Влияние легирования медью на кинетические коэффициенты и их анизотропию в PbSb₂Te₄

© С.А. Немов^{*,**¶}, Н.М. Благих^{*}, Н.С. Дёма^{*}, М.К. Житинская^{*}, В.И. Прошин,^{*} Т.Е. Свечникова^{***}, Л.Е. Шелимова^{***}

* Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,

195251 Санкт-Петербург, Россия

** Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,

194021 Санкт-Петербург, Россия

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

(Получена 29 сентября 2011 г. Принята к печати 10 октября 2011 г.)

На анизотропных монокристаллах PbSb₂Te₄ и PbSb₂Te₄: Си измерены девять основных независимых компонент эффектов Холла, электропроводности, термоэдс, Нернста—Эттингсгаузена и их анизотропия в диапазоне 77–450 К. Кристаллы PbSb₂Te₄ имеют высокую концентрацию дырок ($p \approx 3 \cdot 10^{20}$ см⁻³). Медь проявляет донорное действие и существенно (примерно в 2 раза) снижает концентрацию дырок в PbSb₂Te₄. Температурные зависимости кинетических коэффициентов, за исключением эффекта Холла, имеют вид, характерный для однозонной модели. Значительная анизотропия коэффициента Холла $R_{123}/R_{321} \approx 2$ при низких температурах свидетельствует о многоэллипсоидной модели энергетического спектра дырок в PbSb₂Te₄.

Существенной особенностью данных по явлениям переноса является большая анизотропия термоэдс ($\Delta S \approx 60-75 \,\mathrm{mkB/K}$) в области примесной проводимости, обусловленная смешанным механизмом рассеяния. Данные по анизотропии поперечного эффекта Нернста–Эттингсгаузена подтверждают смешанный механизм рассеяния дырок, причем в плоскости скола доминирует рассеяние на акустических фононах, а в направлении тригональной оси значительным оказывается примесное рассеяние. Легирование медью усиливает роль примесного рассеяния в направлении тригональной оси c_3 , в результате чего две компоненты тензора Нернста–Эттингсгаузена Q_{321} и Q_{132} в монокристалле PbSb₂Te₄: Си при низких температурах положительны, в то время как в нелегированном кристалле положительна только компонента Q_{321} .

1. Введение

Соединение PbSb₂Te₄ принадлежит к новым перспективным термоэлектрическим материалам и относится к классу слоистых тетрадимитоподобных халькогенидов с ромбоэдрической симметрией (пространственная группа $R\bar{3}m$). Часто для описания подобных структур используют гексагональную элементарную ячейку, которая в PbSb₂Te₄ содержит три семислойных пакета Te-Sb-Te-Pb-Te-Sb-Te, чередующихся в направлении тригональной оси c_3 , и имеет следующие параметры: a = 0.4350(1) нм, c = 4.1712(2) нм [1,2].

Однако практическое использование данного соединения сдерживается достаточно высокой величиной концентрации носителей тока, что связано с большим количеством собственных дефектов, образующихся в результате заметного отклонения состава от стехиометрии при кристаллизации. Так, монокристаллы PbSb₂Te₄, исследованные в статьях [3,4], имели дырочный тип проводимости с концентрацией носителей $p \approx 3 \cdot 10^{20}$ см⁻³.

В настоящей работе снижение концентрации дырок было произведено введением примеси меди, поскольку ожидалось, что медь окажет сильное донорное действие, превращаясь при этом в положительно заряженный ион [5].

В статье представлены результаты экспериментального исследования влияния примеси меди в PbSb₂Te₄ на кинетические эффекты Холла, электропроводности, термоэдс и Нернста-Эттингсгаузена и произведено сравнение кинетических коэффициентов с данными для нелегированного образца.

Анализ экспериментальных данных проведен в рамках однозонной модели зонного спектра и смешанного механизма рассеяния.

2. Образцы

Монокристаллы PbSb₂Te₄ и PbSb₂Te₄: Си были выращены методом Чохральского с подпиткой жидкой фазой из плавающего тигля. Составы кристаллов идентифицированы с помощью рентгенографического исследования монокристаллических сколов с использованием автоматического дифрактометра ДРОН-УМ (Си K_{α} -излучение) в Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова.

Дополнительно с помощью термозонда был произведен контроль однородности кристаллов по разбросу значений коэффициента термоэдс, который для разных участков образца не превышал 5%.

3. Методика эксперимента

Кристаллы $PbSb_2Te_4$ обладают ромбоэдрической симметрией (пространственная группа $R\bar{3}m$) и поэтому их свойства сильно анизотропны. Для исследования

¹¹⁹⁹⁹¹ Москва, Россия

[¶] E-mail: nemov_s@mail.ru

их кинетических свойств в разных направлениях из монокристаллического слитка были вырезаны два монокристаллических образца с размерами $4 \times 4 \times 10$ мм, в которых больший размер лежал либо в плоскости скола, либо вдоль оси c_3 , соответственно. Это позволило измерить все девять независимых компонент основных тензоров кинетических коэффициентов: Холла R_{123} , R_{321} , Зеебека S_{11} , S_{33} , электропроводности σ_{11} , σ_{33} , Нернста–Эттингсгаузена Q_{123} , Q_{132} , Q_{321} (ось 3 параллельна направлению тригональной оси c_3 в монокристалле, а индексы в порядке расположения: первый — направление измеряемого электрического поля, второй — направление электрического тока или градиента температуры, третий — направление магнитного поля). Измерения проводились в диапазоне температур 77–450 К.

Экспериментальные результаты и их описание

Температурные зависимости исследованных кинетических коэффициентов монокристалов PbSb₂Te₄ и PbSb₂Te₄: Си представлены на рис. 1–4.

Как видно из рис. 1, коэффициенты Холла R_{123} и R_{321} положительны во всем исследованном диапазоне температур, что свидетельствует о дырочном типе проводимости. Существенной особенностью полученных результатов является значительный рост коэффициента Холла с повышением температуры $(R_{ikl}(300 \text{ K})/R_{ikl}(77 \text{ K}) \approx 1.8-2)$. Отметим, что обе компоненты тензора Холла в монокристалле с примесью Си больше, чем в нелегированном, что свидетельствует об уменьшении концентрации дырок при легировании PbSb₂Te₄ медью.



Рис. 1. Температурные зависимости компонент Холла R_{ikl} : $I - R_{123}$ (PbSb₂Te₄), $2 - R_{123}$ (PbSb₂Te₄:Cu), $3 - R_{321}$ (PbSb₂Te₄), $4 - R_{321}$ (PbSb₂Te₄:Cu).



Рис. 2. Температурные зависимости компонент электропроводности σ_{ii} : $1 - \sigma_{11}$ (PbSb₂Te₄), $2 - \sigma_{11}$ (PbSb₂Te₄:Cu), $3 - \sigma_{33}$ (PbSb₂Te₄), $4 - \sigma_{33}$ (PbSb₂Te₄:Cu).

Следует также отметить, что наличие значительной анизотропии коэффициента Холла ($R_{123}/R_{321} \approx 2$) при низких температурах свидетельствует о многоэллипсоидной модели энергетического спектра дырок в PbSb₂Te₄.

Компоненты тензора электропроводности (σ_{11} и σ_{33}) (рис. 2) уменьшаются с ростом температуры и имеют "металлический" вид, что характерно для сильно легированных полупроводников. В монокристалле с примесью Си наблюдается заметное увеличение электропроводности σ_{33} при температурах ниже 250 К.

Обе компоненты термоэдс (S_{11} и S_{33}) для обоих монокристаллов (рис. 3, *a*) положительны, как и компоненты тензора Холла, что подтверждает сделанное выше предположение о дырочном типе проводимости. При температурах вблизи 100 К кристаллы с примесью Си имеют более высокие значения термоэдс, что коррелирует с уменьшением концентрации дырок.

Для легированных и нелегированных кристаллов PbSb₂Te₄ характерна значительная анизотропия термоэдс: $\Delta S = S_{33} - S_{11}$. Кристалл PbSb₂Te₄: Си имеет несколько меньшую анизотропию ΔS (рис. 3, *b*), поскольку при температурах выше комнатной компонента термоэдс S_{33} в кристалле с медью становится меньше, чем в PbSb₂Te₄, а компонента S_{11} в PbSb₂Te₄: Си остается выше, чем в нелегированном.

Данные по поперечному эффекту Нернста–Эттингсгаузена приведены на рис. 4 в виде величин $Q_{ikl} \cdot e/k_0$ (e — заряд электрона, k_0 — постоянная Больцмана), имеющих размерность см²/В · с. В связи с этим величина $|Q_{ikl} \cdot e/k_0|$ называется нернстовской подвижностью. Кристалл PbSb₂Te₄ с примесью Си имеет бо́льшую нернстовскую подвижность, чем нелегированный образец.

Отличительной особенностью экспериментальных данных для кристаллов PbSb₂Te₄: Си является по-

ложительный знак двух компонент тензора Нернста-Эттингсгаузена Q_{321} и Q_{132} , в то время как в PbSb₂Te₄ две компоненты (Q_{123} и Q_{132}) отрицательны и одна компонента (Q_{321}) положительна.

Наблюдаемая температурная зависимость компонент тензора Нернста-Эттингсгаузена обусловлена влиянием двух факторов: увеличением k_0T и снижением с температурой холловской подвижности $|R_{ikl}|\sigma_{kk}$ в соответствии с формулой

$$Q_{ikl} = \frac{k_0}{e} \frac{\pi^2}{3} \frac{k_0 T}{\mu} \left| R_{ikl} \right| \sigma_{kk} \left. \frac{\partial \ln \tau_{ii}}{\partial \ln \varepsilon} \right|_{\mu}, \tag{1}$$

где μ — химический потенциал; R_{ikl} — коэффициент Холла; σ_{kk} — удельная электропроводность; $|R_{ikl}|\sigma_{kk}$ —



Рис. 3. *а* — температурные зависимости компонент термоэдс S_{ii} : *I* — S_{11} (PbSb₂Te₄), *2* — S_{11} (PbSb₂Te₄:Cu), *3* — S_{33} (PbSb₂Te₄), *4* — S_{33} (PbSb₂Te₄:Cu). *b* — температурные зависимости анизотропии термоэдс ΔS : *I* — PbSb₂Te₄, *2* — PbSb₂Te₄:Cu.



Рис. 4. Температурная зависимость компонент тензора Нернста-Эттингсгаузена Q_{ikl} : $I - Q_{321}$ (PbSb₂Te₄:Cu), $2 - Q_{321}$ (PbSb₂Te₄), $3 - Q_{132}$ (PbSb₂Te₄:Cu), $4 - Q_{132}$ (PbSb₂Te₄), $5 - Q_{123}$ (PbSb₂Te₄:Cu), $6 - Q_{123}$ (PbSb₂Te₄).

холловская подвижность носителей тока; τ_{ii} — время релаксации; ε — энергия носителей тока; T — температура.

Отметим, что ранее положительного знака компонент тензора Нернста—Эттингсгаузена в области примесной проводимости в узкозонных полупроводниках $A^V B^{VI}$, а также $A^{IV} B^{VI}$ не наблюдалось [4–7].

5. Обсуждение результатов

Температурные зависимости кинетических коэффициентов, за исключением эффекта Холла, имеют вид, характерный для однозонной модели валентной зоны. Кроме того, зонная структура тетрадимитоподобных халькогенидов практически не изучена, поэтому обсуждение результатов проведем в рамках однозонной модели.

5.1. Оценка концентрации дырок

Наблюдаемая анизотропия коэффициента Холла в случае сильного вырождения носителей тока в однозонной модели может быть объяснена анизотропией эффективной массы в многоэллипсоидной модели зонной структуры.

В случае сильного вырождения в однозонной модели зонной структуры и слабом магнитном поле коэффициент Холла описывается формулой:

$$R = A/(en), \tag{2}$$

в которой холл-фактор A имеет два сомножителя $(A = A_{\tau} \cdot A_{m^*})$, определяемые в свою очередь време-

нем релаксации A_{τ} и анизотропией эффективной массы A_{m^*} . A_{τ} в случае сильного вырождения равен единице, а A_{m^*} всегда меньше единицы. Поэтому оценка концентрации дырок по формуле (2) проводилась из большей компоненты Холла (R_{123}) при 77 К и дала значение $p = 1.7 \cdot 10^{20}$ см⁻³ для PbSb₂Te₄: Си и $p = 3.2 \cdot 10^{20}$ см⁻³ для PbSb₂Te₄ соответственно. Как и ожидалось, медь проявляет донорное действие и снижает концентрацию дырок практически в 2 раза. Столь высокие концентрации дырок ($p \approx 10^{20}$ см⁻³) позволяют анализировать экспериментальные данные с использованием формул для вырожденной статистики.

5.2. Подвижность дырок

Из рис. 2 видно, что с ростом температуры электропроводность σ убывает по степенному закону, как $\sigma \propto T^{-\nu}$, где величина ν определяется механизмами рассеяния. Следует отметить, что с повышением температуры наблюдается усиление температурной зависимости подвижности и коэффициент и в плоскости скола (σ_{11}) возрастает от 0.5 до 1.1 для PbSb₂Te₄:Си и от 0.5 до 0.8 для PbSb₂Te₄, соответственно. Приближение температурной зависимости электропроводности и подвижности к закону 1/Т для вырожденных образцов соответствует представлениям об акустическом механизме рассеяния. Вдоль оси c_3 (σ_{33}) коэффициент vвозрастает от 0.3 до 0.4 для PbSb₂Te₄:Си и от 0.25 до 0.45 для PbSb₂Te₄, соответственно. Меньший показатель *v* в направлении тригональной оси свидетельствует о смешанном механизме рассеяния, по-видимому, наблюдается рассеяние дырок на акустических фононах и на кулоновском потенциале примесей, причем с ростом температуры вклад акустического рассеяния растет.

5.3. Анизотропия термоэдс

PbSb₂Te₄ одно из немногих соединений, в котором наблюдается значительная анизотропия термоэдс (ΔS при комнатной температуре достигает 75 мкB/К для PbSb₂Te₄ и 60 мкB/К для PbSb₂Te₄ : Сu соответственно). Наиболее вероятной причиной появления анизотропии термоэдс является смешанный механизм рассеяния с разными доминирующими механизмами вдоль различных кристаллографических направлений. В большинстве легированных полупроводников основными механизмами рассеяние на длинноволновых акустических фононах и кулоновском потенциале примесей, для которых энергетическая зависимость времени релаксации $\tau(\varepsilon)$ описывается степенной зависимостью:

$$\tau(\varepsilon) \propto \varepsilon^{r-0.5},\tag{3}$$

где *r* — параметр рассеяния, равный нулю при рассеянии на акустических фононах и двум при рассеянии на кулоновском потенциале ионизованных примесей.

Из данных, приведенных на рис. 3, *b*, видно, что легирование медью PbSb₂Te₄ приводит к снижению анизотропии термоэдс, причем с ростом температуры различие увеличивается. Это связано с уменьшением концентрации дырок в монокристалле с примесью Си и увеличением вклада акустического рассеяния.

5.4. Оценка химического потенциала

В случае вырожденной статистики коэффициент термоэдс описывается выражением

$$\frac{S}{k_0/e} = \frac{\pi^2}{3} (r+1) (\mu^*)^{-1}, \tag{4}$$

где μ^* — приведенный химический потенциал.

Определим μ^* с помощью формулы (4), подставив экспериментальные значения термоэдс в плоскости скола, а также предположив акустический механизм рассеяния дырок (параметр рассеяния r = 0) в соответствии с данными для поперечного эффекта Нернста–Эттингсгаузена. У всех исследованных кристаллов коэффициент Нернста–Эттингсгаузена Q_{123} отрицателен, что означает в соответствии с формулой (1), что величина эффективного параметра рассеяния r < 0.5. Наиболее распространенным механизмом рассеяния, удовлетворяющим этому условию, является рассеяние на акустических фононах. Найденная таким образом величина приведенного химического потенциала $\mu^* = 23$ при 77 К для PbSb₂Te₄:Си и больше пяти во всем исследуемом диапазоне температур для обоих монокристаллов.

С помощью найденного приведенного химического потенциала на основе формулы (4) найдена величина параметра рассеяния в направлении тригональной оси c_3 при подставлении соответствующих компонент термоэдс и Нернста—Эттингсгаузена. Полученная величина параметра рассеяния для обоих монокристаллов близка к двум, что свидетельствует о доминирующем влиянии рассеяния дырок на кулоновском потенциале примесей вдоль тригональной оси c_3 .

5.5. Зависимость термоэдс от концентрации дырок

В рамках однозонной модели и вырожденной статистики коэффициент термоэдс пропорционален концентрации носителей тока в степени минус две трети, т. е. $S \propto p^{-2/3}$. Отношение экспериментальных значений коэффициентов термоэдс в плоскости скола для легированного медью и нелегированного монокристаллов дает величину $S_{11}(\text{Cu})/S_{11} \approx 1.50$ при температуре 100 K, что практически совпадает с отношением концентраций дырок $(p(\text{Cu})/p)^{-2/3} \approx 1.52$.

Таким образом, наблюдаемое изменение термоэдс при легировании медью действительно связано с изменением концентрации носителей тока.

5.6. Поперечный эффект Нернста—Эттингсгаузена

Ввиду малоизученности соединения PbSb₂Te₄ проведем качественное объяснение данных по анизотропии поперечного эффета Нернста–Эттингсгаузена.

При измерении компоненты тензора Нернста– Эттингсгаузена Q_{123} магнитное поле параллельно тригональной оси c_3 , сила Лоренца действует в плоскости, перпендикулярной плоскости скола. В этой же плоскости расположен вектор потока носителей тока, созданный градиентом температуры. Так что в магнитном поле отклонение потока носителей происходит исключительно в плоскости скола кристаллов PbSb₂Te₄, в которой доминирует рассеяние на акустических фононах, что и обеспечивает отрицательный знак Q_{123} во всех исследованных кристаллах.

При измерении двух других компонент Q_{321} и Q_{132} отклонение носителей тока происходит с пересечением плоскостей скола (вдоль оси c_3). Причем в компоненте Q_{132} основной поток носителей полностью пересекает плоскости спайности с отклонением в плоскость скола, а в компоненте Q_{321} основной поток носителей движется в плоскости скола и, отклоняясь, пересекает их. В результате в этих направлениях вклад ионного рассеяния становится существенным и коэффициенты Нернста-Эттингсгаузена Q_{321} и Q_{132} имеют положительный знак при низких температурах.

Отметим, что для кристаллов, легированных медью, характерно смещение графиков $Q_{ikl}(T)$ в область положительных значений коэффициента Нернста—Эттингсгаузена. По-видимому, это связано с тем, что атомы меди при легировании монокристалла PbSb₂Te₄ встраиваются в виде ионов преимущественно между септетами (плоскостями спайности), увеличивая парциальный вклад рассеяния на кулоновском потенциале примесей в подвижность:

$$(U^{-1} = U_1^{-1} + U_2^{-1}), (5)$$

в которой U — подвижность, обусловленная всеми механизмами рассеяния; U_1 — парциальная подвижность, обусловленая рассеянием на акустических фононах; U_2 — парциальная подвижность, обусловленная рассеянием на ионах примеси.

С повышением температуры растет количество фононов и их вклад в рассеяние дырок, что приводит к уменьшению нернстовской подвижности и смене знака компоненты Q_{132} .

К сожалению, попытка количественной обработки экспериментальных данных в однозонной модели на основе четырех кинетических коэффициентов: Холла R_{ikl} , Зеебека S_{kk} , электропроводности σ_{kk} и Нернста—Эттингсгаузена Q_{ikl} — оказалась неудачной, что свидетельствует о более сложном строении валентной зоны PbSb₂Te₄. Об этом также свидетельствуют данные по температурной зависимости коэффициентов Холла. Однако на качественном уровне использование однозонной модели позволило объяснить все имеющиеся экспериментальные данные.

6. Заключение

На анизотропных монокристаллах PbSb₂Te₄ и PbSb₂Te₄: Си измерены девять основных независимых компонент тензоров кинетических коэффициентов Холла, электропроводности, термоэдс, Нернста–Эттингсгаузена и их анизотропия в диапазоне температур 77–450 К.

Медь, введенная в PbSb₂Te₄, проявляет донорное действие и существенно снижает концентрацию дырок.

Существенной особенностью данных по явлениям переноса является большая анизотропия термоэдс, обусловленная смешанным механизмом рассеяния, что согласуется с данными по анизотропии поперечного эффекта Нернста—Эттингсгаузена, подтверждающими смешанный механизм рассеяния дырок в PbSb₂Te₄, причем в плоскости скола доминирует рассеяние на акустических фононах, а в направлении тригональной оси значительным оказывается примесное рассеяние. Легирование кристаллов медью усиливает влияние примесного рассеяния, в результате две компоненты тензора Нернста—Эттингсгаузена Q_{321} и Q_{132} в монокристалле PbSb₂Te₄: Си имеют положительный знак, в отличие от нелегированного PbSb₂Te₄, в котором положительна только компонента Q_{321} .

Список литературы

- Л.Е. Шелимова, О.Г. Карпинский, П.П. Константинов, Т.Е. Свечникова, Е.С. Авилов, М.А. Кретова. В.С. Земсков. Перспективные материалы, № 3, 5 (2006).
- [2] Л.Е. Шелимова, Т.Е. Свечникова, П.П. Константинов, О.Г. Карпинский, В.С. Земсков. Неорг. матер., 43, 165 (2007).
- [3] М.К. Житинская, С.А. Немов, Л.Е. Шелимова, Т.Е. Свечникова, П.П. Константинов. ФТТ, 50, 8 (2008).
- [4] С.А. Немов, М.К. Житинская, Л.Е. Шелимова, Т.Е. Свечникова, П.П. Константинов. ФТТ, 50, 1166 (2008).
- [5] М.К. Житинская, С.А. Немов, Т.Е. Свечникова. ФТП, 41, 1158 (2007).
- [6] М.К. Житинская, С.А. Немов, А.А. Мухтарова, Л.Е. Шелимова, Т.Е. Свечникова, П.П. Константинов. ФТП, 44, 759 (2010).
- [7] М.К. Житинская, С.А. Немов, Л.Д. Иванова. ФТТ, 44, 41 (2002).

Редактор Л.В. Беляков

The effect of doping with copper on the transport phenomena in crystal PbSb₂Te₄

S.A. Nemov^{*,**}, N.M. Blagih^{*}, N.S. Dema^{*}, M.K. Zhitinskaya^{*}, V.I. Proshin^{*}, T.E. Svechnikova^{***}, L.E. Shelimova^{***}

* St. Petersburg State Polytechnic University, 195251 St. Petersburg, Russia
** loffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences, 194021 St. Petersburg, Russia
*** Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russia

Abstract The nine major independent components: Hall effect, electrical conductivity, thermoelectric power, Nernst-Ettingshausen and their anisotropy were measired on the anisotropic single crystals PbSb₂Te₄, PbSb₂Te₄:Cu in the range of 77–450 K. The crystals PbSb₂Te₄ have a high concentration hole $(p \approx 3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3})$. Copper exhibits donor effect and sighificantly (about twice) reduces the concenteration of holes in PbSb₂Te₄. Temperature dependences of kinetic coefficients, with the exception of the Hall effect, have the form characteristic of the single-band model. A significant anisotropy of the Hall coefficient $R_{123}/R_{321} \approx 2$ at low temperatures indicates on the multy ellipsis model of the energy spectrum of holes in PbSb₂Te₄.

An important feature of the data on transport phenomena is the strong anisotropy of the thermoelectric power $(\Delta S \approx 60-75 \text{ mV/K})$ in the field of impurity conduction due to mixed scattering mechanism. Data on the anisotropy of the transverse Nernst-Ettingshauzen effect confirm the mixed scattering mechanosm of holes. The scattering of holes dominates on the acoustic phonons in the cleavage plane, and the significant impurity scattering appears along the trigonal axis direction. Doping with copper increases the role of impurity scattering in the direction of the trigonal axis, c_3 . So, two components of the Nernst-Ettingshausen Q_{321} , Q_{123} of a single crystal PbSb₂Te₄:Cu are positive at low temperatures, while only one component Q_{321} is positive in the undoped crystal.