

УДК 621.315.592
ББК В379.2

Сергей Александрович Немов,
доктор физико-математических наук, профессор,
Санкт-Петербургский государственный политехнический университет
(Санкт-Петербург, Россия), e-mail: nemov_s@mail.ru
Людмила Евгеньевна Шелимова,
доктор химических наук,
Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН
(Москва, Россия), e-mail: shelimova@lesr.imet.ac.ru
Николай Михайлович Благих,
аспирант,
Санкт-Петербургский государственный политехнический университет
(Санкт-Петербург, Россия), e-mail: nblagih@front.ru

Оценка параметров зонного спектра и механизмов рассеяния $PbSb_2Te_4 : Cu$

На монокристаллах $PbSb_2Te_4$, легированных медью, исследованы кинетические коэффициенты Холла, электропроводности и термоЭДС и их анизотропия в диапазоне температур от 77 до 450 К. Анализ температурных зависимостей кинетических коэффициентов показал необходимость учёта сложного строения валентной зоны. Обнаружена сильная анизотропия термоЭДС, свидетельствующая о смешанном механизме рассеяния дырок. Сделаны оценки параметров рассеяния $r_{ii}^{эфф}$, массы плотности состояний дырок m_d , химического потенциала μ_0 и энергетического зазора ΔE_v между подзонами валентной зоны.

Ключевые слова: электропроводность, эффекты Холла и термоЭДС, анизотропия, валентная зона, механизмы рассеяния, дырки, масса плотности состояний, химический потенциал, энергетический зазор.

Sergei Aleksandrovich Nemov
Doctor of Physics and Mathematics,
Professor, St. Petersburg State Polytechnical University
(St. Petersburg, Russia), e-mail: nemov_s@mail.ru
Lyudmila Evgenyevna Shelimova
Doctor of Chemistry,
A. A. Baykov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences
(Moscow, Russia), e-mail: shelimova@lesr.imet.ac.ru
Nikolai Mikhailovich Blagikh
Graduate Student,
St. Petersburg State Polytechnical University
(St. Petersburg, Russia), e-mail: nblagih@front.ru

Estimating the Parameters of the Band Spectrum and Scattering Mechanisms in $PbSb_2Te_4 : Cu$

On the basis of monocrystals doped with copper $PbSb_2Te_4$, the paper investigates the Hall kinetic coefficients, conductivity and thermopower and their anisotropy in the temperature range from 77 to 450 K. The analysis of the temperature dependence of the kinetic coefficients shows the necessity of taking into account the complex structure of the valence band. It reveals a strong anisotropy of the thermoelectric power, indicating a mixed scattering mechanism of holes. The study presents estimations of the scattering parameters r_{ii}^{eff} , the mass density of states m_d^* , the chemical potential μ_0 and the energy gap ΔE_0 between the subbands of the valence band.

Keywords: electrical conductivity effect, Hall effects and thermoelectric power, anisotropy, valence band, scattering mechanisms, holes, mass density of states, chemical potential, energy gap.

Ввиду отсутствия прогресса в улучшении термоэлектрических параметров материалов, используемых в настоящее время для термоэлектрических преобразователей энергии, важное значение имеет исследование новых материалов. В этом отношении вызывают повышенный интерес начатые исследования по синтезу и изучению электрофизических свойств тетрадемитоподобных соединений, представляющих собой синтез ромбоэдрических материалов на основе $A_2^V B_3^{VI}$ и кубических кристаллов $A^{IV} B^{VI}$ со структурой NaCl [1, с. 5–17; 2, с. 165–171].

К числу подобных соединений относится $PbSb_2Te_4$. Кристаллы $PbSb_2Te_4$ растут со значительным отклонением от стехиометрического состава, образцы имеют дырочную проводимость с высокой концентрацией носителей тока $p \approx 3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ [3, с. 8–10]. Легирование $PbSb_2Te_4$ медью приводит к снижению концентрации дырок [4, с. 1158–1162]. Отметим, что зонная структура соединения $PbSb_2Te_4$ практически не изучена. Ранее экспериментальные данные по явлениям переноса обсуждались в рамках однозонной модели [3, с. 8–10], однако, характерная для кристаллов $PbSb_2Te_4$ сильная зависимость от температуры коэффициента Холла не находит объяснения в однозонной модели.

В настоящей работе анализируются данные по термоЭДС совместно с данными по электропроводности и эффекту Холла серии кристаллов $PbSb_2Te_4$ с примесью Cu. Основные экспериментальные данные приведены в таблице и на рис. 1.

Таблица

Физические параметры исследованных кристаллов $PbSb_2Te_4$

№ п/п	Соединение	$\sigma_{11(77K)}$, (Ом·см)	$\sigma_{33(77K)}$, (Ом·см) ⁻¹	$p_{77} \cdot 10^{-20}$, см ⁻³	R_{123}/R_{321} (300K)	$\frac{R_{123(300K)}}{R_{123(77K)}}$	$\frac{\alpha_{11(300K)}}{\alpha_{11(77K)}}$
1	$PbSb_2Te_4$	5380	395	3,2	2	1,6	3,5
2	$PbSb_2Te_4 : Cu$ ($NCu = 3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$)	600	-	1,8	-	1,7	2,6
3	$PbSb_2Te_4 : Cu$	2900	450	1,7	1,4	1,8	2,5

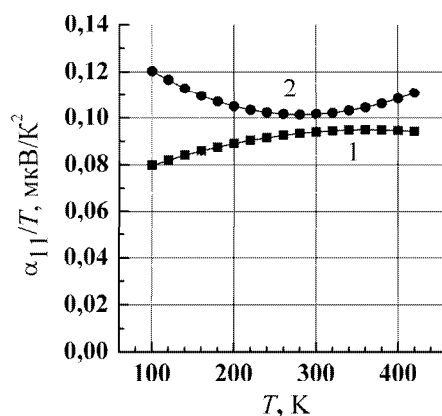


Рис. 1. Температурные зависимости компонент тензора термоЭДС ($\alpha_{ii} \cdot e/k_0$) в относительных единицах в $PbSb_2Te_4 : Cu$.

1 – в плоскости скола кристалла α_{11} , 2 – в направлении тригональной оси α_{33}

Из графика температурной зависимости тензора термоЭДС (рис.1), видна сильная анизотропия коэффициента термоЭДС, величина которой при комнатной температуре $\Delta\alpha \cdot e/k_0 = (\alpha_{33} - \alpha_{11}) \cdot e/k_0 = 0,7$. Обнаруженная анизотропия коэффициента термоЭДС свидетельствует о смешанном механизме рассеяния дырок.

Экспериментальные данные по температурным зависимостям эффектов Холла, электропроводности и термоЭДС для других исследованных кристаллов $PbSb_2Te_4$ не приводим, поскольку они совпадают с опубликованными в [3, с. 8–10; 5, с. 1166–1168].

Температурные зависимости кинетических коэффициентов в $PbSb_2Te_4$, за исключением коэффициента Холла, имеют вид, характерный для однозонной модели зонного спектра. Обсуждение экспериментальных результатов начнем в рамках однозонной модели.

Как видно из таблицы, исследованные кристаллы $PbSb_2Te_4$ имеют дырочный тип проводимости с высокой концентрацией дырок $p \approx (1,8 - 3,2) \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, определённой из большей компоненты тензора Холла R_{123} при температуре 77 К. Столь высокие концентрации носителей тока позволяют использовать для расчётов формулы для кинетических коэффициентов, вычисленные в приближении Зоммерфельда, справедливые для вырожденной статистики.

Компоненты тензора коэффициента электропроводности в плоскости скола (σ_{11}) и в направлении тригональной оси (σ_{33}) уменьшаются с ростом температуры ($\sigma \sim T^{-n}$) и имеют «металлический» вид, характерный для сильно легированных полупроводников. Оценки параметра n из температурных зависимостей электропроводности для кристалла № 3 ($PbSb_2Te_4 : Cu$) дали следующие значения: в плоскости скола $n = 1.1$ для σ_{11} и в направлении тригональной оси (c_3) $n = 0.4$ для σ_{33} , соответственно. Полученные значения параметра n в температурной зависимости электропроводности свидетельствуют в пользу смешанного механизма рассеяния носителей тока. В плоскости скола значение n близко к единице, что характерно для фононного механизма рассеяния. С учётом отрицательного знака коэффициента Нернста-Эттинггаузена в плоскости скола Q_{123} [1, с. 7–10] получаем, что доминирует акустический механизм рассеяния дырок. В направлении тригональной оси, как следует из температурной зависимости σ_{33} , наряду с акустическим механизмом рассеяния необходимо учитывать рассеяние дырок на примесных атомах и собственных точечных дефектах.

Рассмотрим более подробно экспериментальные данные по эффектам Холла и Зеебека.

Из данных, приведённых в таблице, видно, что с ростом концентрации дырок уменьшается относительное изменение коэффициента Холла с температурой, в то время как термоЭДС растёт сильнее. Отмеченная особенность экспериментальных данных находит естественное объяснение в двухзонной модели зонного спектра, предполагающей наличие дополнительного экстремума с большой эффективной массой в спектре валентной зоны.

Отметим, что коэффициент термоЭДС для вырожденной статистики электронного газа описывается выражением:

$$\alpha_{ii} = \frac{\kappa_0}{e} \cdot \frac{\pi^2}{3} \cdot \frac{\kappa_0 T}{\mu} \cdot \left(r_{ii}^{\text{эфф.}} + \frac{3}{2} \right), \quad (1)$$

где κ_0 – постоянная Больцмана, e – величина заряда электрона, μ – химический потенциал; $r_{ii}^{\text{эфф.}}$ – эффективный параметр рассеяния $r_{ii}^{\text{эфф.}} = \partial \ln \tau / \partial \ln \epsilon |_{\mu}$, τ_{ii} – время релаксации, ϵ – энергия носителей тока.

В случае участия в явлениях переноса двух сортов дырок, должны наблюдаться отклонения от температурных зависимостей, характерных для однозонной модели. Анализ формулы (1) показывает, что отношение термоЭДС к температуре (α_{ii}/T) должно не зависеть от температуры при неизменном механизме рассеяния и пренебрежении температурной зависимостью химического потенциала, т. е. зависимость α_{ii}/T от T должна быть близка к константе. На рис.2 представлены экспериментальные зависимости термоЭДС, в указанных выше координатах, для компоненты термоЭДС в плоскости скола. Из рис. 2 видно, что отношение (α_{ii}/T) не является постоянным для исследованных монокристаллов в диапазоне температур 100–400 К. Вместе с тем, отметим, что изменения невелики и составляют не более 10–20 %.

Учтём температурные зависимости множителей, входящих в формулу (1). Температурная зависимость химического потенциала описывается выражением:

$$\mu(T) = \mu_0 \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_0 T}{\mu_0} \right)^2 \right], \quad (2)$$

где μ_0 – химический потенциал при 0 К.

Кроме того, поскольку в исследованных кристаллах наблюдается смешанный механизм рассеяния, эффективный параметр рассеяния $r_{ii}^{\text{эфф.}}$ также может изменяться с температурой. Максимальное различие в величинах параметра рассеяния при изменении температуры может наблюдаться при переходе от рассеяния на ионах примеси ($r_{\text{эфф.}} = 3/2$) при низких температурах к акустическому механизму рассеяния ($r_{\text{эфф.}} = -1/2$) при комнатной и более высоких температурах. Чтобы минимизировать влияние этого фактора для анализа выбрана компонента термоЭДС в плоскости скола α_{11} , поскольку эта компонента термоЭДС определяется доминирующим акустическим механизмом рассеяния во всём исследованном диапазоне температур. Тем не менее, за счёт этого

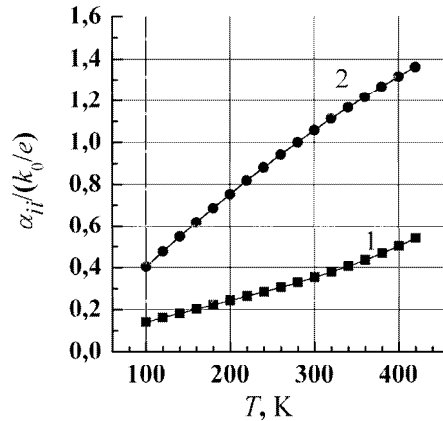


Рис. 2. Температурные зависимости отношения термоЭДС в плоскости скола к температуре α_{11}/T .
1 – $PbSb_2Te_4$, 2 – $PbSb_2Te_4 : Cu$

множителя может наблюдаться незначительное уменьшение термоЭДС. Таким образом, температурная зависимость термоЭДС в однозонной модели описывается выражением:

$$\frac{\alpha_{11}}{T} = \frac{k_0}{e} \frac{\pi^2}{3} \frac{k_0}{\mu_0} \left[r_{11}^{эфф.}(T) + \frac{3}{2} \right] \cdot \left[1 + \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_0 T}{\mu_0} \right)^2 \right]. \quad (3)$$

Подобный характер температурной зависимости отношения термоЭДС к температуре наблюдается в образце с минимальной концентрацией дырок (см. рис.2). Таким образом, при анализе экспериментальных данных кристалла №3 можно пользоваться однозонной моделью зонной структуры. В соответствии с экспериментальными данными для оценок положим, что параметр рассеяния в плоскости скола равен $-1/2$. Из формулы (1), подставив экспериментальные значения термоЭДС в плоскости скола α_{11}), определим величину приведённого химического потенциала μ^* . Найденная таким образом величина $\mu^* = \mu/(k_0 T) \approx 23$ при 100К и $\mu \approx 0,2$ эВ для кристалла № 3.

Найденный приведённый химический потенциал и соответствующую компоненту термоЭДС α_{33}) подставляем в формулу (3) и определяем величину параметра рассеяния в направлении тригональной оси 3. Полученная величина параметра рассеяния в направлении тригональной оси оказалась равной $r_{33}^{эфф.} \approx 1.4$, что свидетельствует о смешанном механизме рассеяния. Однако, близость $r_{33}^{эфф.}$ к 1.5 подтверждает сделанное ранее предположение о доминирующем рассеянии дырок на кулоновском потенциале примесных атомов и собственных дефектов.

В условии сильного вырождения формула для концентрации дырок имеет вид:

$$p = \frac{8\pi}{3h^3} (2m_d)^{3/2} \mu_0^{3/2}, \quad (4)$$

где h – постоянная Планка, m_d – эффективная масса плотности состояний.

Из формулы (4) для концентрации дырок p при известном μ_0 находим величину эффективной массы плотности состояний $m_d \approx 0,6m_0$ (m_0 – масса свободного электрона).

В заключение отметим, что сильный рост коэффициента Холла с температурой наблюдается и в образце с минимальной концентрацией дырок (№ 3), можно предположить, что дополнительный экстремум валентной зоны находится в непосредственной близости к уровню химического потенциала, т. е. для оценки энергетического зазора ΔE_v можно принять:

$$\Delta E_v = \mu_0 + k_0 T. \quad (5)$$

При температуре 100 К, $\Delta E_v \approx 0.22$ эВ.

Выводы.

Легирование медью $PbSb_2Te_4$ позволило смещать уровень химического потенциала, благодаря этому удалось проанализировать температурную зависимость кинетических коэффициентов и их анизотропию, а также сделать оценки параметров рассеяния и энергетического спектра дырок.

Оказалось, что в плоскости скола доминирует рассеяние на акустических фононах, а в направлении тригональной оси – рассеяние на кулоновском потенциале примесей и дефектов.

Зонная структура $PbSb_2Te_4$ имеет сложное строение, эффективная масса плотности состояний дырок $m_d \approx 0.6 m_0$, энергетический зазор между подзонами $\Delta E_v \approx 0.22$ эВ.

Список литературы

1. Благих Н. М., Немов С. А., Шелимова Л. Е. Анизотропия поперечного эффекта Нернста-Эттингсгаузена в монокристалле $PbSb_2Te_4$, легированном медью // Научно-технические ведомости СПбГПУ. 2011. № 3 (129). С. 7–10.
2. Житинская М. К., Немов С. А., Шелимова Л. Е. [и др.] Анизотропия термоЭДС слоистого соединения $PbSb_2Te_4$ // Физика твердого тела. 2008. Т. 50. Вып. 1. С. 8–10.
3. Житинская М. К., Немов С. А., Свечникова Т. Е. Влияние легирования медью на кинетические явления в кристаллах $Bi_2Te_{2.85}Se_{0.15}$ // Физика и техника полупроводников. 2007. Т. 41. Вып. 10. С. 1158–1162.
4. Немов С. А., Житинская М. К., Шелимова Л. Е. [и др.]. Об анизотропии рассеяния дырок в слоистом соединении $PbSb_2Te_4$ по данным коэффициента Нернста-Эттингсгаузена // Физика твёрдого тела. 2008. Т. 50. Вып. 7. С. 1166–1168.
5. Шелимова Л.Е., Свечникова Т. Е., Константинов П.П. [и др.]. Анизотропия термоэлектрических свойств слоистых соединений $PbSb_2Te_4$ и $PbBi_4Te_7$ // Неорганические материалы. 2007. Т. 43. № 2. С. 165–171.
6. Шелимова Л. Е., Карпинский О. Г., Константинов П. П. [и др.]. Слоистые халькогениды в квазибинарных системах AIVBVI - AV2BVI3 (AIV - Ge, Sn, Pb; BVI - Te, Se; AV - Bi, Sb) – перспективные термоэлектрические материалы для термогенераторов // Перспективные материалы. 2006. № 3. С. 5–17.

Статья поступила в редакцию 18.01.2012 г.