

Анизотропный смешанный механизм рассеяния дырок в кристаллах $Sb_2Te_{3-x}Se_x$ ($0 \leq x \leq 0.1$) по данным эффектов Нернста—Эттингсгаузена и Зеебека

© С.А. Немов*[†], Н.М. Благих*, А. Аллаххах*, Л.Д. Иванова[■]

* Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 195251 Санкт-Петербург, Россия

[†] Забайкальский государственный университет, 672039 Чита, Россия

• АО „НПО“ Поиск“, 195197 Санкт-Петербург, Россия

■ Институт металлургии и материаловедения Российской академии наук, 119991 Москва, Россия

(Получена 9 апреля 2015 г. Принята к печати 20 апреля 2015 г.)

Исследованы температурные зависимости трех независимых коэффициентов тензора Нернста—Эттингсгаузена Q_{ikl} вместе с коэффициентами электропроводности, термоэдс и Холла слоистых монокристаллов p - $Sb_2Te_{3-x}Se_x$ ($0 \leq x \leq 0.1$). Установлено, что все $Q_{ikl} < 0$ в исследованных кристаллах твердых растворов в диапазоне температур 77–400 К. Данные по эффекту Нернста—Эттингсгаузена и наблюдаемая анизотропия коэффициента Зеебека свидетельствуют об анизотропном смешанном механизме рассеяния дырок на акустических фононах и на примесях и дефектах с преобладающим вкладом рассеяния на колебаниях решетки как в плоскости скола кристаллов, так и в направлении тригональной оси. Оценки параметров рассеяния из четырех кинетических коэффициентов показали, что с ростом температуры они уменьшаются в связи с усилением фононного рассеяния. При более высоких температурах ($T \gtrsim 200$ К) они становятся отрицательными, что, по-видимому, связано с межзонным рассеянием дырок в дополнительный экстремум валентной зоны.

1. Введение

Кристаллы теллурида сурьмы синтезируются с большим отклонением от стехиометрического состава с образованием точечных дефектов акцепторного типа. В связи с этим образцы Sb_2Te_3 обладают дырочной проводимостью и имеют высокие концентрации дырок $p \approx 1 \cdot 10^{20}$ см⁻³. При этом, как показано в [1], уровень Ферми заходит в дополнительный экстремум валентной зоны, так что в явлениях переноса участвуют 2 сорта дырок с различными эффективными массами. Это сильно затрудняет анализ экспериментальных данных по явлениям переноса.

Изовалентное замещение атомов теллура на селен ($Te \rightarrow Se$) в теллуриде сурьмы приводит к уменьшению концентрации дырок и понижению уровня Ферми (химического потенциала μ) [2,3]. Это обстоятельство позволяет надеяться в твердых растворах $Sb_2Te_{3-x}Se_x$ на уменьшение вклада носителей второго сорта с большей эффективной массой в электронный транспорт и облегчение анализа данных по кинетическим явлениям. Отметим, что ранее выполненные исследования твердых растворов на основе теллурида сурьмы носили технологический характер и были направлены на изучение влияния различных добавок на их термоэлектрические свойства. В частности, с этой целью в работах [2,3] были исследованы монокристаллы твердых растворов $(Bi_2Te_3)_{1-x-y}(Sb_2Te_3)_x(Sb_2Se_3)_y$.

В связи с вышеизложенным в данной работе выполнены исследования электропроводности, коэффициентов Зеебека, Холла и Нернста—Эттингсгаузена и их анизотропии в интервале температур 77–400 К кристаллов твердых растворов $Sb_2Te_{3-x}Se_x$ с невысоким содержанием Se ($0 \leq x \leq 0.1$) и выявлены основные механизмы рассеяния дырок.

2. Кристаллы

В Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН разработана методика выращивания монокристаллов на основе теллурида сурьмы по методу Чохральского с подпиткой жидким расплавом, что позволяет поддерживать постоянным химический состав слитков. Разработанный метод весьма эффективен и обеспечивает выращивание совершенных монокристаллов с большим размером в заданных кристаллографических направлениях (до 20 мм), в том числе и вдоль тригональной оси C_3 (длина наших кристаллов составляла 10 мм).

Условия измерения гальвано- и термомагнитных эффектов в изометрических условиях различные и требуют разной геометрии. Кроме того, для измерения анизотропии коэффициентов электропроводности σ , Зеебека S , Холла R и Нернста—Эттингсгаузена Q из монокристаллического слитка каждого состава вырезались 3 и более образцов. Это связано с тем, что в некубических кристаллах кинетические коэффициенты являются тензорными величинами. В частности, кристаллы с

[†] E-mail: nemov_s@mail.ru

ромбоэдрической симметрией кристаллической решетки, к которым относятся кристаллы $Sb_2Te_{3-x}Se_x$, имеют 2 независимые компоненты тензоров электропроводности ($\sigma_{33} = \sigma_{||}$ и $\sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma_{\perp}$ — продольная и поперечная по отношению к C_3 компоненты электропроводности), термоэдс ($S_{11} = S_{22} = S_{\perp}$ и $S_{33} = S_{||}$) и коэффициента Холла (R_{123} и $R_{132} = R_{312}$). Тензор коэффициента поперечного эффекта Нернста–Эттингсгаузена имеет 3 независимые компоненты Q_{123} , Q_{321} , Q_{132} .

Заметим, что в выражениях для коэффициентов R_{ikl} и Q_{ikl} первый индекс (i) характеризует направление измеряемого электрического поля Холла или Нернста–Эттингсгаузена, второй (k) — плотности тока или градиента температуры соответственно. Третий индекс (l) указывает направление магнитного поля.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Электрофизические параметры исследованных кристаллов приведены в таблице.

Холловская концентрация дырок p определялась из большей компоненты тензора Холла (R_{312}) по формуле

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

где e — модуль заряда электрона.

Как видно из таблицы, введение Se в шихту твердых растворов действительно приводит к снижению концентрации дырок до уровня $p \approx 8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Основные экспериментальные данные приведены на рис. 1–3.

Обсудим полученные экспериментальные данные. Прежде всего отметим, что столь высокие концентрации дырок в исследованных кристаллах позволяют использовать формулы кинетических коэффициентов, справедливые для вырожденной статистики. В согласии с этим утверждением наблюдаемые температурные зависимости кинетических коэффициентов имеют „металлический“ характер. Обе компоненты электропроводности (см. рис. 1) уменьшаются с ростом температуры по степенному закону $\sigma \propto T^{-\nu}$ с постепенным увеличением показателя ν от 0.7 до 1, что характерно для рассеяния носителей тока на фонах в случае сильного вырождения при неизменной концентрации дырок.

Рассмотрим данные по поперечному эффекту Нернста–Эттингсгаузена. Как видно из рис. 2, все 3 независимые компоненты тензора Нернста–Эттингсгаузена

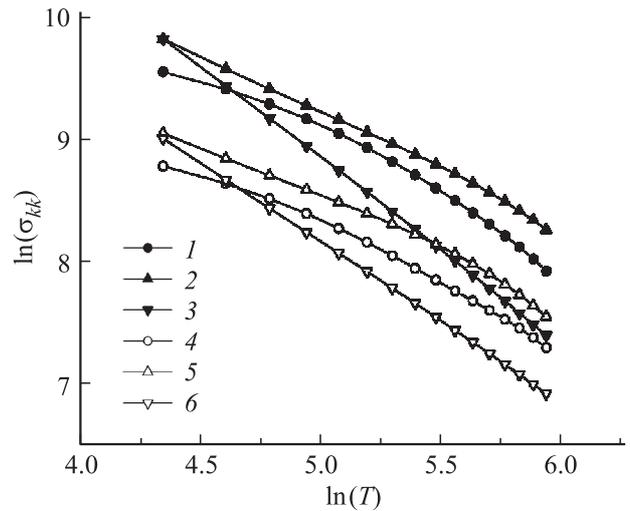


Рис. 1. Электропроводность в логарифмических координатах в плоскости скола $\ln(\sigma_{11})$: 1 — $Sb_2Te_{2.99}Se_{0.01}$, 2 — $Sb_2Te_{2.95}Se_{0.05}$, 3 — $Sb_2Te_{2.9}Se_{0.1}$; вдоль тригональной оси $\ln(\sigma_{11})$: 4 — $Sb_2Te_{2.99}Se_{0.01}$, 5 — $Sb_2Te_{2.95}Se_{0.05}$, 6 — $Sb_2Te_{2.9}Se_{0.1}$. Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице. Размерности $[\sigma] = \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, $[T] = \text{К}$.

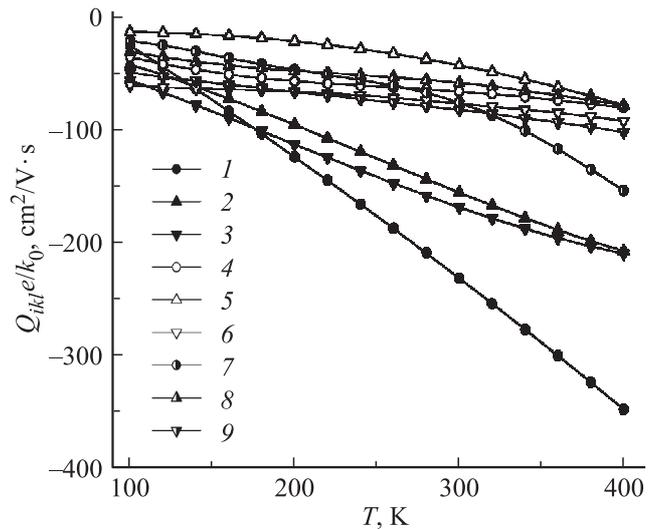


Рис. 2. Температурные зависимости компонент тензора Нернста–Эттингсгаузена. Q_{123} : 1 — $Sb_2Te_{2.99}Se_{0.01}$, 2 — $Sb_2Te_{2.95}Se_{0.05}$, 3 — $Sb_2Te_{2.9}Se_{0.1}$; Q_{132} : 4 — $Sb_2Te_{2.99}Se_{0.01}$, 5 — $Sb_2Te_{2.95}Se_{0.05}$, 6 — $Sb_2Te_{2.9}Se_{0.1}$; Q_{321} : 7 — $Sb_2Te_{2.99}Se_{0.01}$, 8 — $Sb_2Te_{2.95}Se_{0.05}$, 9 — $Sb_2Te_{2.9}Se_{0.1}$. Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице.

Параметры исследованных кристаллов $Sb_2Te_{3-x}Se_x$

№ образца	Содержание селена, x	Концентрация дырок p , 10^{-19} см^{-3}	Электропроводность σ , $(\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$	
			77 К	300 К
1	0	9.0	14000	4450
2	0.01	8.5	14010	4030
3	0.05	8.4	18340	5230
4	0.10	8.2	18330	2380

исследованных составов твердых растворов $Sb_2Te_{3-x}Se_x$ имеют отрицательный знак в диапазоне температур 77–400 К. Коэффициент Нернста–Эттингсгаузена описывается формулой [4,5]

$$Q = \frac{k_0}{e} (R\sigma) \frac{\pi^2}{3} \cdot \frac{k_0 T}{\mu} (r - 1/2), \tag{2}$$

в которой k_0 — постоянная Больцмана, T — температура, r — параметр рассеяния.

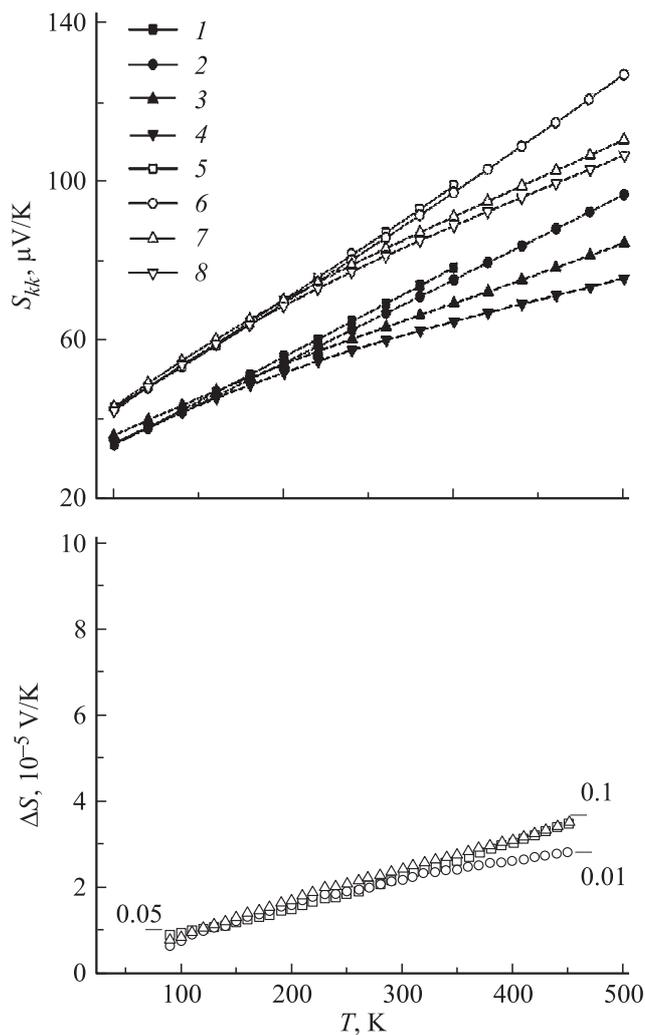


Рис. 3. *a* — температурные зависимости компонент тензора Зеебека в плоскости скола S_{11} : 1 — Sb_2Te_3 , 2 — $\text{Sb}_2\text{Te}_{2.99}\text{Se}_{0.01}$, 3 — $\text{Sb}_2\text{Te}_{2.95}\text{Se}_{0.05}$, 4 — $\text{Sb}_2\text{Te}_{2.9}\text{Se}_{0.1}$; вдоль тригональной оси S_{33} : 5 — Sb_2Te_3 , 6 — $\text{Sb}_2\text{Te}_{2.99}\text{Se}_{0.01}$, 7 — $\text{Sb}_2\text{Te}_{2.95}\text{Se}_{0.05}$, 8 — $\text{Sb}_2\text{Te}_{2.9}\text{Se}_{0.1}$. *b* — температурные зависимости анизотропии термоэдс $\Delta S = S_{33} - S_{11}$. Цифры у кривых означают содержание Se в твердом растворе (x). Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице.

Отметим, что для удобства анализа экспериментальных данных, результаты по поперечному эффекту Нернста—Эттинггаузена предоставлены в виде температурных зависимостей $Q/(k_0/e)$, которые имеют размерность подвижности.

Для наиболее важных и часто реализующихся механизмов рассеяния зависимость времени релаксации τ от энергии носителей ε описывается степенной функцией $\tau \sim \varepsilon^{r-0.5}$. В случае рассеяния дырок на акустических фононах параметр $r = 0$, а для рассеяния на кулоновском потенциале $r = 2$.

В соответствии с формулой (2) отрицательный знак всех компонент Q_{ikl} свидетельствует о том, что параметр рассеяния $r < \frac{1}{2}$ во всем исследованном интервале

температур как в плоскости скола кристаллов, так и в направлении вдоль C_3 . Отметим, что из наиболее распространенных механизмов рассеяния носителей тока в полупроводниках только рассеяние на длинноволновых акустических фононах удовлетворяет этому условию.

Однако, как видно из рис. 3, для исследованных кристаллов характерна значительная анизотропия термоэдс. Это достаточно редкое явление, наблюдаемое только в случае сильно анизотропных кристаллов. Подобный эффект наблюдается в Sb_2Te_3 [6,7], PbSb_2Te_4 [8] и обусловлен смешанным анизотропным механизмом рассеяния дырок, причем наряду с акустическим рассеянием существенную роль играет рассеяние на кулоновском потенциале примесей и дефектов. При одновременном действии нескольких независимых механизмов (смешанный механизм) рассеяния импульса носителей тока складываются частоты рассеяния, т. е. парциальные обратные времена релаксации (τ_i^{-1}):

$$\tau^{-1} = \sum_i \tau_i^{-1}. \quad (3)$$

Результирующее время релаксации уже не является степенной функцией энергии. Тем не менее в случае вырожденной статистики можно ввести эффективный параметр рассеяния через логарифмическую производную времени релаксации на уровне Ферми μ :

$$r_{\text{eff}} = \left. \frac{\partial \ln \tau}{\partial \ln \varepsilon} \right|_{\varepsilon=\mu} + 0.5. \quad (4)$$

В работе [7] показано, что в ромбоэдрических кристаллах типа Sb_2Te_3 тензор времени релаксации характеризуется двумя компонентами:

$$\tau_{33} = \tau_{\parallel} \quad (\text{в направлении тригональной оси}) \quad \text{и} \\ \tau_{\perp} = \tau_{11} = \tau_{22} \quad (\text{в плоскости скола кристаллов}).$$

Таким образом, анизотропия термоэдс описывается выражением

$$\Delta S = S_{33} - S_{11} = \frac{k_0 \pi^2 k_0 T}{e^3 \mu} (r_{33} - r_{11}). \quad (5)$$

Как видно из рис. 3, экспериментальные данные находятся в согласии с формулой (5), $\Delta S \propto T$, причем $r_{33} > r_{11}$ при всех температурах в кристаллах $\text{Sb}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$.

Измерение комбинации из четырех основных кинематических коэффициентов (σ, R, S, Q) позволяет напрямую без дополнительных предположений оценить эффективный параметр и его анизотропию.

В кубических кристаллах в случае сильного вырождения электронного газа справедливо соотношение [4]

$$\frac{Q}{R\sigma S} = \frac{r_{\text{eff}} - 0.5}{r_{\text{eff}} + 1}, \quad (6)$$

которое легко обобщается на случай анизотропных кристаллов с учетом анизотропии (тензорности) времени релаксации.

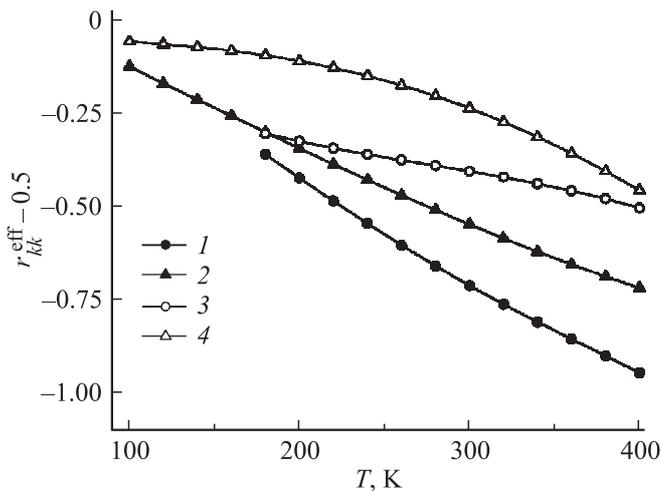


Рис. 4. Эффективный параметр рассеяния в плоскости скола $r_{11}^{eff} - 0.5$: 1 — $Sb_2Te_{2.95}Se_{0.05}$, 2 — $Sb_2Te_{2.9}Se_{0.1}$; вдоль тригональной оси $r_{33}^{eff} - 0.5$: 3 — $Sb_2Te_{2.95}Se_{0.05}$, 4 — $Sb_2Te_{2.9}Se_{0.1}$. Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице.

Компоненты тензора Нернста–Эттингсгаузена равны:

$$Q_{ikl} = \frac{k_0 \pi^2 k_0 T}{e^3 \mu} R_{ikl} \sigma_{kk} \left. \frac{\partial \ln \tau_{kk}}{\partial \ln \varepsilon} \right|_{\varepsilon=\mu} \quad (7)$$

Соотношение (5) принимает вид

$$\frac{Q_{ikl}}{R_{ikl} \sigma_{kk} S_{kk}} = \frac{r_{kk} - 0.5}{r_{kk} + 1} \quad (8)$$

С помощью формулы (8) были рассчитаны эффективные параметры рассеяния дырок вдоль C_3 (r_{33}) и в плоскости скола кристаллов $r_{11} = r_{22}$. Полученные результаты приведены на рис. 4. Следует отметить, что при низких температурах все значения параметров рассеяния $0 < r_{kk} < 0.5$, что согласуется со смешанным механизмом рассеяния ($\Delta S \neq 0$) отрицательным знаком всех коэффициентов Нернста–Эттингсгаузена при доминировании рассеяния на акустических колебаниях решетке.

К сожалению, оценки показывают, что точность расчетов абсолютных значений параметров рассеяния r_{kk} при низких температурах невелика, не превышает 20%. Это обстоятельство не позволяет корректно определить величину $\Delta r = r_{33} - r_{11}$ при низких температурах.

Из данных по анизотропии термоэдс следует, что $r_{33} > r_{11}$, что означает больший вклад примесного рассеяния в r_{eff} , для которого в случае двух доминирующих механизмов рассеяния справедливо выражение

$$r_{eff} = r_1 \frac{u_1}{u} + r_2 \frac{u_2}{u} \quad (9)$$

где r_i и u_i — парциальные вклады и эффективный параметр рассеяния, и полную подвижность u :

$$u^{-1} = u_1^{-1} + u_2^{-1}.$$

С ростом температуры, как видно из рис. 4, все параметры рассеяния (r_{kk}) уменьшаются, растет вклад колебаний кристаллической решетки в рассеяние дырок и при $T \gtrsim 200$ К эффективные параметры становятся отрицательными. Это свидетельствует о необходимости учета дополнительного механизма рассеяния дырок с сильной энергетической зависимостью времени релаксации вблизи уровня Ферми. Таким механизмом рассеяния, на наш взгляд, может быть межзонное рассеяние дырок, которое наблюдалось в работах [9 и 10].

В пользу возможного сложного строения валентной зоны твердых растворов $Sb_2Te_{3-x}Se_x$ свидетельствуют данные по температурной зависимости коэффициента Холла. Обе компонента тензора Холла растут с температурой ($R_{400\text{K}}/R_{77\text{K}} = 1.4$).

4. Заключение

С помощью измерения температурной зависимости, удельной электропроводности, коэффициентов Зеебека, Холла и Нернста–Эттингсгаузена и их анизотропии в твердых растворах $Sb_2Te_{3-x}Se_x$ исследованы механизмы рассеяния дырок.

Существование анизотропии термоэдс свидетельствует о смешанном механизме рассеяния дырок на акустических фононах и кулоновском потенциале примесей и дефектов.

Отрицательный знак всех компонент тензора Нернста–Эттингсгаузена обусловлен доминирующим характером рассеяния дырок на колебаниях решетки.

Сделанные оценки показывают, что примесное рассеяние вносит больший относительный вклад в рассеяние дырок в направлении тригональной оси кристаллов.

При температурах $T \gtrsim 200$ К все параметры рассеяния в плоскости скола и вдоль тригональной оси кристаллов становятся отрицательными, что, по-видимому, связано с межзонным рассеянием дырок.

Список литературы

- [1] A. von Middendorff, K. Dietrich, G. Landwehr. Sol. St. Commun. **13**, 443 (1973).
- [2] Т.Е. Свечникова, Л.Е. Шелимова, П.П. Константинов, М.А. Кретьова, Е.С. Авилов, В.С. Земсков, Х. Штиве, А. Зубер, Е. Мюллер. Неорг. матер., **41** (10), 1186 (2005).
- [3] Л.Д. Иванова, Л.Е. Петрова, Ю.В. Гранаткина, В.С. Земсков и др. Неорг. матер., **47**, (5), 521 (2011).
- [4] Б.М. Аскеров. *Электронные явления переноса в полупроводниках* (М., Наука, 1985).
- [5] Гольцман Б. М. Пленочные термоэлементы: физика и применение / Б.М. Гольцман, З.М. Дашевский, В.И. Кайданов, Н.В. Коломоец. *Пленочные термоэлементы: физика и применение* (М., Наука, 1983).
- [6] М.К. Житинская, С.А. Немов, Л.Д. Иванова. ФТТ, **44** (1), 41 (2002).
- [7] С.А. Немов, Г.Л. Тарантасов, В.И. Прошин, М.К. Житинская и др. ФТП, **43** (12), 1629 (2009).

- [8] С.А. Немов, М.К. Житинская, Л.Е. Шелимова, Т.Е. Свечникова. ФТТ, **50** (7), 1166 (2008).
- [9] С.А. Немов, Н.М. Благих, Л.Д. Иванова. ФТТ, **56** (9), 1696 (2014).
- [10] С.А. Немов, Н.М. Благих, Л.Е. Шелимова. ФТП, **47** (1), 18 (2013).

Редактор Т.А. Полянская

Anisotropic mixed scattering mechanism of holes in the crystals $\text{Sb}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ ($0 \leq x \leq 0.1$) according to the Nernst–Ettingshausen and Seebeck effect

S.A. Nemov^{*+}, N.M. Blagikh[•], A. Allahkhah^{*}, L.D. Ivanova[■]

* St. Petersburg State Politechnic University,
195251 St. Peterburg, Russia

+ Zabaykalsky State University,
672039 Chita, Russia

• Fsue „RI POISK“,
195197 St. Petersburg, Russia

■ A.A. Baikov Institute
of Metallurgy and Material Science,
Russian Academy of Sciences,
119991 Moscow, Russia

Abstract The temperature dependences the three independent Nernst–Ettingshausen coefficients tensor (Q_{ikl}) with the conductivity, Hall, Seebeck coefficients of the layered single crystals of $p\text{-Sb}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ ($0 \leq x \leq 0.1$) and were investigated. Found that all the $Q_{ikl} < 0$ in the investigated crystals of solid solutions in the temperature range 77–400 K. Data on the Nernst–Ettingshausen effect and the observed anisotropy of the Seebeck coefficient testify a mixed mechanism of anisotropic scattering of holes by acoustic phonons and by impurities and defects with a predominant contribution of scattering by lattice vibrations in the cleavage plane of the crystal, and also in the direction of the trigonal axis. The scattering parameters assessments of the four kinetic coefficients showed that as the temperature increases, it is reduced due to the force of phonon scattering. At higher temperatures ($T \gtrsim 200$ K), they become negative, which is apparently due to the interband scattering of holes in the additional extremum of the valence band.