

03
Энергетический спектр дырок твердого раствора $Sb_2Te_{2.9}Se_{0.1}$ по данным явлений переноса

© С.А. Немов^{1,2}, Н.М. Благих³, А.А. Аллаххах¹, Л.Д. Иванова⁴, М.Б. Джафаров⁵, А.Е. Демченко¹

¹ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

² Забайкальский государственный университет, Чита, Россия

³ НПО „Поиск“, Санкт-Петербург, Россия

⁴ Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия

⁵ Азербайджанский государственный аграрный университет, Ганджа, Азербайджан

E-mail: nemov_s@mail.ru

(Поступила в Редакцию 11 апреля 2016 г.
В окончательной редакции 19 мая 2016 г.)

На монокристалле твердого раствора p - $Sb_2Te_{2.9}Se_{0.1}$, выращенном методом Чохральского, исследована температурная зависимость коэффициента Холла в диапазоне температур 77–450 К. Полученные по коэффициенту Холла монокристалла $Sb_2Te_{2.9}Se_{0.1}$ в совокупности с данными по эффектам Зеебека, Хернста–Эттингсгаузена и электропроводности проанализированы с учетом межзонного рассеяния.

Из анализа температурных зависимостей четырех кинетических коэффициентов следует, что при $T \lesssim 200$ К экспериментальные данные качественно и количественно описываются в рамках однозонной модели. При более высоких температурах необходимо учитывать сложное строение валентной зоны и участие в явлениях переноса дополнительных носителей второго сорта (тяжелых дырок).

Показано, что расчеты в двухзонной модели температурных зависимостей коэффициентов Зеебека и Холла согласуются с экспериментальными данными при учете межзонного рассеяния с использованием следующих параметров: эффективные массы плотности состояний легких дырок $m_{d1}^* \approx 0.5m_0$ (m_0 — масса свободного электрона) и тяжелых дырок $m_{d2}^* \approx 1.4m_0$, энергетический зазор между основным и дополнительным экстремумами валентной зоны $\Delta E_v \approx 0.14$ eV, слабо зависящий от температуры.

1. Введение

Твердые растворы $Sb_2Te_{3-x}Se_x$ относятся к группе слоистых ромбоэдрических материалов $A_2^V B_3^{VI}$. В настоящее время повышенный научный интерес к этим веществам вызван тем, что некоторые соединения из этого класса, в частности Sb_2Te_3 , Bi_2Te_3 и Bi_2Se_3 , могут быть трехмерными топологическими изоляторами [1–4]. Халькогениды сурьмы и висмута и материалы на их основе представляют также интерес с практической точки зрения. В частности, Sb_2Te_3 используется для создания ячеек памяти, работа которых основана на структурном фазовом переходе из аморфного состояния в кристаллическое [5,6], и для изготовления омических контактов в солнечных элементах на базе структур $CdS/CdTe$ [7]. Однако основное применение твердые растворы халькогенидов сурьмы и висмута находят в области термоэлектричества для изготовления среднетемпературных термоэлектрических генераторов и холодильников [8,9]. Сейчас активно ведутся разработки материалов для тонкопленочных и миниатюрных термоэлектрических преобразователей [10,11] и продолжаются работы по оптимизации состава объемных материалов [9].

Известно, что добавки Se к материалам на основе теллуридов сурьмы и висмута приводят к повышению

термоэлектрической эффективности [12,13]. Следует отметить, что комплексного изучения электрофизических свойств кристаллов твердых растворов $Sb_2Te_{3-x}Se_x$ ($x \leq 0.1$) ранее не проводилось. Довольно подробно изучены лишь механизмы рассеяния дырок [14].

В настоящей работе продолжены начатые в работе [14] исследования явлений переноса с целью получения количественной информации о характере и параметрах зонной структуры кристаллов p - $Sb_2Te_{2.9}Se_{0.1}$.

2. Образцы

Монокристаллы $Sb_2Te_{3-x}Se_x$ ($0 \leq x \leq 0.1$) были выращены по методу Чохральского с использованием плавающего тигля для подпитки растущего кристалла жидким расплавом по уникальной технологии, разработанной в Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН. Более подробно технология роста монокристаллов описана в работе [15]. Данный метод позволяет получать совершенные, однородные по составу кристаллы достаточно больших размеров в заданных кристаллографических направлениях, в том числе и в направлении, параллельном тригональной оси. Монокристаллы имели толщину 15–20 мм и хо-

рошо выраженные плоскости спайности. Электрическая однородность кристаллов оценивалась по локальным значениям коэффициента термоэдс (величина которого определяется концентрацией носителей тока) в разных точках поверхности монокристаллов. Разброс значений термоэдс не превышал 2–3%. В настоящей работе эксперимент проводился на стехиометрических образцах $Sb_2Te_{2.9}Se_{0.1}$. Кристаллы получались из компонентов (Te, Sb, Se) полупроводниковой степени чистоты, содержащих 99,9999 wt.% основного вещества. Содержание примесей определялось с помощью химического анализа. Все выращенные кристаллы твердого раствора $Sb_2Te_{2.9}Se_{0.1}$ обладали дырочной проводимостью.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Наши данные по температурной зависимости компоненты тензора Холла $R_{321}(T)$ для монокристалла p - $Sb_2Te_{2.9}Se_{0.1}$, приведенные на рисунке, а также опубликованные в [14] результаты изучения электропроводности σ , коэффициентов Зеебека S и Нернста–Эттингсгаузена Q показывают, что в твердом растворе $Sb_2Te_{2.9}Se_{0.1}$ в области температур до $T \sim 200$ К в явлениях переноса участвуют дырки одного сорта. Поэтому экспериментальные данные можно анализировать в однозонной модели. Концентрация дырок определялась исходя из значения большей компоненты тензора Холла R_{321} при $T = 77$ К по формуле

$$p = (eR_{321})^{-1}, \tag{1}$$

где e — модуль заряда электрона.

3.1. Однозонная модель. Исследованный кристалл имел холловскую концентрацию дырок $p \approx 8.2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Отметим, что при таких высоких концентрациях свободных носителей заряда электронный газ вырожден. В случае однозонной модели и вырожденной статистики из четырех кинетических коэффициентов можно определить основные характеристики полупроводникового материала [16], включая эффективный параметр рассеяния r_{eff} , с помощью формулы

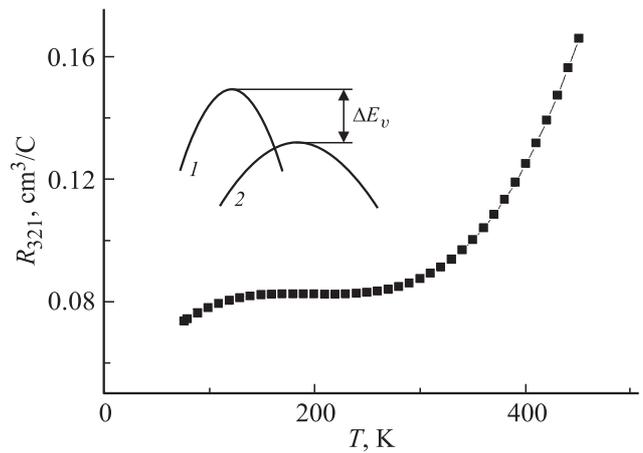
$$\frac{Q}{R\sigma S} = \frac{r_{\text{eff}} - 0.5}{r_{\text{eff}} + 1}. \tag{2}$$

В случае смешанного механизма рассеяния r_{eff} определяется соотношением

$$r_{\text{eff}} = \partial \ln \tau / \partial \ln \varepsilon|_{\varepsilon=\mu} + 0.5, \tag{3}$$

в котором $\tau(\varepsilon)$ — время релаксации, ε — энергия носителей тока, μ — химический потенциал.

Найденное таким образом значение параметра рассеяния для исследованного кристалла равно $r_{\text{eff}} = 0.32$ при $T = 100$ К. На основе параметра рассеяния с помощью



Температурная зависимость компоненты тензора Холла R_{321} в $Sb_2Te_{2.9}Se_{0.1}$. На вставке приведена двухзонная модель валентной зоны (1 — основной, 2 — дополнительный экстремум).

формулы для термоэдс в плоскости скола кристалла

$$S_{11} = \frac{k_0}{e} \frac{\pi^2}{3} \frac{k_0 T}{\mu} (r_{\text{eff}} + 1) \tag{4}$$

(где k_0 — постоянная Больцмана) был определен приведенный химический потенциал $\mu^* = \mu/k_0 T$, характеризующий степень вырождения газа носителей тока. В нашем случае при $T = 100$ К получено значение $\mu_{100\text{K}}^* \approx 11.6 \gg 1$, что оправдывает использование формул для вырожденной статистики. Величина химического потенциала оказалась равной $\mu_{100\text{K}} \approx 0.10$ eV.

Далее с учетом концентрации дырок по формуле

$$p = \frac{8\pi}{3h^3} (2m_d^*)^{3/2} \mu^{3/2} \tag{5}$$

(где h — постоянная Планка) была оценена эффективная масса плотности состояний дырок: $m_d^* \approx 0.5m_0$.

Столь большое значение эффективной массы плотности состояний дырок, по-видимому, свидетельствует в пользу многоэллипсоидной модели энергетического спектра дырок в твердом растворе $Sb_2Te_{2.9}Se_{0.1}$ подобно теллуридам сурьмы и висмута [1,17]. Близкое значение эффективной массы плотности состояний дырок при $T \approx 100$ К получили авторы [18], изучавшие температурные зависимости термоэдс и электропроводности четверных твердых растворов p - $Bi_{2-x}Sb_xTe_{3-y}Se_y$, в кристалле с минимальным содержанием Bi (содержание сурьмы $x = 1.5$) и Se ($y = 0.09$), наиболее близком по составу к исследованным нами кристаллам $Sb_2Te_{2.9}Se_{0.1}$.

При более высоких температурах ($T > 200$ К), как видно из рисунка, наблюдается существенный рост коэффициента Холла, который традиционно в физике полупроводников связывается со сложным строением валентной зоны (как минимум, с двумя зонами с различными эффективными массами и подвижностями носителей тока) и с температурными перебросами носителей тока из основного экстремума в дополнительный.

3.2. Двухзонная модель. Наряду с температурной зависимостью коэффициента Холла в пользу сложного строения валентной зоны свидетельствуют расчеты эффективного параметра рассеяния дырок на основе данных по электропроводности и эффектам Нернста–Эттинггаузена, Зеебека, Холла, выполненные в [14]. В этой работе было показано, что при $T > 200$ К время релаксации начинает резко уменьшаться и параметр рассеяния становится отрицательным, что может быть объяснено появлением нового механизма рассеяния дырок — межзонного рассеяния, обусловленного перебросом носителей тока из основного экстремума в дополнительный [19–21].

Кроме того, рассчитанные авторами [18] температурные зависимости эффективной массы плотности состояний в четверных твердых растворах $P\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ обнаруживают ее заметный рост с температурой и характеризуются наличием максимума. В $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_{2.91}\text{Se}_{0.09}$ эффективная масса при $T \approx 270$ К достигает значения $m^* \approx m_0$.

Подобная немонотонность температурной зависимости эффективной массы в четверных твердых растворах, на наш взгляд, свидетельствует о сложном строении валентной зоны и участии в явлениях переноса легких и тяжелых дырок.

В связи с изложенным в настоящей работе выполнены расчеты коэффициентов Холла и Зеебека в рамках двухзонной модели, в которой основные кинетические коэффициенты описываются формулами

$$\begin{cases} \sigma = \sigma_1 + \sigma_2, \\ R = R_1 \left(\frac{\sigma_1}{\sigma}\right)^2 + R_2 \left(\frac{\sigma_2}{\sigma}\right)^2, \\ S = S_1 \frac{\sigma_1}{\sigma} + S_2 \frac{\sigma_2}{\sigma} \end{cases}, \quad (6)$$

с парциальными вкладами σ_1 , σ_2 для электропроводности, R_1 , R_2 для коэффициента Холла, S_1 , S_2 для термоэдс в основном (индекс 1) и дополнительном (индекс 2) экстремумах валентной зоны.

Выражения для коэффициентов Холла и Зеебека могут быть записаны как функции двух переменных: отношения концентраций дырок $\eta = p_1/p_2$ и отношения подвижностей $b = u_1/u_2$ легких и тяжелых дырок соответственно. В этом случае формулы (6) для коэффициентов Холла и Зеебека принимают вид

$$\begin{cases} R = R_1 \left(\frac{\eta b}{1+\eta b}\right)^2 + R_2 \left(\frac{1}{1+\eta b}\right)^2, \\ S = S_1 \left(\frac{\eta b}{1+\eta b}\right)^2 + S_2 \left(\frac{1}{1+\eta b}\right)^2. \end{cases} \quad (7)$$

В общем случае парциальные концентрации дырок p_1 и p_2 выражаются через интегралы Ферми $F_{1/2}(\mu^*)$ [22]

$$p_1 = \frac{4\pi}{(h^3)} (m_{d1}k_0T)^{3/2} F_{1/2}(\mu_1^*), \quad (8)$$

$$p_2 = \frac{4\pi}{(h^3)} (m_{d2}k_0T)^{3/2} F_{1/2}(\mu_2^*). \quad (9)$$

Здесь m_{d1} , m_{d2} — массы плотности состояний в основном и дополнительном экстремумах валентной зоны, μ_1

и μ_2 — химические потенциалы легких и тяжелых дырок соответственно, причем $\mu_2 = \mu_1 - \Delta E_v$, где ΔE_v — энергетический зазор между вершинами неэквивалентных экстремумов валентной зоны.

В приведенных выше формулах обычно предполагается равенство единице Холл-факторов в обеих зонах. Однако в случае сильного межзонного рассеяния Холл-фактор легких дырок может заметно отличаться от единицы [18]. С учетом Холл-факторов выражение для коэффициента Холла примет вид

$$\frac{R}{R_0} = \left(1 + \frac{A_1/A_2}{\eta}\right) \left(\frac{\eta b}{1+\eta b}\right)^2 + \left(1 + \frac{\eta}{A_1/A_2}\right) \left(\frac{1}{1+\eta b}\right)^2, \quad (10)$$

где R_0 — низкотемпературное значение коэффициента Холла, A_1/A_2 — отношение факторов Холла основного A_1 и дополнительного A_2 экстремумов валентной зоны.

Решение системы уравнений (7) для нахождения параметров η и b существенно облегчается в том случае, когда коэффициент Холла имеет максимум на температурной зависимости. К сожалению, мы не наблюдали максимума на зависимости $R(T)$, однако, судя по темпу роста коэффициента Холла с температурой, параметр $b \approx 10$. Это значение мы и использовали в численных расчетах кинетических коэффициентов. Оказалось, что согласие результатов расчетов с экспериментальными данными достигается при величине эффективной массы плотности состояний тяжелых дырок $m_{d2} \approx 1.4m_0$ и энергетическом зазоре между неэквивалентными экстремумами $\Delta E_v \approx 0.14$ eV.

4. Заключение

Таким образом, анализ температурных зависимостей основных кинетических коэффициентов в кристаллах $\text{Sb}_2\text{Te}_{2.9}\text{Se}_{0.1}$ с холловской концентрацией дырок $p \approx 8.2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ показал, что валентная зона твердого раствора имеет сложное строение и в явлениях переноса участвуют дырки двух сортов — легкие и тяжелые.

При низких температурах ($T \lesssim 200$ К) при описании явлений переноса может быть использовано однозонное приближение, что позволило определить эффективную массу плотности состояний легких дырок $m_{d1} \approx 0.5m_0$.

При более высоких температурах становится существенным процесс переброса дырок из основного экстремума в дополнительный — зону тяжелых дырок. Совместный анализ системы уравнений для электропроводности и коэффициентов Холла и Зеебека позволил в двухзонной модели оценить параметры тяжелых дырок: эффективная масса плотности состояний $m_{d2} \approx 1.4m_0$, энергетический зазор между неэквивалентными экстремумами валентной зоны $E_v \approx 0.14$ eV, отношение подвижностей легких и тяжелых дырок $b \approx 10$.

Список литературы

- [1] Y.L. Chen, J.G. Analytis, J.-H. Chu, Z.K. Liu, S.-K. Mo, X.L. Qi, H.J. Zhang, D.H. Lu, X. Dai, Z. Fang, I.R. Zhang, S.C. Fisher, Z. Hussain, Z.-X. Shen. *Science* **178**, 5937 (2009).
- [2] H. Zhang, C.-X. Liu, X.-L. Qi, X. Dai, Z. Fang, S.-C. Zhang. *Nature Phys.* **5**, 438 (2009).
- [3] С.В. Еремеев, Ю.М. Коротеев, Е.В. Чулков. *Письма в ЖЭТФ* **91**, 8, 419 (2010).
- [4] K. Kuroda, M. Arita, K. Miyamoto, M. Ye, J. Jiang, A. Kimura, E.E. Krasovskii, E.V. Chylkov, H. Iwasawa, T. Okuda, K. Shimada, Y. Ueda, H. Namatame, M. Taniguchi. *Phys. Rev. Lett.* **105**, 7, 076802 (2010).
- [5] M. Wuttig, M. Yamada. *Nature Mater.* **6**, 824 (2007).
- [6] C. Peng, Z.T. Song, F. Rao, L.C. Wu, M. Zhu, H. Song, B. Liu, X. Zhou, D. Yao, P. Yang, J. Chu. *Appl. Phys. Lett.*, **99**, 4, 043105 (2011).
- [7] G. Leimkuhler, I. Kerkamm, R. Reineke-Koch. *J. Electrochem. Soc.* **149**, 474 (2002).
- [8] Б.М. Гольдман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов. *Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3* . Наука, М. (1972). 320 с.
- [9] G.J. Snyder, E.S. Tober. *Nature Mater.* **7**, 105 (2008).
- [10] L.M. Goncalve, P. Alpuim, A.G. Rolo, G.H. Correia. *Thin Solid Films* **519**, 4152 (2011).
- [11] T.Liu, H. Deng, H. Cao, W. Zhou, J. Zhang, J. Liu, P. Yang, J. Chu. *J. Cryst. Growth* **416**, 15, 78 (2015).
- [12] Т.Е. Свечникова, Л.Е. Шелимова, П.П. Константинов, М.А. Кретова, Е.С. Авилов, В.С. Земсков, Х. Штыве, А. Зубер, Е. Мюллер. *Неорган. материалы* **41**, 10, 1186 (2005).
- [13] Л.Д. Иванова, Л.Е. Петрова, Ю.В. Гранаткина, В.С. Земсков, О.Б. Соколов, С.Я. Скипидаров, В.А. Курганов, В.В. Подбельский. *Неорган. материалы* **47**, 5, 521 (2011).
- [14] С.А. Немов, Н.М. Благих, А. Аллаххах, Л.Д. Иванова. *ФТП* **49**, 10, 1346 (2015).
- [15] С.А. Немов, Г.Л. Тарантасов, В.И. Прошин, М.К. Житинская, Л.Д. Иванова, Ю.В. Гранаткина. *ФТП* **43**, 12, 1629 (2009).
- [16] М.К. Житинская, В.И. Кайданов, И.А. Черник. *ФТТ* **8**, 1, 295 (1966).
- [17] A. von Middendorff, K. Dietrich, G. Landwehr. *Solid State Commun.* **13**, 443 (1973).
- [18] Л.Н. Лукьянова, В.А. Кутасов, П.П. Константинов. *ФТТ* **47**, 2, 224 (2005).
- [19] Н.В. Коломоец. *ФТТ* **8**, 4, 997 (1966).
- [20] С.А. Немов, Н.М. Благих, Н.С. Дёма, М.К. Житинская, В.И. Прошин, Т.Е. Свечникова, Л.Е. Шелимова. *ФТП* **46**, 4, 463 (2012).
- [21] С.А. Немов, Н.М. Благих, Л.Д. Иванова. *ФТТ* **56**, 9, 1696 (2014).
- [22] Л.С. Стильбанс. *Физика полупроводников. Сов. радио, М.* (1967). 452 с.