

# Анизотропия термоэдс слоистого соединения $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$

© 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.Pa

## 1. Введение

Соединение  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$  кристаллизуется с заметным отклонением от стехиометрии, и образцы всегда имеют дырочную проводимость. Кристаллы  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$  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  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$  имеет следующие параметры:  $a = 0.4350(1)$  nm,  $c = 4.1712(2)$  nm [1]. Гексагональная элементарная ячейка  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$  содержит три семислойных пакета  $\text{TeSbTePbTeSbTe}$ , упорядоченно чередующихся в направлении гексагональной оси  $c$ .

Исследования монокристаллов соединений  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$   $p$ -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  $p\text{-PbSb}_2\text{Te}_4$ .

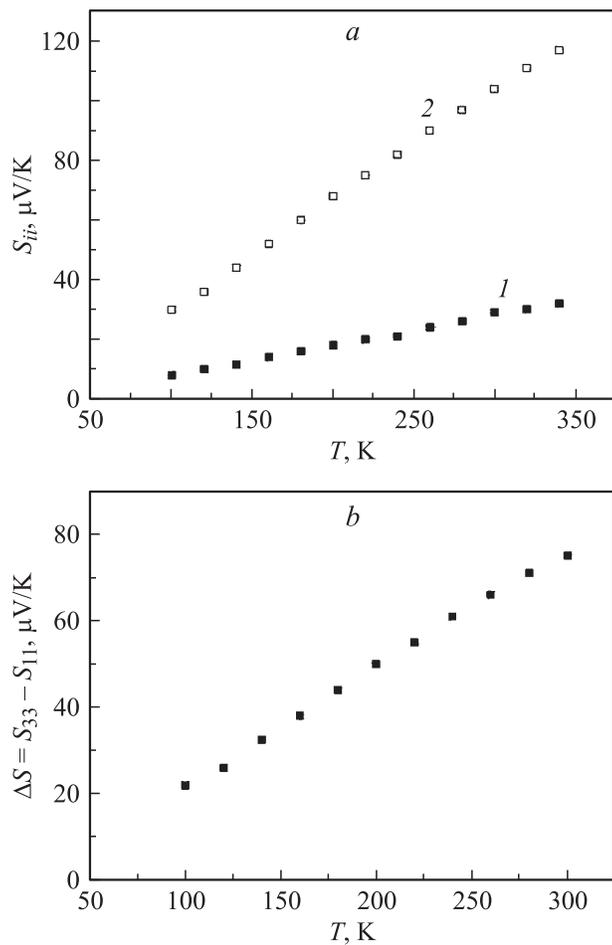
## 2. Образцы

Монокристаллы соединения  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$  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  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$ , обладающем тригональной симметрией, тензоры электропроводности  $\sigma_{ij}$  и коэффициента Зеебека  $S_{ii}$  диагональны и имеют по две независимые компоненты: вдоль тригональной оси  $\sigma_{33}$  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].

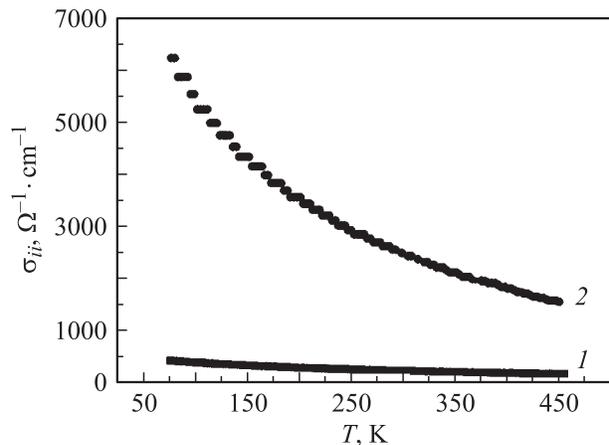
На рис. 1–3 приведены экспериментальные зависимости измеренных кинетических коэффициентов. Видно, что в соединении  $PbSb_2Te_4$  наблюдается сильная анизотропия кинетических коэффициентов  $\sigma_{ij}$ ,  $S_{ij}$ ,  $R_{ijk}$ . Как уже отмечалось в [2], анизотропия коэффициентов Зеебека  $PbSb_2Te_4$  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  $\sigma_{ij}$ ,  $S_{ij}$  и  $R_{ijk}$  в  $p$ - $PbSb_2Te_4$  важно отметить следующее.

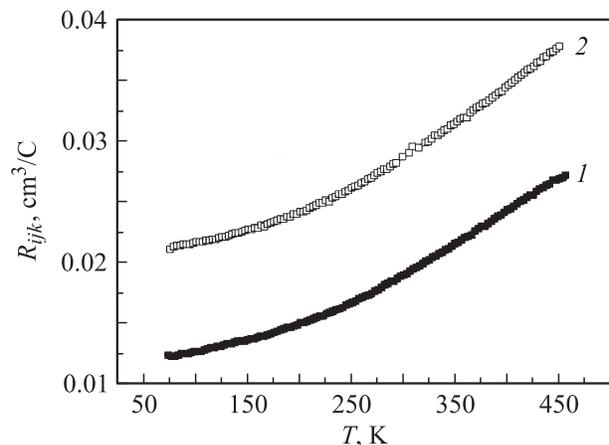
1) Обе компоненты тензора термоэдс  $S_{11}$  и  $S_{33}$  (рис. 1) возрастают приблизительно линейно с повышением температуры, но с разной скоростью, так что анизотропия термоэдс  $\Delta S = S_{33} - S_{11}$  также растет пропорционально температуре от  $\Delta S \approx 15 \mu V/K$  при 100 К до  $\Delta S \approx 80 \mu V/K$  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 —  $\sigma_{33}$ , 2 —  $\sigma_{11}$ .



**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  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  наблюдалось обратное соотношение между компонентами тензора Холла [4].

#### 4. Обсуждение результатов

Прежде всего необходимо отметить, что монокристаллический образец соединения  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$  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  $\sigma_{ij}$  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  $\mu$  — 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  $\mu^*$  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  $\text{PbSb}_2\text{Te}_4$ . 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  $\mu^*$ , 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  $\sigma_{11}$  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  $\sigma_{33}$  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. Неорган. материалы **40**, 1440 (2004).
- [2] Л.Е. Шелимова, Т.Е. Свечникова, П.П. Константинов, О.Г. Карпинский, В.С. Земсков. Неорган. 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).