNI REZULTATI

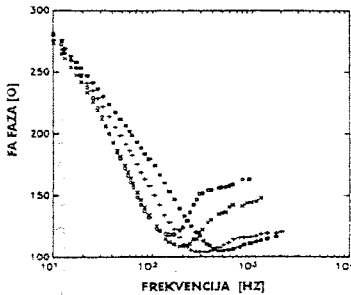
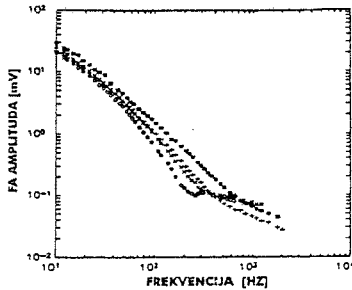
Monokristalni  $PtSb_2$  dobijen je Bridžmanovom metodom na temperaturi od oko 1260°C, sa gradijentom temperature od 2°C/mm u zoni zagrevanja i 5°C/mm u zoni hlađenja. Rendgenostrukturmom analizom potvrđena je struktura  $PtSb_2$ . Merenjem specifične električne

otpornosti, pokretljivosti i koncentracije nosilaca dobijene su sledeće vrednosti:  $\rho = 1.6 \cdot 10^{-4}$  Ωcm,  $p \approx 10^{20}$  cm<sup>-3</sup>,  $\mu_p \approx 390$  cm<sup>2</sup>/Vs.



Sl.1. Shematski prikaz fotoakustične ćelije

Fotoakustični amplitudski i fazni spektri su snimani u specijalno konstruisanoj ćeliji, sa kojom se postiže optimalan odnos signal-šum (Sl.1). Snimanje je vršeno u opsegu frekvencija od 10-6000 Hz, za nekoliko različitih debljina merenog uzorka. Sam uzorak je stavljen direktno na kućište mikrofona, koji služi kao detektor FA signala. Kroz optički prozor od kvarcnog stakla, uzorak se osvetljava modulisanim laserskim snopom crvenog HeNe lasera snage 25 mW. Deo upadne svetlosti se apsorbira i pretvara u toplotnu energiju, koja se u vidu toplotnog talasa prostire kroz uzorak [5,6,7]. Na drugoj površini uzorka, koja je u dodiru sa kućištem mikrofona, usled difuzije toplotnih talasa, dolazi do temperaturske varijacije u tankom sloju vazduha neposredno uz površinu uzorka. Ovaj vazdušni sloj, debljine  $2\pi\mu_a$ , ponaša se kao toplotni klip, koji svojim kretanjem generiše akustički talas. Usled toga elektretski mikrofonski detektuje signal nastao kao posledica toplotne difuzije, a koji se može opisati



Sl.2. FA amplitudski i fazni spektar za četiri debljine uzorka: (o)635, (x)540, (+)470 i (\*)353  $\mu\text{m}$

sljedećim izrazom:

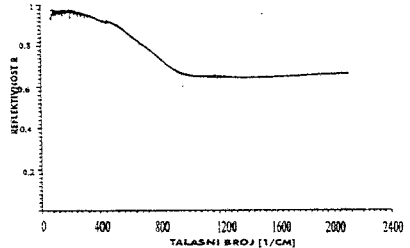
$$S_{ed}(l_g, \omega) = \gamma \frac{P_0 \mu_g}{\sqrt{2} T_0 l_b} \Phi(l_g, \omega) \quad (1)$$

gde je  $P_0$  - pritisak spoljašnje sredine,  $T_0$  - temperatura spoljašnje sredine,  $\mu_g$  - toplotna difuziona dužina u gasu,  $l_b$  - debljina gasnog sloja između mikrofonske membrane i uzorka. Ovo je tzv. temodifuziona komponenta FA signala. Sama temperaturska raspodela  $\Phi$  zavisi od pojedinih mehanizama generacije toplotnih talasa:

$$\Phi(l_g, \omega) = \Phi^T(l_g, \omega) + \Phi^{BR}(l_g, \omega) + \Phi^{SR}(l_g, \omega) \quad (2)$$

gde je  $\Phi^T$  komponenta koja zavisi od termalizacije "vrućih elektrona" čija je energija iznad srednje energije elektronskog gasa,  $\Phi^{BR}$  je komponenta koja potiče od rekombinacije elektrona u unutrašnjosti uzorka i  $\Phi^{SR}$  komponenta koja potiče od rekombinacije na površinskim stanjima. Na Slici 2 dati su dijagrami amplitude i faze FA signala u zavisnosti od učestnosti modulacije, za četiri različite debljine uzorka između 1000  $\mu\text{m}$  i 353  $\mu\text{m}$ . Smanjivanje debljine uzorka je vršeno abrazivnom hartijom P500.

Način promene koeficijenta refleksije  $\text{PtSb}_2$ , u infracrvenoj oblasti izmeren je pomoću Bruker 113V Furijeovog spektrometra. Na Slici 3 prikazan je ovaj dijagram u funkciji talasnog broja. Pojava plazme se uočava na oko 900  $\text{cm}^{-1}$ .



Sl.3. Dijagram reflektivnosti snimljen u infracrvenom delu spektra: eksperimentalni (deblja linija) i teorijski (tanki linija)

Ovi eksperimentalni rezultati su numerički analizirani postupkom usaglašavanja (fitovanja) parametara jedne teorijske krive sa eksperimentalnim dijagramom. Tom prilikom je korišćen klasični izraz za vrednost kompleksne dielektrične permitivnosti:

$$\epsilon = \epsilon_\infty \left[ 1 - \frac{N e^2}{\epsilon_0 \epsilon_\infty m_{eff}} \cdot \frac{1}{\omega(\omega + j\gamma_0)} \right] \quad (3)$$

gde je  $\epsilon_{\infty}$  vrednost dielektrične permitivnosti na učestanostima znatno višim od mernog opsega;  $N$  je koncentracija većinskih slobodnih nosilaca;  $m_{eff}$  je efektivna masa većinskih nosilaca;  $\gamma_0$  je faktor prigušenja plazme, dok je plazma učestanost data relacijom:

$$\omega_p = \left( \frac{N e^2}{\epsilon_0 \epsilon_{\infty} m_{eff}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

### 3. DISKUSIJA

Pri numeričkom fitovanju eksperimentalnih rezultata, sa teorijski sračunatim FA signalom, korišćena je jednostavna normalizacija prema debljinama uzorka, u cilju eliminacije nelinearne karakteristike mernog sistema u oblastima vrlo niskih i vrlo visokih učestanosti modulacije (ispod 100 Hz i iznad 2000 Hz). Odnos dva FA signala od istog uzorka ali različite debljine iznosi:

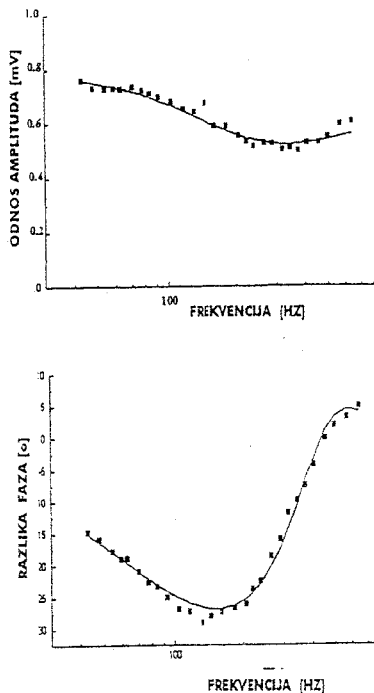
$$\frac{S_1(\omega)}{S_2(\omega)} = A_n e^{j\Delta\varphi} \quad (5)$$

gde je  $A_n$  -odnos amplituda a  $\Delta\varphi$  -fazna razlika.  $A_n$  i  $\Delta\varphi$  su dati u funkciji parametara  $\tau$ ,  $\alpha$  i  $D_i$  [7], koji su određeni numeričkim usaglašavanjem parametara.

Na ovaj način, uklonjene su sistematske greške koje unosi merni sistem. Program za automatsko fitovanje sa ovakvom vrstom normalizacije realizovan je u programskom jeziku Fortran.

U Tabeli 1 su date vrednosti parametara za 5 normalizovanih FA spektara, dobijene fitovanjem eksperimentalnih i teorijski sračunatih FA signala. Na Slici 4, prikazana je usaglašenost krivih za odnos debljina 471/353  $\mu\text{m}$ , gde parametri materijala imaju vrednosti date u Tabeli 1.

Posupkom usaglašavanja parametara rezultata refleksivnosti u infracrvenoj oblasti, izračunate su sledeće vrednosti:  $\omega_p = 859.3 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\gamma_0 = 627.2$  i  $\epsilon_{\infty} = 102.4$ . Polazeći od vrednosti učestanosti plazme,  $\omega_p$ , izračunata je vrednost efektivne mase većinskih nosilaca  $m_{eff} \sim 0.12 m_0$ . Koristeći vrednost faktora prigušenja,  $\gamma_0 = 1/\omega_p \tau$ , izračunata je i vrednost vremena relaksacije slobodnih nosilaca  $\tau_s$ , kao i njihova optička pokretljivost:  $\tau_s = 0.98 \cdot 10^{-17} \text{ s}$ ,  $\mu_p = e\tau/m_{eff} = 1450 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Ova vrednost je tri puta veća od Hoirove pokretljivosti



Sl.4. Amplitudski i fazni FA dijagrami: (\*) eksperiment. i (-) teoretski dobijen procedurom usaglašavanja parametara za odnos debljina 471/353  $\mu\text{m}$ .

šupljina koja je merena na sobnoj temperaturi. Dobijeni rezultati se mogu uporediti samo sa transportnim osobinama  $\text{PtSb}_2$  iz [2]. Sa dijagrama promene specifične električne provodnosti i Holove konstante u funkciji temperature i pritiska, pročitane su vrednosti, na sobnoj temperaturi, i one su:  $\sigma_{300K} = 1500 (\Omega\text{cm})^{-1}$  i  $R_{H300} = 0.2 \text{ cm}^2/\text{C}$ , odnosno koncentracija slobodnih šupljina je  $\sim 3.1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , dok je specifična električna otpornost  $\rho \sim 0.7 \cdot 10^{-3} (\Omega\text{cm})$ . Ove su vrednosti za oko red veličine manje od vrednosti koje su nađene za naš uzorak, što bi moglo da se protumači kao podatak da je naš monokristal bio manje kvalitetan od onog opisanog u radu Damona [2].

Tabela 1. Vrednosti parametara PtSb<sub>2</sub> dobijenih procedurom usaglašavanja parametara merenih na sobnoj temperaturi

| Odnos debljina | $\tau$ ( $\mu$ s) | $\alpha$ ( $10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) | $D_T$ ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ) |
|----------------|-------------------|-------------------------------------|----------------------------------|
| 635/353        | 0.25              | 0.6974                              | 0.10                             |
| 635/471        | 0.26              | 0.6823                              | 0.10                             |
| 635/540        | 0.25              | 0.5776                              | 0.11                             |
| 540/353        | 0.25              | 0.5782                              | 0.10                             |
| 471/353        | 0.24              | 0.7110                              | 0.13                             |

#### 4. ZAKLJUČAK

Monokristalna kružna pločica PtSb<sub>2</sub> orijentacije (100), isečena od ingota dobijenog Bridžmanovom metodom, korišćena je za snimanje FA amplitudskog i faznog spektra, kao i reflektivnosti u infracrvenoj oblasti.

Analizom FA amplitudskih i faznih spektara određeni su sledeći parametri: koeficijent toplotne difuzije  $D_T=0.1 \text{ cm}^2/\text{s}$ , koeficijent optičke apsorpcije  $\alpha \approx 70 \text{ cm}^{-1}$ , vreme života nosilaca pobuđenih laserskim snopom  $\tau \approx 0.25 \mu\text{s}$  i koeficijent difuzije šupljina  $D \approx 3.3 \text{ cm}^2/\text{s}$ . Po prvi put je dobijena i vrednost specifične toplotne za PtSb<sub>2</sub>,  $K_s=337 \text{ J/kgK}$ .

Analizom reflektivnosti PtSb<sub>2</sub> u infracrvenoj oblasti određeni su sledeći parametri: plazma učestanost  $\omega_p=859.3 \text{ cm}^{-1}$ , faktor prigušenja  $\gamma_c=627.2$  i  $\epsilon_\infty=102.4$ , vreme relaksacije slobodnih nosilaca  $\tau_1=0.98 \cdot 10^{-17} \text{ s}$ , optička pokretljivost  $\mu_p=1454 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  kao i  $m_{eff}=0.12 m_0$ .

#### LITERATURA

[1] ASTM Tables Instruments Center for Diffraction Data, Pennsylvania, USA, pp.14-141.  
 [2] D.H.Damon, R.C.Müller, A.Sagar, "Semiconducting Properties of PtSb<sub>2</sub>," *Phys.Rev.*, vol.138, pp.A 636, 1965.

[3] P.K.Emtage, "Band Structure of Platinum Antimonide," *Phys.Review*, vol.138, pp.A 264, 1965.  
 [4] A.A.Abdulaev, L.A.Angelova, V.K.Kuzmetsov, A.B.Ormont, I.Pashintser, *Phys.Status Solidi*, vol.A 18, pp.459, 1973.  
 [5] P.M.Nikolić, D.M.Todorović, D.G.Vasiljević, P.Mihajlović, Z.Ristovski, J.Elazar, V.Bлагоjević, "A photoacoustic Investigation of Transport Properties and Thermal Diffusivity of InSb single Crystals," *Journal of Microelectronics*, to be published  
 [6] A.Rosencweig, J.Opsal, W.L.Smith and D.L.Vilenborg, *Appl.Phys.Lett.*, vol.46, pp.1013, 1983.  
 [7] D.M.Todorović, P.M.Nikolić, D.M.Dramićanin, D.G.Vasiljević, Z.D.Ristovski, "Photoacoustic Frequency Heat-Transmission technique: Thermal and Carrier Transport Parameters Measurements in Silicone," *J.Appl.Phys.*, vol.8, pp.78, 1995.

Abstract - Single crystal PtSb<sub>2</sub> ingots were synthesized using the Bridgman technique. A small round plate of the PtSb<sub>2</sub> single crystal was investigated by using the Photoacoustic Method (PA) with Transmission Detection Configuration. The reflection was also investigated in the far infrared and infrared regions. By analyzing PA and FIR diagrams, the excess carrier lifetime, optical coefficient of absorption, thermal diffusivity, as well as the effective mass, free carrier mobility and concentration of PtSb<sub>2</sub> were determined.

#### OPTICAL AND PHOTOACOUSTIC CHARACTERIZATION OF SINGLE CRYSTAL PtSb<sub>2</sub>

P.M.Nikolić, D.M.Todorović, S.S.Vujatović, A.I.Bojičić, D.I.Siapkas, T.T.Zorba, S.Đurić, K.T.Radulović, D.Urošević, V.Bлагоjević