

Об анизотропии рассеяния дырок в слоистом соединении PbSb_2Te_4 по данным коэффициента Нернста–Эттингсгаузена

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

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

* Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,
119991 Москва, Россия
E-mail: nemov_s@mail.ru

(Поступила в Редакцию 6 декабря 2007 г.)

На анизотропном монокристалле слоистого соединения $p\text{-PbSb}_2\text{Te}_4$ экспериментально измерены три независимые компоненты тензора Нернста–Эттингсгаузена Q_{ikl} , причем компоненты Q_{123} и Q_{132} отрицательны, а $Q_{321} > 0$. Полученные экспериментальные данные по анизотропии коэффициента Нернста–Эттингсгаузена обсуждаются вместе с литературными данными по термоэдс, эффекту Холла и электропроводности. Выполненный анализ показывает, что экспериментальные данные по кинетическим эффектам в $p\text{-PbSb}_2\text{Te}_4$ в основных чертах могут быть объяснены в рамках однозонной модели зонного спектра и смешанного механизма рассеяния дырок, если предположить, что в плоскости скола доминирует рассеяние на акустических фононах, а в направлении тригональной оси c_3 — рассеяние на ионах примеси.

PACS: 72.20.Mу, 72.20.Па

1. Введение

Кристаллы PbSb_2Te_4 относятся к классу слоистых тетрадимитоподобных халькогенидов со сложными кристаллическими решетками [1] и имеют ромбоэдрическую симметрию. Для подобных слоистых структур часто используют гексагональную элементарную ячейку. Для этого соединения она имеет следующие параметры: $a = 0.4350(1)$ nm, $c = 4.1712(2)$ nm (пространственная группа $R3m$) [1]. 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, теплопроводности, коэффициентов Зеебека и Холла. В настоящей работе представлены экспериментальные результаты по изучению анизотропии коэффициента Нернста–Эттингсгаузена. Анализ полученных данных вместе с данными по другим кинетическим коэффициентам [2,3] позволяет получить информацию об особенностях зонного спектра и механизмах рассеяния носителей тока в исследуемом соединении.

2. Кристаллы и эксперимент

Монокристаллы соединения PbSb_2Te_4 выращены методом Чохральского с подпиткой жидкой фазой из плавающего тигля. Соединение идентифицировано с помощью рентгенографического исследования монокристаллических сколов с использованием автоматического дифрактометра ДРОН-УМ (CuK_α -излучение).

Однородность образцов контролировалась с помощью термозонда. Разброс значений коэффициента тер-

моэдс S для разных участков образцов не превышал $\pm 2\%$.

В тетрадимитоподобных кристаллах, обладающих тригональной симметрией, а именно такой симметрией обладают исследуемые кристаллы, 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_{ikl} : R_{123} и R_{321} , тензор коэффициента Нернста–Эттингсгаузена — три независимые компоненты Q_{ikl} : Q_{123} , Q_{132} и Q_{321} . Первый индекс i означает направление измеряемого электрического поля, второй k — направление тока или потока тепла, третий l — направление магнитного поля. Таким образом, электрическое поле эффекта Нернста–Эттингсгаузена (ЭНЭ) может быть записано в виде $E'_i = Q_{ikl} \frac{\partial T}{\partial x_k} B_l$ (по повторяющимся индексам суммирование не производится). В связи с этим кристаллы были вырезаны в двух направлениях: вдоль и поперек плоскостей спайности. Температурный диапазон измерений ЭНЭ составлял 100–420 К.

На рис. 1 приведены экспериментальные температурные зависимости трех компонент тензора коэффициента Нернста–Эттингсгаузена Q_{ikl} . Все компоненты имеют разную величину. Две компоненты коэффициента Нернста–Эттингсгаузена, Q_{123} и Q_{132} , отрицательны во всем исследованном диапазоне температур, причем их модуль растет приблизительно линейно с температурой. Коэффициент Q_{312} положителен вплоть до температуры 400 К, далее меняет знак. Величина Q_{312} растет пропорционально температуре при низких температурах ($T \sim 100$ К), достигает максимума в районе 250 К, затем уменьшается.

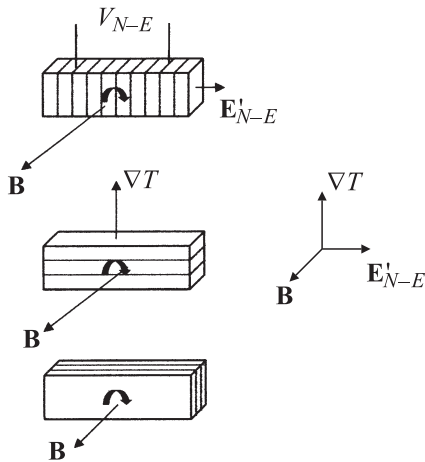
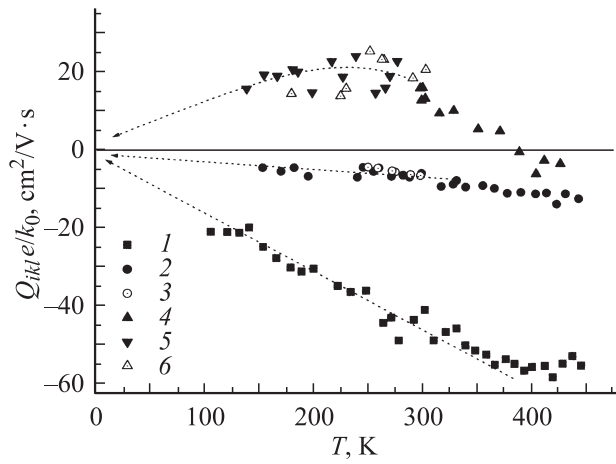


Рис. 1. Температурные зависимости тензора коэффициента Нернста-Эттингсгаузена Q_{ikl} . 1 — Q_{123} , 2,3 — Q_{132} , 4-6 — Q_{321} . На вставках показана взаимная ориентация измеряемого электрического поля E'_{N-E} (эдс V_{N-E}), градиента температуры ∇T , магнитного поля B и плоскости скола кристаллов $PbSb_2Te_4$. Ось c_3 направлена перпендикулярно плоскостям спайности образца.

3. Основные соотношения

В кубических кристаллах коэффициент Нернста-Эттингсгаузена Q в условиях сильного вырождения газа носителей тока ($\mu^* = \mu/k_0T \gg 1$, где μ — химический потенциал, T — температура) определяется выражением

$$Q = \frac{k_0}{e} \frac{\pi^2}{3} \frac{k_0T}{\mu} |R|\sigma (\partial \ln \tau / \partial \ln \varepsilon)_{\varepsilon=\mu}, \quad (1)$$

в котором $|R|\sigma = u_H$ — холловская подвижность, τ — время релаксации, ε — энергия носителя тока, k_0 — постоянная Больцмана, e — величина заряда электрона.

Из (1) видно, что величина Qe/k_0 имеет размерность подвижности, ее модуль называют нернстовской подвижностью. Именно в таком виде обычно представляют экспериментальные данные по ЭНЭ.

В анизотропных кристаллах с осью симметрии (c_3, c_4, c_6) коэффициент Нернста-Эттингсгаузена явля-

ется тензором, имеющим три независимые компоненты: $Q_{123}, Q_{132}, Q_{321}$. При изотропном времени релаксации $\tau(\varepsilon)$ анизотропия поперечного ЭНЭ Q_{ikl} определяется анизотропией коэффициента Холла R_{ikl} и электропроводности σ_{kk} , т.е. $Q_{ikl} \sim R_{ikl}\sigma_{kk}$. Отношение этих величин

$$F_1 = \frac{Q_{ikl}}{R_{ikl}\sigma_{kk}} = \frac{k_0}{e} \frac{\pi^2}{3} \frac{k_0T}{\mu} \left. \frac{\partial \ln \tau}{\partial \ln \varepsilon} \right|_{\mu} \quad (2)$$

является изотропной величиной, определяемой положением уровня химического потенциала μ и энергетической зависимостью времени релаксации. Поскольку величина коэффициента Зеебека S также зависит от этих величин

$$S = \frac{k_0}{e} \frac{\pi^2}{3} \frac{k_0T}{\mu} \left(\left. \frac{\partial \ln \tau}{\partial \ln \varepsilon} \right|_{\mu} + \frac{3}{2} \right), \quad (3)$$

отношение

$$F_2 = \frac{Q_{ikl}}{R_{ikl}\sigma_{kk}S} = \frac{\left. \frac{\partial \ln \tau}{\partial \ln \varepsilon} \right|_{\mu}}{\left. \frac{\partial \ln \tau}{\partial \ln \varepsilon} \right|_{\mu} + \frac{3}{2}} \quad (4)$$

является изотропной величиной и определяется только временем релаксации.

4. Обсуждение результатов

Нами были измерены температурные зависимости электропроводности, коэффициентов Холла и Зеебека и их анизотропия. Результаты приведены в нашей работе [3]. Обсуждение результатов начнем с данных по эффекту Холла.

Из большей компоненты тензора Холла R_{123} , как это принято для анизотропных кристаллов $A_2^V B_3^{VI}$, оценим концентрацию дырок

$$p \approx (eR_{123})^{-1} \approx \frac{6.25 \cdot 10^{18}}{0.02} \approx 3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}.$$

Столь высокая концентрация дырок позволяет использовать для анализа экспериментальных результатов формулы для кинетических коэффициентов, справедливые для случая сильного вырождения газа свободных носителей.

Обычно в вырожденных образцах узкозонных полупроводников типа $A^{IV}B^{VI}$ и $A_2^V B_3^{VI}$ коэффициент Нернста-Эттингсгаузена отрицателен в диапазоне температур 100–300 К, что обусловлено доминирующим рассеянием носителей тока на акустических фононах. В этом случае время релаксации $\tau \sim \varepsilon^{-1/2}$, логарифмическая производная равна $\left. \frac{\partial \ln \tau}{\partial \ln \varepsilon} \right|_{\mu} = -\frac{1}{2}$ и $Q < 0$. Поэтому можно предположить, что отрицательный знак компонент Q_{123} и Q_{132} (рис. 1) свидетельствует о преобладании акустического рассеяния дырок в плоскости скола в монокристалле $PbSb_2Te_4$. Третья компонента тензора ЭНЭ Q_{321} , полученная из измерений эдс в направлении тригональной оси, имеет определенно положительный знак

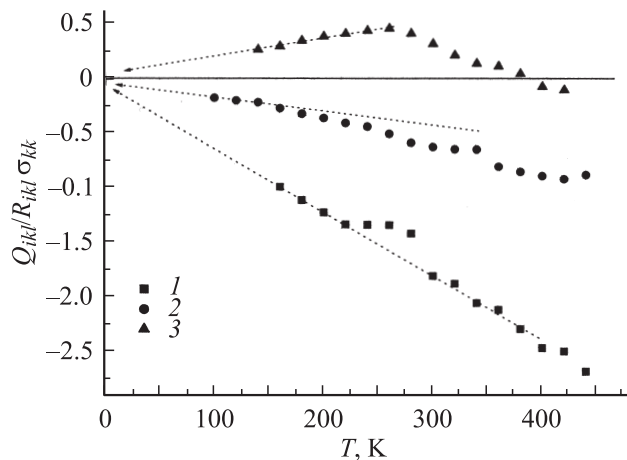


Рис. 2. Температурные зависимости отношения $Q_{ikl}/R_{ikl}\sigma_{kk}$. 1 — $Q_{123}/R_{123}\sigma_{11}$, 2 — $Q_{132}/R_{132}\sigma_{33}$, 3 — $Q_{321}/R_{321}\sigma_{11}$.

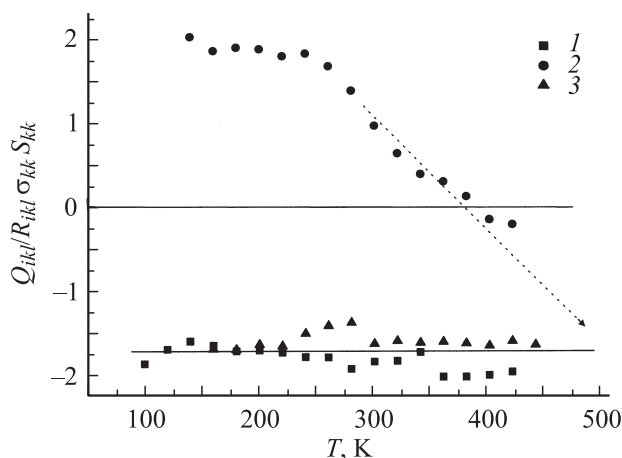


Рис. 3. Температурные зависимости отношения $Q_{ikl}/R_{ikl}\sigma_{kk}S_{kk}$. 1 — $Q_{123}/R_{123}\sigma_{11}S_{11}$, 2 — $Q_{321}/R_{321}\sigma_{11}S_{11}$, 3 — $Q_{132}/R_{132}\sigma_{33}S_{33}$.

при $T < 400$ К. В соответствии с формулой (1) положительный знак Q_{321} означает, что рассеяние дырок вдоль тригональной оси описывается растущим с энергией временем релаксации ($\frac{\partial \tau}{\partial \varepsilon} > 0$). Учитывая отмеченную выше важную роль акустического рассеяния и высокую концентрацию дырок (и, следовательно, ионизованных дефектов), механизм рассеяния дырок в направлении оси c_3 следует считать смешанным, с заметным вкладом рассеяния на кулоновском потенциале ионизованных примесей и дефектов, для которого $\frac{\partial \ln \tau}{\partial \ln \varepsilon} = \frac{3}{2}$.

Таким образом, из данных по поперечному ЭНЭ следует, что в плоскости скола кристалла PbSb_2Te_4 доминирует рассеяние дырок на акустических колебаниях решетки, а вдоль тригональной оси механизм рассеяния, смешанный со значительным вкладом рассеяния на кулоновском потенциале дефектов. Из этого вывода следует, что время релаксации нельзя считать изотропным. Как видно из рис. 2, отношения F_1 (см. (2)), определен-

ные с использованием разных компонент тензора Q_{ikl} , действительно анизотропны. Разный характер рассеяния дырок в плоскости скола и перпендикулярно слоям в PbSb_2Te_4 согласуется с результатами анализа данных по температурной зависимости анизотропии коэффициента Зеебека [3].

Тензорный характер времени релаксации необходимо учесть в формуле (4), ее следует модифицировать, заменив коэффициент Зеебека S на соответствующую компоненту тензора S_{kk} . Рассчитанные по модифицированной указанном способом формуле (4) температурные зависимости отношений F_2 представлены на рис. 3. Из этого рисунка хорошо видна анизотропия отношений F_2 , причем в плоскости скола данные практически совпадают во всем температурном диапазоне. Отношение $Q_{321}/R_{321}\sigma_{11}S_{11}$ с ростом температуры уменьшается, при $T \approx 375$ К изменяет знак и при дальнейшем росте температуры увеличивается по модулю, приближаясь к значению F_2 в плоскости скола, что согласуется с возрастанием роли фоннного рассеяния.

5. Заключение

На сильно анизотропном слоистом кристалле $p\text{-PbSb}_2\text{Te}_4$ измерены все три независимые компоненты тензора коэффициента поперечного ЭНЭ. В плоскости скола компоненты Q_{123} и Q_{132} отрицательны, а компонента Q_{321} положительна при низких температурах ($T \sim 100$ К) и изменяет знак в районе 375 К.

Выполненный анализ данных по ЭНЭ свидетельствует об анизотропном характере рассеяния дырок. В плоскости скола доминирует рассеяние на акустических фонах, а в направлении тригональной оси действует смешанный механизм со значительным вкладом рассеяния на ионизованных дефектах. Таким образом, время релаксации дырок в $p\text{-PbSb}_2\text{Te}_4$ имеет тензорный характер, компоненты тензора τ имеют разные энергетические зависимости в плоскости скола ($\tau_{\perp}(\varepsilon)$) и в направлении тригональной оси ($\tau_{\parallel}(\varepsilon)$).

Список литературы

- [1] Л.Е. Шелимова, О.Г. Карпинский, Т.Е. Свечникова и др. 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] М.К. Житинская, С.А. Немов, Л.Е. Шелимова, Т.Е. Свечникова, П.П. Константинов. ФТТ **50**, 8 (2008).