

# Тензор Нернста—Эттингсгаузена в монокристалле $Sb_2Te_3$

© С.А. Немов<sup>¶</sup>, Г.Л. Таранасов, В.И. Прошин, М.К. Житинская, Л.Д. Иванова\*, Ю.В. Гранаткина\*

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

\* Институт металлургии и материаловедения Российской академии наук,  
119991 Москва, Россия

(Получена 18 мая 2009 г. Принята к печати 25 мая 2009 г.)

На одном монокристалле  $Sb_2Te_3$  в диапазоне температур 85–450 К измерены температурные зависимости всех трех независимых компонент тензора Нернста—Эттингсгаузена ( $Q_{ikl}$ ), все три компоненты отрицательны. Наряду с эффектом Нернста—Эттингсгаузена была исследована также анизотропия коэффициентов Холла ( $R_{ikl}$ ), Зеебека ( $S_{ij}$ ) и электропроводности ( $\sigma_{ii}$ ). Выполненный анализ экспериментальных данных по эффектам Нернста—Эттингсгаузена и Зеебека свидетельствует о смешанном механизме рассеяния с участием акустических фононов и ионов примеси, причем относительные вклады этих механизмов изменяются с температурой. В приближении тензора времени релаксации определены значения эффективного параметра рассеяния ( $r$ ). Полученные значения свидетельствуют о доминирующем рассеянии на акустических фононах в плоскости скола и существенном вкладе в рассеяние заряженных ионов вдоль тригональной оси  $c_3$ . Показано, что основные особенности экспериментальных данных по эффекту Нернста—Эттингсгаузена можно объяснить в рамках двухзонной модели строения валентной зоны с участием в явлениях переноса нескольких групп дырок.

PACS: 72.20.Pa, 72.80.Jc

## 1. Введение

Теллурид сурьмы вместе с теллуридом висмута являются основными компонентами, используемыми в настоящее время в термоэлектрических материалах, работающих вблизи комнатной температуры.  $Sb_2Te_3$ , как и  $Bi_2Te_3$ , относится к классу слоистых сильно анизотропных узкозонных полупроводников  $A_2^V B_3^VI$ . Однако теллурид сурьмы изучен значительно менее подробно, чем  $Bi_2Te_3$ . Это обусловлено рядом специфических особенностей  $Sb_2Te_3$ . Монокристаллы  $Sb_2Te_3$  имеют малый размер вдоль тригональной оси, что не позволяет полностью изучить анизотропию основных кинетических коэффициентов, в частности тензор поперечного эффекта Нернста—Эттингсгаузена  $Q_{ikl}$ . Он в кристаллах с точечной группой симметрии  $D_{3d}$  имеет три независимые компоненты, а экспериментально исследовались на одном кристалле только две компоненты [1,2]. Кроме того, кристаллы  $Sb_2Te_3$  растут с большим количеством собственных точечных дефектов акцепторного типа, предположительно антиструктурных, когда часть избыточных атомов сурьмы занимает часть атомов теллура [3]. Точечные дефекты электрически активны, типичные концентрации дырок в валентной зоне теллурида сурьмы составляют  $p = (eR_{123})^{-1} \approx 10^{20} \text{ см}^{-3}$  (на порядок больше, чем типичные концентрации носителей тока в  $Bi_2Te_3$  [4]).  $R_{123}$  — одна из компонент тензора коэффициента Холла. Более того, легирование  $Sb_2Te_3$  различными примесями изменяет концентрацию дырок в узком диапазоне и незначительно сдвигает уровень Ферми  $\epsilon_F$ . В результате энергетический спектр и механизмы рассеяния носителей дырок в  $Sb_2Te_3$  изучены недостаточно.

В данной работе приводятся результаты исследования трех независимых компонент тензора Нернста—Эттингсгаузена  $Q_{ikl}$  на монокристаллах, вырезанных из кристаллического слитка  $Sb_2Te_3$ , в диапазоне температур 85–450 К. Измерение полного тензора Нернста—Эттингсгаузена позволяет получить более достоверную информацию об анизотропии времени релаксации и рассеянии дырок в  $Sb_2Te_3$ , поскольку коэффициент Нернста—Эттингсгаузена более чувствителен к механизмам рассеяния, чем другие кинетические коэффициенты. В самом деле, в случае сильного вырождения газа свободных носителей ( $\epsilon_F/k_0T \gg 1$ , где  $k_0$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура) в кубическом кристалле коэффициент Нернста—Эттингсгаузена равен

$$Q = \frac{\pi^2}{3} \frac{k_0}{e} |R| \sigma \frac{k_0 T}{\epsilon_F} \left. \frac{\partial \ln \tau}{\partial \ln \epsilon} \right|_{\epsilon_F}, \quad (1)$$

где  $e$  — модуль заряда электрона;  $\epsilon$  — энергия носителей заряда;  $\tau(\epsilon)$  — время релаксации;  $|R|\sigma = U$  — холловская подвижность;  $R$  — коэффициент Холла;  $\sigma$  — удельная электропроводность. Таким образом, знак коэффициента  $Q$  определяется характером зависимости времени релаксации от энергии, а его величина логарифмической производной  $(\partial \ln \tau / \partial \ln \epsilon)|_{\epsilon_F}$  на уровне Ферми.

## 2. Монокристаллы

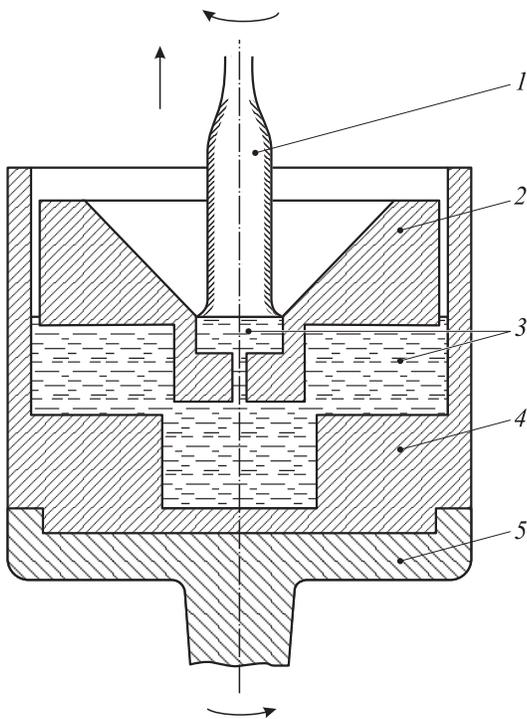
В институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН разработаны методики выращивания по методу Чохральского с подпиткой жидким расплавом монокристаллов халькогенидов сурьмы и висмута и легированных монокристаллов теллурида сурьмы в разных кристаллографических направлениях. Выращивание осуществляли из графитового плавающего тигля

<sup>¶</sup> E-mail: nemov\_s@mail.ru

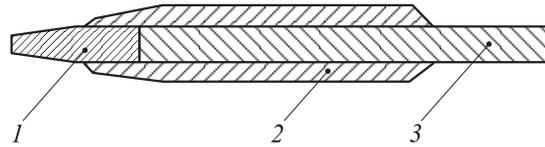
специальной конструкции, схема которого приведена на рис. 1.

Данный способ выращивания кристаллов позволяет производить подпитку растущего монокристалла расплавом из основного тигля и обеспечить однородность состава легирующих примесей как по длине, так и по поперечному сечению монокристалла. Кроме того, наличие графитового поплавок дает возможность свести к минимуму испарение летучих компонентов с поверхности расплава, что также улучшает однородность монокристаллов. Выращивание монокристаллов осуществляется в камере в атмосфере гелия ОСЧ под давлением 1.4 атм. Процесс выращивания осуществляется следующим образом.

- В основной тигель загружается предварительно синтезированная шихта, сверху помещается поплавок и устанавливается на подставке на нижнем штоке камеры.
- На верхнем штоке закрепляется затравка, которая ориентирована в заданном кристаллографическом направлении.
- Камера вакуумируется и заполняется гелием.
- Шихту расплавляют, затравку опускают в лунку плавающего тигля.
- Технологические условия выращивания (изменения температуры вблизи нагревателя, скорость роста, скорости вращения тигля и затравки) задаются оператором, который имеет возможность наблюдать за процессом роста и определять оптимальные условия выращивания монокристалла.



**Рис. 1.** Схема выращивания монокристаллов по методу Чохральского с подпиткой жидким расплавом: 1 — кристалл, 2 — плавающий тигель, 3 — расплав, 4 — основной тигель, 5 — подставка.



**Рис. 2.** Держатель затравки для выращивания монокристаллов в направлении оси  $c$ : 1 — затравка, 2 — кварцевая трубка, 3 — кварцевая палочка.

Соединение  $Sb_2Te_3$  имеет ромбоэдрическую решетку типа тетрадимита, причем эта структура слоистая. Монокристаллы теллурида сурьмы легко скалываются по плоскостям спайности (0001). Чтобы получить достаточно большие монокристаллы в направлении оси  $c$  (длиной до 5–10 мм), затравки вырезали из сечения монокристаллов, выращенных в направлении, перпендикулярном оси  $c$ , которые крепили в специальном держателе из кварцевого стекла (рис. 2).

В этом случае выращенные монокристаллы имели форму цилиндра и легко скалывались на шайбы перпендикулярно оси кристалла. С плоскостей сколов монокристаллов, выращенных в разных направлениях, были сняты эпиграммы. Для всех кристаллов получили эпиграммы с ясно выраженной осью 6-го порядка, т.е. эти грани являлись плоскостями (0001). При выращивании вдоль плоскостей спайности (перпендикулярно оси  $c$ ) монокристаллы растут в виде пластин с хорошо выраженными зеркальными боковыми гранями.

### 3. Эксперимент

При измерениях температурных зависимостей кинетических коэффициентов материалов термоэлектрической группы, к которой относится  $Sb_2Te_3$ , чрезвычайно важно обеспечить изотермические условия, что позволяет анализировать полученные результаты на основе более простых формул для изотермических кинетических коэффициентов и избежать погрешностей, связанных с неизотермичностью экспериментальных условий, из-за сопутствующих тепловых эффектов. Так, при измерении поперечного эффекта Нернста–Эттингсгаузена нарушение изотермических условий приводит к появлению эффекта Риги–Ледюка и дополнительному вкладу в эдс Нернста–Эттингсгаузена.

Изотермичность условий измерения эдс Нернста–Эттингсгаузена обеспечивалась посредством использования специальной измерительной ячейки, в которой образец зажимался между двумя массивными медными блоками.

Экспериментальные исследования трех компонент тензора поперечного эффекта Нернста–Эттингсгаузена  $Q_{123}$ ,  $Q_{132}$  и  $Q_{321}$  проводились на 3 образцах с различной кристаллографической ориентацией, вырезанных из монокристаллического слитка, что обеспечивало в

соответствии с феноменологическим соотношением

$$E_i = Q_{ikl} \frac{\partial T}{\partial x_k} B_l \quad (2)$$

изменение компонент  $Q_{ikl}$ . В формуле (2) индексы показывают соответственно направления:  $i$  — электрического поля Нернста–Эттингсгаузена,  $k$  — градиента температуры,  $l$  — магнитного поля  $\mathbf{B}$ .

#### 4. Экспериментальные результаты

На рис. 3 приведены температурные зависимости трех независимых компонент коэффициента Нернста–Эттингсгаузена  $Q_{ikl}$  монокристалла  $Sb_2Te_3$ . Все компоненты  $Q_{ikl}$  отрицательны в диапазоне температур 85–450 К, модуль коэффициентов Нернста–Эттингсгаузена  $|Q_{ikl}|$  монотонно возрастает с температурой, причем примерно по линейному закону в области низких температур. Наряду с эффектом Нернста–Эттингсгаузена была исследована также анизотропия коэффициентов Холла ( $R_{ikl}$ ), Зеебека ( $S_{ii}$ ) и электропроводности ( $\sigma_{ii}$ ). Полученные нами данные практически совпали с имеющимися в литературе [1,2], поэтому мы их не приводим.

#### 5. Обсуждение результатов

Прежде всего отметим, что отрицательный знак всех компонент тензора Нернста–Эттингсгаузена ( $T = 85$ –450 К, см. рис. 3) свидетельствует о доминирующем характере рассеяния носителей тока на длинноволновых акустических фоновых при температурах выше температуры жидкого азота (77 К), что согласуется с существующими представлениями относительно преобладающих механизмов рассеяния в узкозонных полупроводниках  $A_2^V B_3^VI$ .

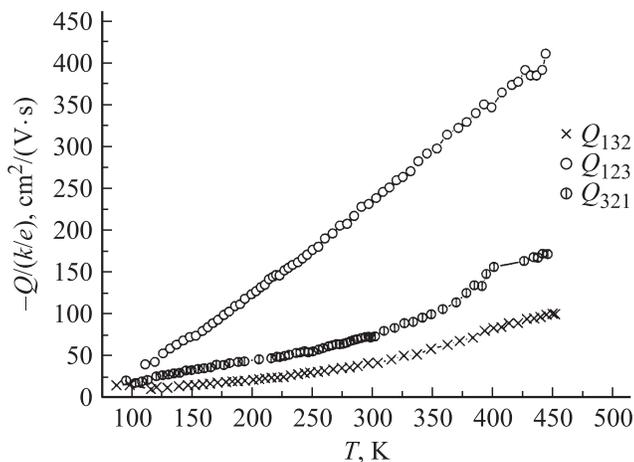


Рис. 3. Температурные зависимости независимых компонент тензора коэффициента Нернста–Эттингсгаузена  $Q_{ikl}$  в кристалле  $Sb_2Te_3$ .

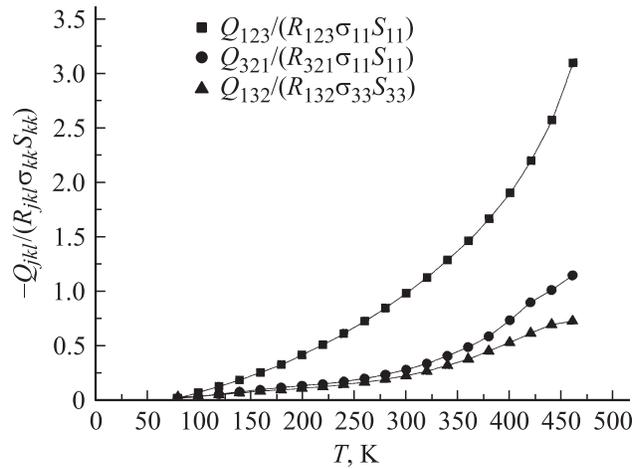


Рис. 4. Температурные зависимости отношения  $F_{ikl} = Q_{ikl}/R_{ikl}\sigma_{kk}S_{kk}$  в  $Sb_2Te_3$ .

Отметим, что наблюдавшаяся ранее как в работе [4], так и нами анизотропия термоэдс в кристаллах  $Sb_2Te_3$  свидетельствует о смешанном механизме рассеяния дырок, причем с различными вкладами разных механизмов вдоль разных кристаллографических направлений.

Более подробно информацию о механизмах рассеяния можно получить посредством анализа величины  $F_{ikl}$ , которая является изотропной величиной в анизотропном кристалле и в случае изотропного времени релаксации определяется его логарифмической производной на уровне Ферми:

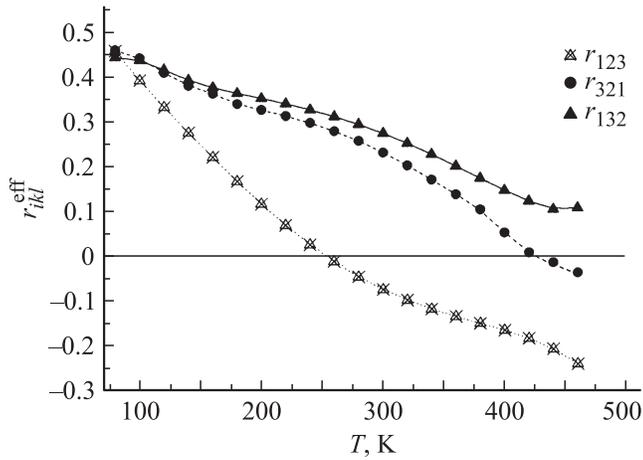
$$F_{ikl} = \frac{Q_{ikl}}{R_{ikl}\sigma_{kk}S_{kk}} = \frac{\frac{\partial \ln \tau}{\partial \ln \varepsilon} \Big|_{\varepsilon_F}}{\frac{\partial \ln \tau}{\partial \ln \varepsilon} \Big|_{\varepsilon_F} + \frac{3}{2}}. \quad (3)$$

Результаты расчетов изображены на рис. 4. Как видно из рисунка, величины  $F_{321}$  и  $F_{123}$  совпадают с учетом точности эксперимента вплоть до комнатной температуры ( $T \approx 300$  К) и значительно отличаются от величины  $F_{132}$ , которая определяется временем релаксации вдоль тригональной оси. Отсюда следует, что величина  $F_{ikl}$ , а следовательно, и время релаксации носят тензорный характер.

С помощью формулы (3) найден эффективный параметр рассеяния

$$r^{\text{eff}} = \frac{\partial \ln \tau}{\partial \ln \varepsilon} \Big|_{\varepsilon_F}.$$

Температурные зависимости этого параметра для различных кристаллографических направлений приведены на рис. 5. Как видно из рисунка, при низких температурах параметр рассеяния положителен вдоль всех трех кристаллографических направлений. В качестве возможных механизмов рассеяния наряду с рассеянием на акустических фоновых можно ожидать рассеяния на кулоновском потенциале ионизированных примесей и дефектов ( $r = 3/2$ ), а также вклада в подвижность рассеяния на оптических фоновых ( $r = 1/2$ ). Различные



**Рис. 5.** Температурные зависимости эффективного параметра рассеяния дырок  $r_{ikl}^{\text{eff}}$  в  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ .

значения эффективного параметра рассеяния в плоскости скола и вдоль тригональной оси свидетельствуют о разном соотношении вкладов указанных механизмов рассеяния в подвижность дырок. В случае трех механизмов рассеяния эффективный параметр рассеяния  $r^{\text{eff}}$  определяется формулой

$$r^{\text{eff}} = r_1 \frac{U_1^{-1}}{U^{-1}} + r_2 \frac{U_2^{-1}}{U^{-1}} + r_3 \frac{U_3^{-1}}{U^{-1}}, \quad (4)$$

в которой  $r_1, r_2, r_3$  — параметры рассеяния;  $U_1, U_2, U_3$  — парциальные подвижности, соответствующие первому, второму и третьему механизмам рассеяния соответственно;  $U$  — подвижность, обусловленная всеми механизмами рассеяния. С ростом температуры соотношение вкладов в эффективный параметр рассеяния  $r^{\text{eff}}$  изменяется. Как видно из рис. 5, все три коэффициента  $r_{ikl}^{\text{eff}}$  начинают уменьшаться по амплитуде, при этом параметры рассеяния сильно уменьшаются и 2 из них даже изменяют знак, что свидетельствует о появлении нового механизма рассеяния или об участии в явлениях переноса еще одного сорта носителей заряда.

В согласии с результатами работ [5,6] мы предполагаем существование дополнительного экстремума вблизи уровня Ферми  $\varepsilon_F$ . В этом случае коэффициент поперечного эффекта Нернста–Эттингсгаузена  $Q$  при наличии дырок двух сортов равен:

$$Q = Q_1 \frac{\sigma_1}{\sigma} + Q_2 \frac{\sigma_2}{\sigma} + Q_{12}, \quad (5)$$

$$Q_{12} = \frac{\sigma_2 \sigma_1}{\sigma^2} (S_1 - S_2)(U_1 - U_2). \quad (6)$$

При отрицательных величинах  $Q_1$  и  $Q_2$ , знак которых обусловлен значительным вкладом рассеяния на акустических фононах, заметный рост модуля коэффициента поперечного эффекта Нернста–Эттингсгаузена  $|Q|$  возможен только лишь в случае, когда эффективная масса во втором экстремуме больше, а подвижность дырок

меньше, так что разность  $U_1 - U_2 > 0$ . Коэффициент термоэдс в дополнительном экстремуме  $S_2$  из-за меньшего вырождения больше, чем в основном экстремуме. В итоге в соответствии с формулой (6)  $Q_{12} < 0$ .

Дополнительными аргументами в пользу существования сложного строения валентной зоны является инверсия (пересечение) компонент тензора коэффициента Холла  $R_{123}$  и  $R_{321}$  с ростом температуры и наличие точки перегиба на всех трех температурных зависимостях коэффициента поперечного эффекта Нернста–Эттингсгаузена.

## 6. Заключение

На одном монокристалле  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  удалось экспериментально исследовать все три независимые компоненты тензора коэффициента поперечного эффекта Нернста–Эттингсгаузена в диапазоне 85–450 К, которые имеют отрицательный знак во всем диапазоне температур, свидетельствующий о существенном вкладе рассеяния дырок на акустических фононах.

Анализ экспериментальных данных по анизотропии тензора поперечного эффекта Нернста–Эттингсгаузена совместно с данными по эффектам Холла, Зеебека и электропроводности свидетельствует о тензорном характере времени релаксации дырок в  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  и смешанном механизме рассеяния. Наряду с рассеянием на акустических фононах необходимо учитывать рассеяние дырок на кулоновском потенциале примесей и дефектов, причем относительные вклады этих механизмов изменяются с температурой.

В приближении тензора времени релаксации определены значения эффективного параметра рассеяния  $r$  для направления вдоль кристаллографической оси  $c_3$  и в плоскости скола. Полученные значения свидетельствуют о доминирующем рассеянии на акустических фононах в плоскости скола и существенном вкладе в рассеяние заряженных ионов вдоль тригональной оси  $c_3$ .

В заключение отметим, что анализ данных по эффекту Нернста–Эттингсгаузена, а также эффекту Холла показывает, что в области температур выше комнатной необходимо учитывать сложное строение валентной зоны и вклад в явления переноса нескольких групп дырок.

## Список литературы

- [1] M. Storder, W. Heiliger. Phys. Status Solidi B, **78**, K103 (1976).
- [2] М.К. Житинская, С.А. Немов, Л.Д. Иванова. ФТТ, **44**, 41 (2002).
- [3] J. Horak, P. Lostak, M. Matyas. Phys. Status Solidi B, **129**, 381 (1985).
- [4] Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (М., Наука, 1972).
- [5] V. Ronnlund, O. Beckman, H. Levy. J. Phys. Chem. Sol., **26**, 1281 (1964).
- [6] G. Simon, W. Eichler. Phys. Status Solidi B, **107**, 201 (1981).

Редактор Т.А. Полянская

## Nernst–Ettingshausen’s tensor in single crystal $Sb_2Te_3$

S.A. Nemov, G.L. Tarantasov, V.I. Proshin,  
M.K. Zhitinskaya, L.D. Ivanova\*, Yu.V. Granatkina\*

St. Petersburg State Polytechnical University,  
195251 St. Petersburg, Russia

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

**Abstract** The temperature dependences of all three independent components of Nernst–Ettingshausen coefficient tensor ( $Q_{ikl}$ ) in the range 85–450 K have been measured in the single anisotropic crystal  $Sb_2Te_3$ , all three components were negative. In addition to the Nernst–Ettingshausen effect the anisotropy of Hall ( $R_{ikl}$ ), Seebeck ( $S_{ij}$ ) coefficients and conductivity ( $\sigma_{ii}$ ) was also investigated. The analysis of experimental data on the Nernst–Ettingshausen and Seebeck effects shows a mixed mechanism of scattering involving acoustic phonons and impurity ions, the relative contribution of these mechanisms changes with temperature. In the relaxation time tensor approximation the effective scattering parameter ( $r$ ) was evaluated. The values obtained indicate the dominant scattering on acoustic phonons in the cleavage face and a significant contribution to ions along into the scattering the trigonal axis  $c_3$ . It is shown that the main features of experimental data on the Nernst–Ettingshausen effect can be explained within the framework of the two valence bands model with participation of several types of charge carriers in the transport phenomena.