

Анизотропия термоэдс слоистого соединения PbSb_2Te_4

© М.К. Житинская, С.А. Немов, Л.Е. Шелимова*, Т.Е. Свечникова*, П.П. Константинов**

Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

* Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,
119991 Москва, Россия

** Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: nemov_s@mail.ru

(Поступила в Редакцию 14 марта 2007 г.

В окончательной редакции 15 мая 2007 г.)

Проведен анализ возможной причины возникновения значительной анизотропии коэффициента Зеебека в кристаллах многокомпонентного слоистого соединения $p\text{-PbSb}_2\text{Te}_4$. Показано, что полученные экспериментальные данные по анизотропии термоэдс $p\text{-PbSb}_2\text{Te}_4$ совместно с температурными зависимостями электропроводности вдоль тригональной оси и в плоскости скола удастся объяснить в рамках однозонной модели зонного спектра и смешанного механизма рассеяния дырок в предположении, что в плоскости скола доминирует рассеяние на акустических фононах, а в направлении тригональной оси C_3 — рассеяние на ионах примеси.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 07-03-00146), а также программой фундаментальных исследований Президиума РАН № 8 „Направленный синтез веществ с заданными свойствами и создание функциональных материалов на их основе“.

PACS: 72.20.Mу, 72.20.Па

1. Введение

Соединение PbSb_2Te_4 кристаллизуется с заметным отклонением от стехиометрии, и образцы всегда имеют дырочную проводимость. Кристаллы PbSb_2Te_4 относятся к классу слоистых тетрадимитоподобных халькогенидов со сложными кристаллическими решетками [1] и принадлежат к новым перспективным термоэлектрическим материалам, поскольку обладают относительно высокими значениями коэффициента Зеебека и низкими значениями решеточной теплопроводности. Кристаллы имеют ромбоэдрическую симметрию (пространственная группа $R3m$). Для характеристики подобных слоистых структур часто используют гексагональную элементарную ячейку, которая для PbSb_2Te_4 имеет следующие параметры: $a = 0.4350(1)$ nm, $c = 4.1712(2)$ nm [1]. Гексагональная элементарная ячейка PbSb_2Te_4 содержит три семислойных пакета TeSbTePbTeSbTe , упорядоченно чередующихся в направлении гексагональной оси c .

Исследования монокристаллов соединений PbSb_2Te_4 p -типа [2] обнаружили существенную анизотропию удельной электропроводности, коэффициентов Зеебека и Холла. Необходимо отметить, что анизотропия электропроводности свойственна в той или иной степени всем некубическим кристаллам, анизотропия же коэффициента Зеебека — явление довольно редкое и даже в анизотропных кристаллах наблюдается далеко не всегда, так как возникает только при определенных условиях. В настоящей работе рассматриваются возможные причины возникновения анизотропии коэффициента Зеебека $p\text{-PbSb}_2\text{Te}_4$.

2. Образцы

Монокристаллы соединения PbSb_2Te_4 выращивали методом Чохральского с подпиткой жидкой фазой из плавающего тигля на монокристаллическую затравку с составом $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.25}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.72}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.03}$. Соединение идентифицировали с помощью рентгенографического исследования монокристаллических сколов с использованием автоматического дифрактометра ДРОН-УМ ($\text{CuK}\alpha$ -излучение).

Однородность образцов контролировалась с помощью термозонда. Разброс значений коэффициента термоэдс S для разных участков образцов не превышал $\pm 2\%$. Кроме того, значения параметра решетки вдоль тригональной оси c , определенные в начале и конце кристаллов, находились в согласии друг с другом, что свидетельствует о высокой степени однородности по длине кристаллов.

3. Эксперимент

В тетрадимитоподобном кристалле PbSb_2Te_4 , обладающем тригональной симметрией, тензоры электропроводности σ_{ij} и коэффициента Зеебека S_{ii} диагональны и имеют по две независимые компоненты: вдоль тригональной оси σ_{33} и S_{33} и в плоскости, перпендикулярной c_3 , $\sigma_{11} = \sigma_{22}$ и $S_{11} = S_{22}$. Тензор коэффициента Холла также имеет две независимые компоненты R_{ijk} : R_{123} и R_{321} . Первый индекс (i) означает направление измеряемого электрического поля, второй (j) — направление тока, третий (k) — направление магнитного поля. В свя-

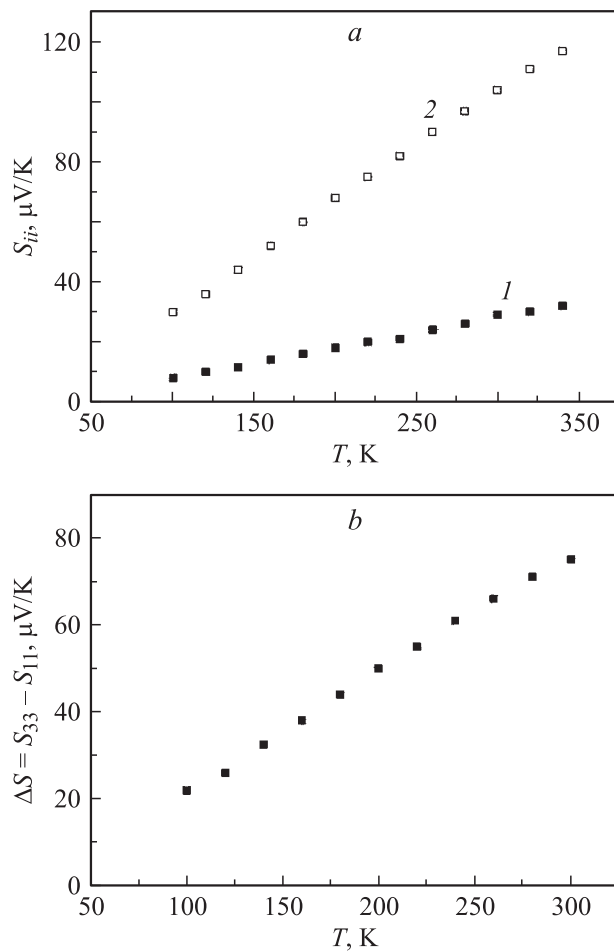


Рис. 1. *a)* Температурные зависимости двух компонент тензора Зеебека монокристалла p - $PbSb_2Te_4$. 1 — S_{11} , 2 — S_{33} . *b)* Изменение анизотропии коэффициента Зеебека $\Delta S = S_{33} - S_{11}$ монокристаллического образца $PbSb_2Te_4$ с ростом температуры.

зи с этим измерения термоэлектрических свойств кристаллов проводились в двух кристаллографических направлениях: параллельно и перпендикулярно плоскостям спайности. Температурные диапазоны измерений составляли для термоэдс 100–350 К и 77.3–450 К для электропроводности и эффекта Холла. Более подробно методика измерения термоэлектрических свойств описана в [3].

На рис. 1–3 приведены экспериментальные зависимости измеренных кинетических коэффициентов. Видно, что в соединении $PbSb_2Te_4$ наблюдается сильная анизотропия кинетических коэффициентов σ_{ij} , S_{ij} , R_{ijk} . Как уже отмечалось в [2], анизотропия коэффициентов Зеебека $PbSb_2Te_4$ при $T = 300$ К ($\Delta S \approx 80 \mu V/K$) в значительной мере превышает анизотропию термоэдс бинарного сильно анизотропного соединения Sb_2Te_3 [4] ($\Delta S = 17 \mu V/K$). Анизотропия электропроводности $PbSb_2Te_4$ ($\sigma_{11}/\sigma_{33} = 10.1$ при $T = 300$ К) также существенно больше, чем в кристаллах Sb_2Te_3 ($\sigma_{11}/\sigma_{33} = 1.8$).

В характере температурных зависимостей измеренных компонент тензоров кинетических коэффициентов σ_{ij} , S_{ij} и R_{ijk} в p - $PbSb_2Te_4$ важно отметить следующее.

1) Обе компоненты тензора термоэдс S_{11} и S_{33} (рис. 1) возрастают приблизительно линейно с повышением температуры, но с разной скоростью, так что анизотропия термоэдс $\Delta S = S_{33} - S_{11}$ также растет пропорционально температуре от $\Delta S \approx 15 \mu V/K$ при 100 К до $\Delta S \approx 80 \mu V/K$ при комнатной температуре.

2) Анизотропия электропроводности (рис. 2) не остается постоянной и уменьшается с ростом температуры от $\sigma_{11}/\sigma_{33} \approx 13.6$ при 85 К до $\sigma_{11}/\sigma_{33} \approx 10.1$ при 300 К, что может указывать на изменение характера рассеяния дырок в разных кристаллографических направлениях.

3) Обе компоненты тензора Холла R_{321} и R_{123} (рис. 3) растут при повышении температуры с несколько различной скоростью. Однако анизотропия эффекта Холла изменяется меньше, чем анизотропия электропроводности. Отношение коэффициентов Холла R_{123}/R_{321} уменьшается от 1.75 при 85 К до 1.5 при 300 К.

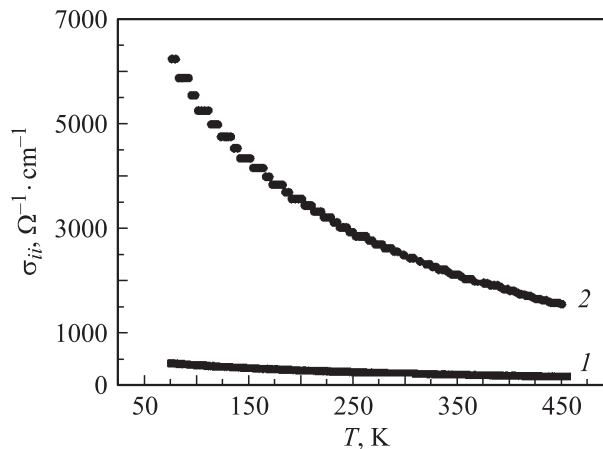


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента электропроводности кристалла p - $PbSb_2Te_4$ для двух кристаллографических направлений. 1 — σ_{33} , 2 — σ_{11} .

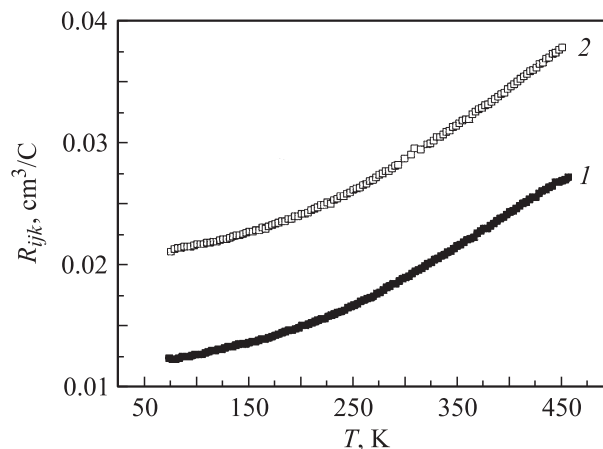


Рис. 3. Температурная зависимость компонент тензора Холла R_{ijk} монокристалла p - $PbSb_2Te_4$. 1 — R_{321} , 2 — R_{123} .

Характерной особенностью исследуемого соединения является то, что холловская компонента R_{123} больше компоненты R_{321} во всем температурном интервале. В исследованных ранее сильно анизотропных кристаллах Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 наблюдалось обратное соотношение между компонентами тензора Холла [4].

4. Обсуждение результатов

Прежде всего необходимо отметить, что монокристаллический образец соединения PbSb_2Te_4 получен впервые. В связи с этим надежные сведения о зонной структуре и параметрах зонного спектра этого соединения в литературе отсутствуют. Кроме того, как видно из рис. 1–3, ярких проявлений сложного строения валентной зоны в температурных зависимостях кинетических коэффициентов электропроводности σ_{ij} и коэффициента Зеебека S_{ii} не наблюдается. Исключение составляет заметный рост коэффициента Холла.

В связи с этим анализ экспериментальных данных был проведен в рамках однозонной модели. Из большей компоненты тензора Холла R_{123} , как это принято для анизотропных кристаллов, сделана оценка концентрации дырок $p \approx (eR_{123})^{-1} \approx 3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Столь высокая концентрация дырок позволяет использовать для анализа экспериментальных результатов формулы для кинетических коэффициентов, справедливые для сильного вырождения газа свободных носителей. Коэффициент термоэдс в этом случае равен

$$S = \frac{k_0}{e} \frac{\pi^2}{3} \frac{k_0 T}{\mu} (r + 1), \quad (1)$$

где μ — химический потенциал, T — температура, k_0 — постоянная Больцмана, e — величина заряда электрона, r — параметр рассеяния (показатель степени в энергетической зависимости длины свободного пробега $l(\varepsilon) \sim \varepsilon^{r-1/2}$).

Наиболее распространенным механизмом рассеяния электронов в полупроводниках в области температур 77–400 К является рассеяние на акустических колебаниях кристаллической решетки, для которого параметр рассеяния $r = 0$. Из меньшего значения коэффициента термоэдс $S_{11} \approx 10 \mu\text{V/K}$ при 100 К в случае $r = 0$ получаем параметр, характеризующий степень вырождения дырочного газа $\mu^* = \mu/k_0 T \approx 28 \gg 1$ и уровень Ферми дырок $\mu \approx 0.24 \text{ eV}$. Найденное значение μ^* подтверждает справедливость использования формулы (1), которая в согласии с экспериментом дает линейную зависимость термоэдс от температуры.

Обычно в полупроводниках реализуется смешанный механизм рассеяния носителей тока. В области температур 77–450 К в сильно легированных полупроводниках кроме рассеяния на акустических фононах, как правило, вносит существенный вклад рассеяние на кулоновском потенциале ионизированных примесей и дефектов. По-видимому, смешанный механизм рассеяния дырок реа-

лизуется в PbSb_2Te_4 . Он может быть одной из возможных причин возникновения анизотропии термоэдс, если предположить, что в разных направлениях действуют разные доминирующие механизмы рассеяния: в плоскости скола — акустическое рассеяние, а в направлении тригональной оси C_3 — рассеяние на ионах.

В таком случае для большей компоненты тензора Зеебека S_{33} , полагая параметр рассеяния $r = 2$ и используя найденное ранее из компоненты S_{11} значение приведенного химического потенциала μ^* , по формуле (1) при температуре 100 К получаем значение $S_{33} \approx 30 \mu\text{V/K}$, близкое к экспериментальному (рис. 1). Более того, производные по температуре dS_{33}/dT и dS_{11}/dT в рассматриваемой модели должны отличаться в 3 раза, что и наблюдается в эксперименте (рис. 1).

Данные по температурным зависимостям электропроводности также подтверждают сделанное предположение о механизмах рассеяния. Электропроводность в плоскости скола σ_{11} убывает примерно как $T^{-0.8}$, что близко к теоретическому T^{-1} для акустического механизма рассеяния в случае сильного вырождения. В то же время электропроводность в направлении тригональной оси σ_{33} изменяется с температурой заметно слабее ($\sigma_{33} \sim T^{-0.3}$), как и должно быть при доминирующем рассеянии дырок на ионах примеси.

Следует отметить, что выяснение причин достаточно сильной температурной зависимости обеих компонент тензора Холла требует дальнейшего исследования.

5. Заключение

В работе показано, что экспериментальные данные по анизотропии эффекта Зеебека в широком диапазоне температур 77–350 К в кристаллах $p\text{-PbSb}_2\text{Te}_4$ находят объяснение в однозонной модели зонного спектра валентной зоны в случае смешанного механизма рассеяния в предположении, что вдоль тригональной оси доминирует рассеяние на ионах примеси, а в плоскости скола — рассеяние на акустических фононах.

Список литературы

- [1] Л.Е. Шелимова, О.Г. Карпинский, Т.Е. Свечникова, Е.С. Авиллов, М.А. Кретова, В.С. Земсков. Неорганические материалы **40**, 1440 (2004).
- [2] Л.Е. Шелимова, Т.Е. Свечникова, П.П. Константинов, О.Г. Карпинский, В.С. Земсков. Неорганические материалы **43**, 165 (2007).
- [3] L.E. Shelimova, P.P. Konstantinov, O.G. Karpinsky, E.S. Avilov, M.A. Kretova, V.S. Zemskov. J. Alloys Comp. **329**, 50 (2001).
- [4] М.К. Житинская, С.А. Немов, Л.Д. Иванова. ФТТ **44**, 41 (2002).