

Анизотропные термоэлектрические материалы для термогенераторов на основе слоистых тетрадимитоподобных халькогенидов

Л. Е. Шелимова, О. Г. Карпинский, П. П. Константинов, Т. Е. Свечникова,
М. К. Житинская, Е. С. Авилов, М. А. Кротова, В. С. Земсков

Монокристаллы слоистых соединений $PbSb_2Te_4$ (p -типа) и $PbBi_4Te_7$ (n -типа проводимости), легированных электроактивными примесями (Cd, Ag, Cu), выращены методом Чохральского. Измерены коэффициент термо-ЭДС, электропроводность и теплопроводность этих монокристаллов в интервале температур 85 – 350 К в двух кристаллографических направлениях: параллельно (поперек слоев) и перпендикулярно (в направлении плоскостей скола) гексагональной оси c . Измерения эффекта Холла в тех же кристаллографических направлениях проведены в интервале температур 77 – 450 К. Выявлена существенная анизотропия измеренных кинетических коэффициентов. Проведен анализ механизма вхождения электроактивных примесей в решетку тройных соединений. Экспериментальные данные для p -типа $PbSb_2Te_4$ анализируются в рамках однозонной и двухзонной моделей валентной зоны. Проведена оценка энергетического зазора между основным и дополнительным экстремумами валентной зоны ($\Delta\varepsilon_v \sim 0,24$ эВ).

Введение

Поиск новых термоэлектрических материалов для термогенераторов (ТЭГ) является актуальной задачей в связи с широким использованием ТЭГ в качестве автономных источников питания на космических аппаратах, в установках катодной защиты газопроводов, а также в установках, использующих тепло выхлопных газов автомобилей и тепло от сжигания муниципальных отходов. Отсутствие движущихся частей, надежность работы и компактность установки делают термоэлектрические генераторы незаменимыми источниками питания для удаленных и ненаселенных местностей. Термоэлектрическая эффективность материала выражается следующим соотношением: $Z = \alpha^2 \sigma / \kappa_{tot}$ [1]. Из этого соотношения следует, что для получения эффективного термоэлектрического материала (ТЭМ) нужно иметь высокие значения коэффициента термо-ЭДС (α) и электропроводности (σ) и низкие значения общей теплопроводности (κ_{tot}), складывающейся из ее электронной (κ_{el}) и фононной (κ_{ph}) составляющих: $\kappa_{tot} = \kappa_{el} + \kappa_{ph}$ [1]. Уменьшение κ_{ph} является одним из

эффективных путей увеличения термоэлектрической эффективности материала. В настоящее время активно развивается направление по поиску новых термоэлектрических материалов на основе тройных или четверных слоистых халькогенидов со сложными кристаллическими решетками [2]. Соединения со сложными структурами, содержащие в своем составе тяжелые элементы, обладают низкими значениями решеточной теплопроводности вследствие эффективного рассеяния фононов. С этой точки зрения представляют интерес тройные слоистые тетрадимитоподобные соединения в квазибинарных системах $A^{IV}B^{VI}-A^V B^VI_3$ ($A^{IV} - Ge, Sn, Pb; A^V - Bi, Sb; B^{VI} - Te$), так как в этих системах образуются гомологические ряды слоистых соединений типа $nA^{IV}B^{VI}.mA^V B^VI_3$ и существует большое разнообразие смешанослойных соединений, структурно и композиционно более сложных по сравнению с традиционными твердыми растворами на основе Bi_2Te_3 [3 – 5]. Гексагональные элементарные ячейки тройных соединений образованы многослойными пакетами разного типа, упорядоченно чередующимися в направлении гексагональной оси c . Слоистая структура тройных

соединений представляет собой плотнейшую кубическую упаковку атомов Te, в октаэдрических пустотах которой расположены атомы Ge (Sn, Pb) и Bi (Sb). При этом катионы занимают лишь часть октаэдрических пустот.

Соединения $PbSb_2Te_4$ (*p*-тип) и $PbBi_4Te_7$ (*n*-тип проводимости) принадлежат к гомологическим рядам $nPbTe \cdot mSb_2Te_3$ и $nPbTe \cdot mBi_2Te_3$ со значениями ($n=1, m=1$) и ($n=1, m=2$), соответственно, и являются перспективными среднетемпературными термоэлектрическими материалами [6, 7]. Соединение $PbSb_2Te_4$ образуется по перитектической реакции и имеет 21-слойную решетку со следующими параметрами в гексагональной упаковке: $a = 0,4350(1)$ нм, $c = 4,1712(2)$ нм (пр.гр. $R\bar{3}m$) [5]. Элементарная ячейка этого соединения содержит три семислойных пакета $TeSbTePbTeSbTe$, упорядоченно чередующиеся в направлении гексагональной оси *c*. Соединение $PbBi_4Te_7$ плавится конгруэнтно при 858 К [8] и имеет 12-слойную решетку со следующими параметрами: $a = 0,4409$ нм, $c = 2,4000$ нм (пр.гр. $P\bar{3}m1$) [4]. Элементарная ячейка $PbBi_4Te_7$ содержит слоевые пакеты двух типов: один семислойный $TeBiTePbTeBiTe$ и один пятислойный $TeBiTeBiTe$. [6]. В структурах $PbSb_2Te_4$ и $PbBi_4Te_7$ связи внутри многослойных пакетов ионно-ковалентные, а связь между пакетами осуществляется, в основном, слабыми ван-дер-ваальсовыми силами. Эффективное рассеяние фононов на потенциальных барьерах на границах между слоевыми пакетами является важным фактором снижения решеточной теплопроводности в слоистых соединениях [6].

Задача настоящей работы — выращивание и рентгенографическое исследование кристаллов тройных соединений, исследование анизотропии термоэлектрических свойств и изучение влияния легирования электроактивными примесями (Cd, Ag, Cu) на анизотропию термоэлектрических параметров монокристаллов *n*-типа на основе соединения $PbBi_4Te_7$, а также *p*-типа проводимости на основе соединения $PbSb_2Te_4$. В задачу работы также входило проведение анализа экспериментальных данных исследования $PbSb_2Te_4$ в рамках однозонной и двухзонной моделей валентной зоны.

Методика эксперимента

Монокристаллы указанных соединений выращивали методом Чохральского с подпиткой жидкой фазой из плавающего тигля. Шихту для роста синтезировали в вакуумированных кварцевых ампулах из элементов, взятых в соответствующих соотношениях, при 1070 К в течение 5 ч. Выращивание кристаллов тройных соединений проводили на монокристаллические затравки составов $(Bi_2Te_3)_{0,90}(Sb_2Te_3)_{0,05}(Sb_2Se_3)_{0,05}$ и $(Bi_2Te_3)_{0,25}(Sb_2Te_3)_{0,72}(Sb_2Se_3)_{0,03}$ для материала *n*- и *p*-типа проводимости, соответственно. Полученные методом Чохральского кристаллы имели диаметр от 20 до 30 мм, длину около 100 мм и были ориентированы вдоль плоскостей спайности в направлении $[10\bar{1}0]$. Тройные соединения идентифицировали путем рентгенографического исследования монокристаллических сколов с использованием автоматического дифрактометра ДРОН-УМ (CuK_{α} -излучение) [9].

Измерения термоэлектрических свойств проводили в двух кристаллографических направлениях: параллельно (индексы 33) и перпендикулярно гексагональной оси *c* (индексы 11). Изменяли следующие независимые компоненты тензоров кинетических коэффициентов: термо-ЭДС α_{11}, α_{33} ; электропроводности σ_{11}, σ_{33} ; теплопроводности κ_{11}, κ_{33} и коэффициенты Холла R_{123}, R_{321} . Индексы при коэффициентах соответствуют в порядке их расположения: первый — направлению измеряемого электрического поля, второй — направлению электрического тока или градиента температуры, третий — направлению магнитного поля.

Измерения термоэлектрических свойств проводили в двух кристаллографических направлениях: параллельно (индексы 33) и перпендикулярно гексагональной оси *c* (индексы 11). Изменяли следующие независимые компоненты тензоров кинетических коэффициентов: термо-ЭДС α_{11}, α_{33} ; электропроводности σ_{11}, σ_{33} ; теплопроводности κ_{11}, κ_{33} и коэффициенты Холла R_{123}, R_{321} . Индексы при коэффициентах соответствуют в порядке их расположения: первый — направлению измеряемого электрического поля, второй — направлению электрического тока или градиента температуры, третий — направлению магнитного поля.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Термоэлектрические свойства сплавов *n*-типа проводимости на основе $PbBi_4Te_7$

Легирование $PbBi_4Te_7$ кадмием

Поликристаллические образцы твердого раствора с гетеровалентным замещением $PbBi_{1-x}Cd_xTe_7$ ($0 < x < 0,06$) исследовали в работе [6]. Было установлено, что оптимальными термоэлектрическими свойствами обладает сплав состава $PbBi_{3,94}Cd_{0,06}Te_7$. В связи с этим, этот состав использовался в настоящей работе при получении монокристаллов *n*-типа проводимости.

Рентгенографическое исследование монокристаллических сколов позволило определить параметр *c* кристаллической решетки $PbBi_4Te_7$ и $PbBi_{3,94}Cd_{0,06}Te_7$. Сравнение параметров *c* кристаллов $PbBi_4Te_7$ ($c = 2,3934(2)$ нм) и $PbBi_{3,94}Cd_{0,06}Te_7$ ($c = 2,3928(2)$ нм) на одинаковом расстоянии от затравки показывает, что введение Cd приводит к уменьшению параметра *c*. Это связано с меньшими размерами атомов Cd (октаэдрический ковалентный радиус Cd: $R_{Cd} = 0,138$ нм [11]) по сравнению с размерами атомов Bi ($R_{Bi} = 0,165$ нм [11]), которые кадмий замещает в катионной подрешетке.

Результаты измерения коэффициента термо-ЭДС и электропроводности при 300 К в направлении гексагональной оси c (α_{33} , σ_{33}) и перпендикулярном к ней направлении (α_{11} , σ_{11}) для PbBi_4Te_7 , твердого раствора $\text{PbBi}_{3,94}\text{Cd}_{0,06}\text{Te}_7$ и PbBi_4Te_7 , легированного серебром

Соединение	α_{11} , мкВ/К	α_{33} , мкВ/К	$\Delta\alpha$, мкВ/К	σ_{11} , См/см	σ_{33} , См/см	σ_{11}/σ_{33}
PbBi_4Te_7	-18	-40	22	3358	784	4,3
$\text{PbBi}_{3,94}\text{Cd}_{0,06}\text{Te}_7$	-20	-40	20	3694	654	5,6
$\text{PbBi}_4\text{Te}_7<\text{Ag}>$	-28	-36	8,0	3655	1584	2,3

Результаты измерения коэффициента термо-ЭДС и электропроводности PbBi_4Te_7 и сплава твердого раствора $\text{PbBi}_{3,94}\text{Cd}_{0,06}\text{Te}_7$ при 300 К в направлении гексагональной оси c и перпендикулярном к ней направлении представлены в таблице 1. Анизотропия термо-ЭДС, электро- и теплопроводности PbBi_4Te_7 близка к анизотропии свойств в бинарном соединении Bi_2Te_3 . Значения $\Delta\alpha$ для PbBi_4Te_7 и твердого раствора $\text{PbBi}_{3,94}\text{Cd}_{0,06}\text{Te}_7$ примерно одинаковы и близки по величине к анизотропии термо-ЭДС для Bi_2Te_3 : $\Delta\alpha = 16$ мкВ/К [10].

Решеточная теплопроводность рассчитывалась вычитанием из общей теплопроводности электронной составляющей, оцененной по закону Видемана – Франца: $\kappa_{el} = L\sigma T$, где L — число Лоренца. Использовалось стандартное число Лоренца, рассчитанное для однозонной модели для случая

сильного вырождения: $L = \pi^2/3(k_0/e)^2$. Ниже приведены данные, демонстрирующие изменение решеточной теплопроводности при 300 К при замещении Bi атомами Cd [9].

Соединение	$\kappa_{11(ph)} \cdot 10^3$ Вт/(см·К)	$\kappa_{33(ph)} \cdot 10^3$ Вт/(см·К)	$\kappa_{11(ph)}/\kappa_{33(ph)}$
PbBi_4Te_7	17,1	5,2	3,3
$\text{PbBi}_{3,94}\text{Cd}_{0,06}\text{Te}_7$	9,3	6,5	1,4

Из приведенных данных видно, что введение Cd приводит к существенному снижению $\kappa_{11(ph)}$ при незначительном изменении $\kappa_{33(ph)}$. Образование дефектов замещения типа Cd'_{Bi} в слое способствует эффективному рассеянию фононов на флуктуациях масс и напряжений, что приводит к уменьшению $\kappa_{11(ph)}$. Слабое изменение $\kappa_{33(ph)}$ может быть связано

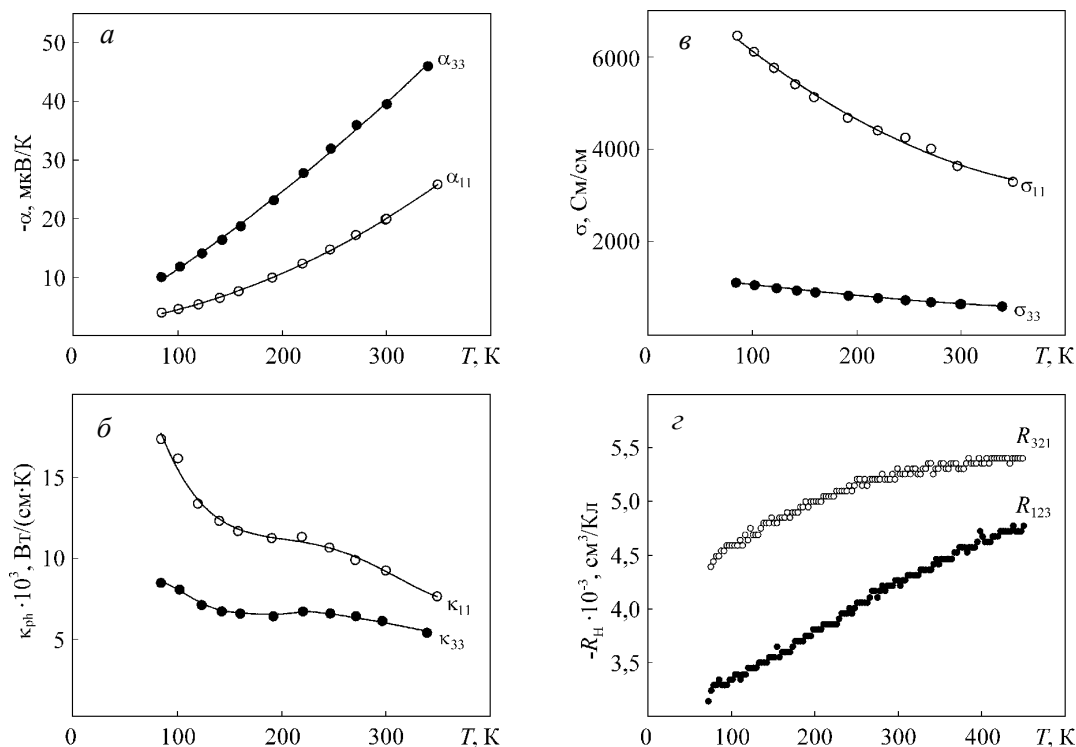


Рис. 1. Температурные зависимости для двух кристаллографических направлений коэффициента термо-ЭДС (а), решеточной теплопроводности (б), электропроводности (в) и коэффициента Холла (г) сплава $\text{PbBi}_{3,94}\text{Cd}_{0,06}\text{Te}_7$.

с незначительным изменением характера меж-атомного взаимодействия между слоевыми пакетами при введении Cd.

Исследование температурных зависимостей кинетических коэффициентов $PbBi_{3,94}Cd_{0,06}Te_7$ (рис. 1) показало, что анизотропия α возрастает с увеличением температуры (рис. 1а), в то время как анизотропия электропроводности при этом уменьшается (рис. 1б). Значение σ_{11}/σ_{33} в сплаве $PbBi_{3,94}Cd_{0,06}Te_7$ изменяется от 5,9 при 85 К до 5,6 при 300 К. Анизотропия решеточной теплопроводности изменяется в пределах от $\kappa_{11(ph)}/\kappa_{33(ph)} = 2,0$ при 85 К до 1,4 при 300 К. При температурах выше 150 К наблюдаются аномальные зависимости $\kappa_{11(ph)} = f(T)$ и $\kappa_{33(ph)} = f(T)$ (рис. 1б). Аномальное поведение решеточной теплопроводности проявляется в существенном отклонении от закона $\kappa_{ph} \sim T^{-1}$.

Обе компоненты тензора коэффициента Холла растут при увеличении температуры с несколько различной скоростью (рис. 1з). Анизотропия коэффициента Холла уменьшается при увеличении температуры от $R_{321}/R_{123} = 1,4$ при 77 К до 1,1 при 440 К для сплава $PbBi_{3,94}Cd_{0,06}Te_7$. Таким образом, в случае, когда легирующая добавка приводит к образованию дефектов замещения в слое типа Cd'_{Bi} , ее введение способствует росту σ_{11} и уменьшению $\kappa_{11(ph)}$ без существенного изменения σ_{33} и $\kappa_{33(ph)}$. Это делает кадмий перспективной добавкой в $PbBi_4Te_7$, приводящей к улучшению термоэлектрических свойств в направлении плоскостей спайности.

Легирующее $PbBi_4Te_7$ серебром

Рентгенографическое исследование монокристаллических сколов $PbBi_4Te_7<Ag>$ ($N_{Ag} \sim 4,8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$) показывает, что введение Ag приводит к росту параметра c кристаллической решетки. Параметр c для нелегированного монокристалла $PbBi_4Te_7$ равен 2,3934(2) нм, а для легированного соединения — 2,3964(2) нм, что заметно выше первого значения. На основании небольшого размера атомов Ag (октаэдрический ковалентный радиус серебра равен $R_{Ag} = 0,136$ нм [11]) можно было бы ожидать уменьшения параметра c в случае замещения в слое больших по размеру атомов Pb, Bi атомами серебра, однако, это не наблюдается. Обнаруженное увеличение параметра c при введении Ag может быть объяснено вхождением атомов серебра в ван-дер-ваальсовы щели между семислойными и пяти-слойными пакетами в структуре $PbBi_4Te_7$.

Как показало исследование соединения $GeBi_4Te_7$, легированного медью [12], термоэлектрические свойства слоистых соединений весьма чувствительны

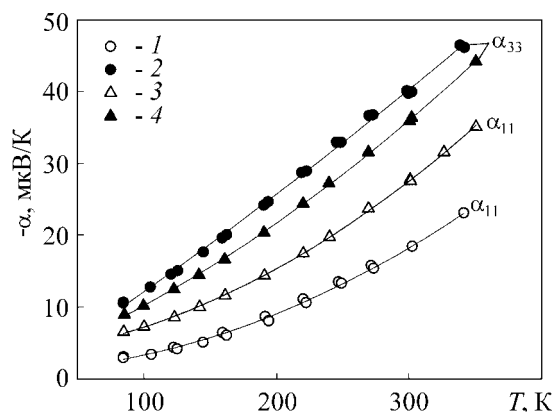


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента термо-ЭДС для $PbBi_4Te_7$ n -типа, нелегированного (1, 2) и легированного серебром (3, 4). 1, 3 – α_{11} ; 2, 4 – α_{33} .

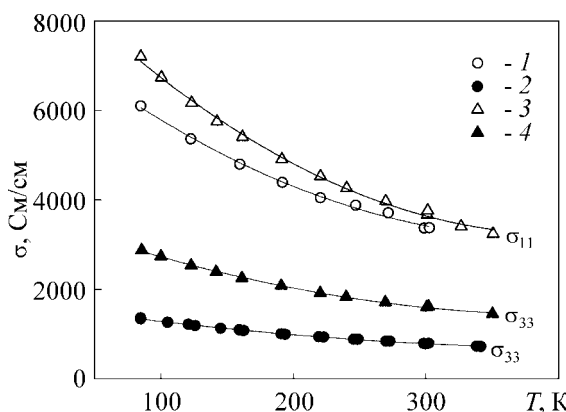


Рис. 3. Температурные зависимости электропроводности для $PbBi_4Te_7$, нелегированного (1, 2) и легированного серебром (3, 4). 1, 3 – σ_{11} ; 2, 4 – σ_{33} .

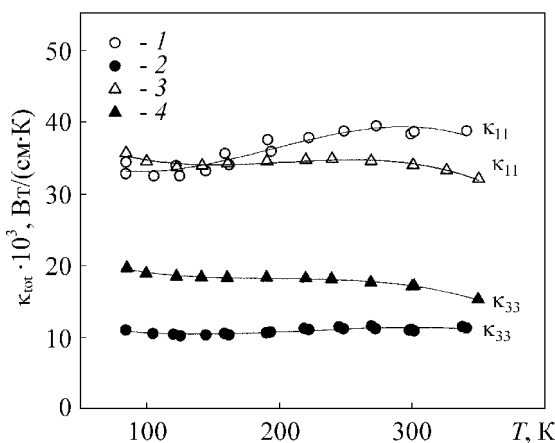


Рис. 4. Температурные зависимости теплопроводности для $PbBi_4Te_7$ n -типа, нелегированного (1, 2) и легированного серебром (3, 4). 1, 3 – $\kappa_{11(tot)}$; 2, 4 – $\kappa_{33(tot)}$.

к появлению в ван-дер-ваальсовых щелях элементов 1Б-подгруппы Периодической системы. В табл. 1 и на рис. 2 – 4 представлены результаты измерения

термоэлектрических свойств нелегированного и легированного серебром PbBi_4Te_7 . Из этих данных видно, что анизотропия всех кинетических коэффициентов уменьшается при введении атомов серебра в решетку PbBi_4Te_7 . Компонента тензора коэффициента термо-ЭДС α_{11} увеличивается (концентрация электронов уменьшается) при легировании, а компонента α_{33} при этом слегка уменьшается. Компонента тензора электропроводности σ_{33} заметно возрастает при введении серебра, а компонента σ_{11} практически не меняется при легировании.

Ниже приведены данные, иллюстрирующие изменение решеточной теплопроводности $\kappa_{11(ph)}$ и $\kappa_{33(ph)}$ при легировании серебром при 350 К:

Соединение	$\kappa_{11(ph)} \cdot 10^3$ Вт/(см·К)	$\kappa_{33(ph)} \cdot 10^3$ Вт/(см·К)	$\kappa_{11(ph)}/\kappa_{33(ph)}$
PbBi_4Te_7	17,1	5,2	3,3
$\text{PbBi}_4\text{Te}_7\langle\text{Ag}\rangle$	4,4	2,9	1,5

Из приведенных данных видно, что при 350 К решеточная теплопроводность имеет очень низкие значения в кристалле $\text{PbBi}_4\text{Te}_7\langle\text{Ag}\rangle$, особенно в направлении гексагональной оси c .

Анизотропия коэффициента термо-ЭДС в легированном соединении слегка возрастает с ростом температуры (рис.2), а электропроводности и теплопроводности уменьшается (рис.3, 4).

Изменение электро- и теплопроводности при легировании PbBi_4Te_7 серебром можно объяснить на основе результатов рентгеновского анализа, согласно которым атомы серебра встраиваются в ван-дер-ваальсовы щели. Увеличение компоненты тензора σ_{33} при введении Ag может быть связано с усилением взаимодействия между слоевыми пакетами и с уменьшением роли потенциальных барьеров на границе между этими пакетами в рассеяние носителей заряда. В то же время, компонента σ_{11} меняется мало при введении Ag. Это показывает, что дефекты замещения типа Ag_{Bi} или Ag_{Pb} не могут быть преобладающими дефектами в катионной подрешетке. Слабое изменение σ_{11} и сильное изменение σ_{33} при легировании свидетельствуют в пользу механизма встраивания атомов Ag в ван-дер-ваальсовы щели.

В целом, следует отметить, что введение серебра улучшает термоэлектрические свойства PbBi_4Te_7 в

направлении гексагональной оси c , так как в этом направлении возрастает электропроводность σ_{33} при незначительном изменении коэффициента термо-ЭДС. Кроме того, решеточная теплопроводность, измеренная в направлении оси c (κ_{33}) (поперек барьеров), заметно уменьшается при легировании серебром.

Термоэлектрические свойства сплавов p -типа проводимости на основе PbSb_2Te_4

Легирование PbSb_2Te_4 медью

Рентгенографическое исследование монокристаллического скола соединения PbSb_2Te_4 , легированного медью ($N_{\text{Cu}} \sim 3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$), показало, что введение меди приводит к небольшому росту параметра решетки c . Полученное значение $c = 4,1736(3)$ нм для легированного соединения немного превышает значение $c = 4,1712(2)$ нм для нелегированного PbSb_2Te_4 , определенное в работе [5]. Учитывая малые размеры атомов Cu ($R_{\text{Cu}} = 0,116$ нм [11]), можно предположить, что, по крайней мере, частично атомы меди встраиваются в ван-дер-ваальсовы щели между семислойными пакетами.

В таблице 2 и на рис. 5 – 7 представлены результаты измерения в двух кристаллографических направлениях (параллельно и перпендикулярно гексагональной оси c) термоэлектрических свойств PbSb_2Te_4 , нелегированного и легированного медью. Как видно из табл. 2, анизотропия кинетических коэффициентов существенно уменьшается при введении атомов Cu. Анизотропия коэффициента термо-ЭДС уменьшается при легировании почти в 6 раз. Компонента тензора электропроводности σ_{33} возрастает в 5 раз, а компонента σ_{11} изменяется незначительно при введении Cu. Ниже приведены данные, демонстрирующие изменение решеточной теплопроводности при легировании медью при комнатной температуре:

Соединение	$\kappa_{11(ph)} \cdot 10^3$ Вт/(см·К)	$\kappa_{33(ph)} \cdot 10^3$ Вт/(см·К)	$\kappa_{11(ph)}/\kappa_{33(ph)}$
PbSb_2Te_4	11,9	4,8	2,5
$\text{PbSb}_2\text{Te}_4\langle\text{Cu}\rangle$	2,7	8,4	<1

Таблица 2

Результаты измерения коэффициента термо-ЭДС и электропроводности при 300 К в направлении гексагональной оси c (α_{33} , σ_{33}) и перпендикулярно к ней направлении (α_{11} , σ_{11})

Соединение	α_{11} , мкВ/К	α_{33} , мкВ/К	$\Delta\alpha$, мкВ/К	σ_{11} , См/см	σ_{33} , См/см	σ_{11}/σ_{33}
PbSb_2Te_4	26	107	81	2354	232	10,1
$\text{PbSb}_2\text{Te}_4\langle\text{Cu}\rangle$	30	44	14	2971	1705	1,7

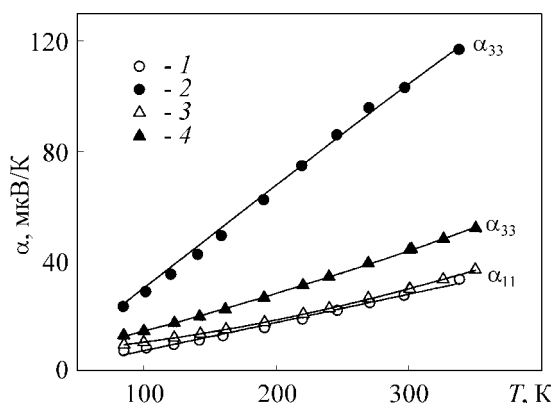


Рис. 5. Температурные зависимости коэффициента термо-ЭДС для PbSb₂Te₄ p-типа, нелегированного (1, 2) и легированного медью (3, 4). 1, 3 – α_{11} ; 2, 4 – α_{33} .

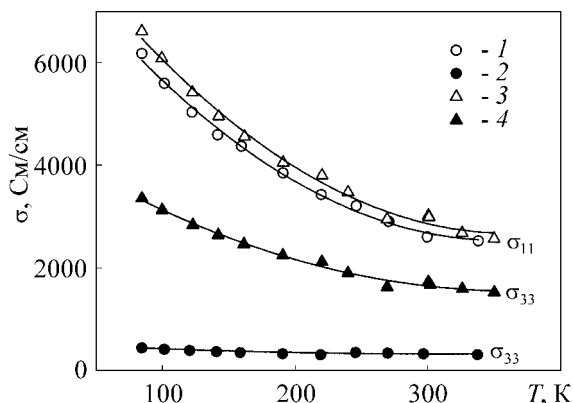


Рис. 6. Температурные зависимости электропроводности для PbSb₂Te₄ p-типа, нелегированного (1, 2) и легированного медью (3, 4). 1, 3 – σ_{11} , 2, 4 – σ_{33} .

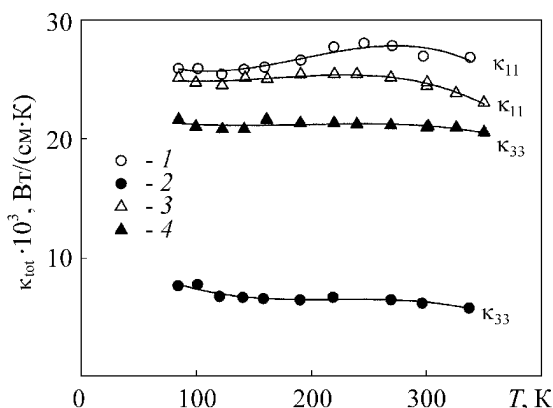


Рис. 7. Температурные зависимости теплопроводности для PbSb₂Te₄ p-типа, нелегированного (1, 2) и легированного медью (3, 4). 1, 3 – $\kappa_{11(tot)}$, 2, 4 – $\kappa_{33(tot)}$.

Компонента тензора теплопроводности $\kappa_{33(ph)}$ увеличивается, а компонента тензора теплопроводности $\kappa_{11(ph)}$ уменьшается при легировании медью. В результате, отношение $\kappa_{11(ph)}/\kappa_{33(ph)}$ становится меньше единицы при введении атомов

Cu. Такой характер изменения решеточной теплопроводности в PbSb₂Te₄<Cu> показывает, что в PbSb₂Te₄<Cu> реализуется сложный механизм вхождения меди в решетку соединения. Наряду с ее вхождением в ван-дер-ваальсовы щели возможно образование дефектов типа Cu'_{Pb} и Cu''_{Sb} , способствующих снижению $\kappa_{11(ph)}$.

Исследование температурных зависимостей термоэлектрических свойств показало, что, как и в случае PbBi₄Te₇, анизотропия коэффициента термо-ЭДС PbSb₂Te₄ слегка возрастает (рис.5), а анизотропия электропроводности (рис.6) уменьшается с ростом температуры. Анизотропия теплопроводности меняется незначительно с увеличением температуры (рис.7). Так как компонента тензора коэффициента термо-ЭДС α_{33} заметно уменьшается при легировании медью, а теплопроводность κ_{33} при этом увеличивается, рост электропроводности σ_{33} при введении Cu не компенсирует неблагоприятное сочетание α_{33} и κ_{33} .

Анализ экспериментальных данных исследования PbSb₂Te₄ в рамках однозонной и двухзонной моделей валентной зоны

Проведен анализ возможных причин возникновения анизотропии коэффициента термо-ЭДС и электропроводности, а также аномального поведения решеточной теплопроводности [9] и коэффициента Холла в зависимости от температуры для нелегированного соединения PbSb₂Te₄, в котором аномалии термоэлектрических свойств выражены наиболее ярко. Анализ экспериментальных данных сначала был проведен в рамках однозонной модели.

Однозонная модель

Из большей компоненты тензора Холла R_{123} , как это принято для анизотропных кристаллов Sb₂Te₃, сделана оценка концентрации дырок:

$$p \approx (eR_{123})^{-1} \approx \frac{6,25 \cdot 10^{18}}{0,02} \approx 3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}. \quad (1)$$

Столь высокая концентрация дырок (1) позволяет использовать для анализа экспериментальных результатов формулы для кинетических коэффициентов, справедливые для сильного вырождения газа свободных носителей. Коэффициент термо-ЭДС в этом случае равен:

$$\alpha = \left(\frac{k_0 \pi^2}{e} \frac{1}{3} \right) \left(\frac{k_0 T}{\mu} \right) (r+1), \quad (2)$$

где μ — химический потенциал, T — температура, k_0 — постоянная Больцмана, e — величина заряда электрона, r — параметр рассеяния: показатель степени в энергетической зависимости времени релаксации $\tau(\epsilon) \sim \epsilon^{r-1/2}$.

Наиболее распространенным механизмом рассеяния электронов в полупроводниках в области температур 77 – 400 К является рассеяние на акустических колебаниях кристаллической решетки, для которого параметр рассеяния $r=0$. Из меньшего значения коэффициента термо-ЭДС $\alpha_{11} = 10$ мкВ/К при 100 К при $r=0$ получаем параметр, характеризующий степень вырождения дырочного газа $\mu^* = \mu/k_0T \gg 1$ и уровень Ферми дырок $\mu^* \approx 0,24$ эВ. Найденное значение μ^* подтверждает справедливость использования формулы (2), которая в согласии с экспериментом дает линейную зависимость коэффициента термо-ЭДС от температуры.

В области температур 77 – 450 К в сильно легированных полупроводниках, кроме рассеяния на акустических фононах, как правило, вносит существенный вклад рассеяние на кулоновском потенциале ионизированных примесей и дефектов. По-видимому, смешанный механизм рассеяния дырок возможен в PbSb_2Te_4 [13]. Он может быть одной из причин возникновения анизотропии термо-ЭДС, если предположить, что в разных кристаллографических направлениях действуют разные доминирующие механизмы рассеяния: в плоскости скола — акустическое рассеяние, а в направлении гексагональной оси c — рассеяние на ионах примеси.

В таком случае для большей компоненты тензора коэффициента термо-ЭДС α_{33} , полагая параметр рассеяния $r=2$ и используя найденное ранее из компоненты α_{11} значение приведенного химического потенциала μ^* , по формуле (2) при температуре 100 К, получаем значение $\alpha_{33} = 30$ мкВ/К, близкое к экспериментальному. Более того, производные по температуре $d\alpha_{33}/dT$ и $d\alpha_{11}/dT$ в рассматриваемой модели должны отличаться в 3 раза, что и наблюдается на эксперименте.

Данные по температурным зависимостям электропроводности также подтверждают сделанное предположение о механизмах рассеяния. Электропроводность в плоскости скола σ_{11} убывает примерно как $T^{-0,8}$, что близко к теоретическому T^{-1} для акустического механизма рассеяния в случае сильного вырождения. В то же время электропроводность в направлении тригональной оси σ_{33} изменяется с температурой заметно слабее ($\sigma_{33} \sim T^{-0,3}$), как и должно быть при доминирующем рассеянии дырок на ионах примеси. Таким образом, экспериментальные данные по анизотропии коэффициента

термо-ЭДС и электропроводности находят объяснение в однозонной модели зонного спектра в случае смешанного механизма рассеяния дырок в предположении, что вдоль гексагональной оси доминирует рассеяние на ионах примеси, а в плоскости скола — рассеяние на акустических фононах.

Двухзонная модель

Для объяснения сильной температурной зависимости обеих компонент тензора Холла и необычной температурной зависимости теплопроводности в работе была привлечена двухзонная модель валентной зоны. В основе рассмотрения использовали вариант, когда в явлениях переноса участвуют носители тока (дырки) двух типов — легкие и тяжелые с различной анизотропией подвижностей в разных направлениях. Для расчета использовалась феноменологическая теория, развитая в работе [14] для бинарного соединения Sb_2Te_3 .

Тот факт, что анизотропия коэффициента Зеебека связана с появлением носителей (дырок) второго типа, позволяет использовать ее температурную зависимость (рис. 8) [15] для оценки энергетического зазора между основным и дополнительным экстремумами. В области температур, когда вклад дырок второй зоны в проводимость только начинается, то есть когда $v = p_2/p_0 \ll 1$, формула (1) принимает вид:

$$\Delta\alpha \sim v \sim \exp\left(-\frac{\Delta\epsilon_v}{k_0T}\right), \quad (3)$$

где $v = p_2/p_0$ — отношение концентрации легких дырок к полной концентрации $p_0 = p_1 + p_2$.

Оценка энергетического зазора между зонами 1 и 2 дала значение $\Delta\epsilon_v \sim 0,24$ эВ. Таким образом,

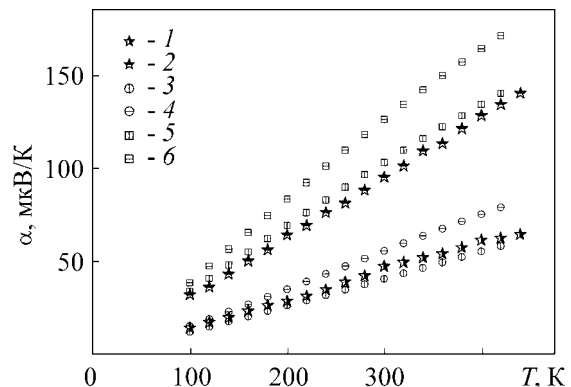


Рис. 8. Температурные зависимости коэффициента термо-ЭДС PbSb_2Te_4 : 1, 2 — эксперимент; 3 — 6 — расчетные значения; 3, 4 — при $r=0$; 5, 6 — $r=2$; 1, 3, 5 — вдоль плоскостей спайности; 2, 4, 6 — вдоль оси c .

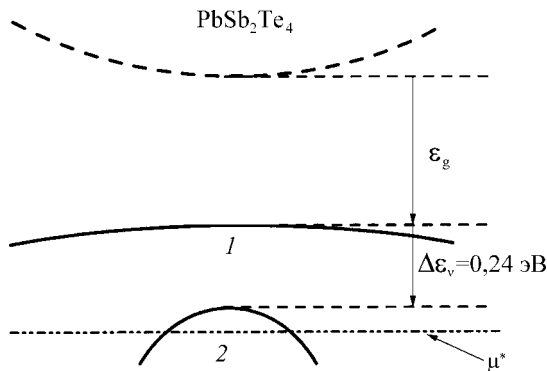


Рис. 9. Схема возможного зонного спектра PbSb_2Te_4 p -типа проводимости.

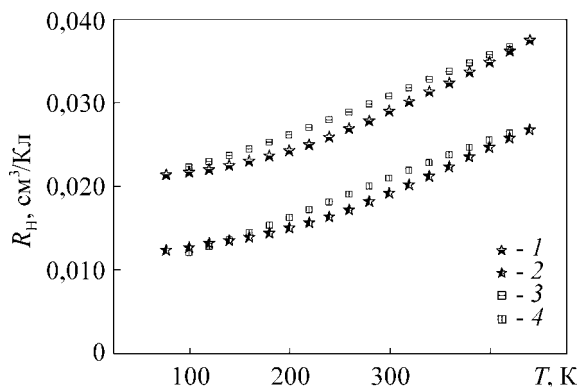


Рис.10. Температурные зависимости компонент коэффициента Холла R_{ijk} : 1, 2 — эксперимент; 3, 4 — расчет по двухзонной модели; 1, 3 — R_{123} — магнитное поле параллельно оси c ; 2, 4 — R_{321} — магнитное поле перпендикулярно оси c .

экспериментальные данные по эффекту Зеебека не противоречат предположению о влиянии дополнительной зоны на явления переноса в PbSb_2Te_4 . На рис. 9 представлена схема предполагаемого зонного спектра PbSb_2Te_4 .

Используя значение указанного выше энергетического зазора, а также значения эффективных масс, подвижностей легких и тяжелых дырок, их отношения, значения холловских факторов и их отношения для зон 1 и 2 в качестве подгоночных параметров были рассчитаны температурные зависимости компонент R_{ijk} в рамках двухзонной модели, развитой в работе [14] для Sb_2Te_3 . На рис. 10 представлены экспериментальные и расчетные значения R_{ijk} . Видно, что расчетные и экспериментальные данные находятся в хорошем согласии друг с другом. Кроме того, в согласии с экспериментом R_{123} больше R_{321} во всем исследованном интервале температур [15].

В работе проведен расчет температурных зависимостей компонент тензора термо-ЭДС в рамках

двухзонной модели с параметрами, использованными при расчете R_{ijk} и для двух значений параметров рассеяния: для рассеяния на акустических колебаниях решетки ($r = 0$) и для рассеяния на кулоновском потенциале ионизированных примесей ($r = 2$) (рис.8). Характер расчетных температурных зависимостей термо-ЭДС согласуется с экспериментальными зависимостями, однако, при использованных энергетических параметрах не удалось достичь количественного согласия между экспериментальными и расчетными данными. По-видимому, необходимо дополнительно предположить наличие разных доминирующих механизмов рассеяния носителей заряда в разных кристаллографических направлениях.

В двухзонной модели качественно можно объяснить необычную температурную зависимость решеточной теплопроводности [9, 15]. В работе [16] был рассмотрен вопрос о влиянии сложного строения энергетического спектра на коэффициент теплопроводности. Согласно [16], в том случае, если соединение имеет зонную структуру, состоящую из двух подзон, разделенных энергетическим зазором, а также, если носители заряда в зонах не взаимодействуют друг с другом, то общую теплопроводность в области примесной проводимости можно представить следующим образом:

$$\kappa_{tot} = \kappa_{ph} + \kappa_{el} = \kappa_{ph} + L_1 \sigma_1 T + L_2 \sigma_2 T + \frac{T \sigma_1 \sigma_2}{\sigma_1 + \sigma_2} (|\alpha_1| - |\alpha_2|)^2, \quad (4)$$

где κ_{ph} — теплопроводность кристаллической решетки, κ_{el} — электронная (дырочная) теплопроводность, L_1, L_2 — число Лоренца, σ_1, σ_2 — электропроводности и α_1, α_2 — коэффициенты термо-ЭДС для первой и второй подзон. При взаимодействии носителей заряда обеих подзон, то есть при появлении межзонного рассеяния, роль дополнительного экстремума сильно возрастает. В случае сильного вырождения носителей в зоне 1, когда уровень химического потенциала подходит к вершине второй зоны, число Лоренца, согласно [16], либо резко возрастает, либо резко уменьшается по сравнению со стандартным значением для однозонной модели $L = \frac{\pi^2}{3} \frac{k_0}{e}$. На рис.11 представлена температурная зависимость теплового сопротивления

решетки ($W_{ph} = 1/\kappa_{11(ph)}$), рассчитанного для однозонной модели. Из рис. 11 видно, что существует нелинейная зависимость теплового сопротивления решетки в отличие от того, как этого требует теория. В соответствии с [16], в настоящей работе предполагается, что такое необычное поведение W_{ph}

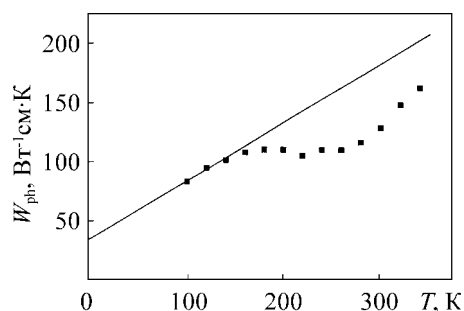


Рис.11. Температурная зависимость теплового сопротивления решетки PbSb_2Te_4 ($W_{ph} = 1/\kappa_{11(ph)}$); квадраты — расчет W_{ph} для однозонной модели.

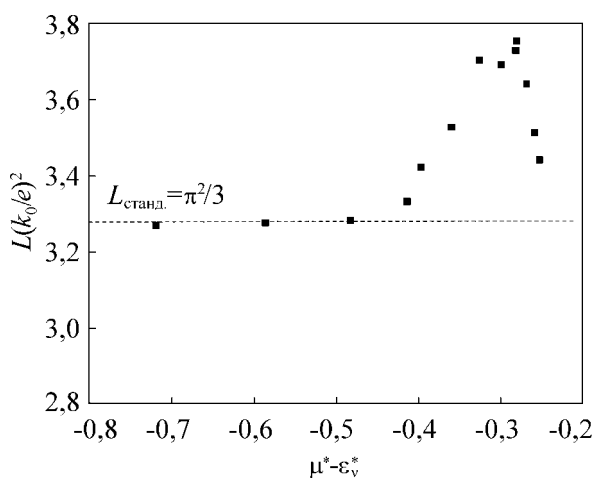


Рис.12. Влияние дополнительной валентной зоны на число Лоренца при повышении температуры (то есть при сближении уровня Ферми и края дополнительной валентной зоны).

связано с отклонением числа Лоренца от стандартного значения. По теории тепловое сопротивление решетки должно возрастать с повышением температуры по линейному закону $W_{ph} = AT + \Delta W$ (добавочное тепловое сопротивление ΔW появляется из-за наличия в кристалле примесей и дефектов). Возможное влияние дополнительной зоны на число Лоренца учитывалось следующим образом. Исходя из предположения, что W_{ph} изменяется по линейному закону, проведена экстраполяция его низкотемпературных значений в область высоких температур. Далее, по формуле (4) сделана оценка нового значения числа Лоренца L_{new} . Рис.12 демонстрирует влияние дополнительной зоны на число Лоренца. По оси абсцисс отложена разность между уровнем Ферми и краем дополнительной валентной зоны: $(\mu^* - \epsilon_v^*)$. При повышении температуры (это соответствует, в рамках принятой модели, сближению уровня химического потенциала и края дополнительной зоны) число Лоренца значительно возрастает.

Учет изменения в числе Лоренца при сближении уровня Ферми и края дополнительной валентной зоны при расчете κ_{ph} позволяет приблизиться к теоретической зависимости теплового сопротивления решетки от температуры. Из проведенного анализа следует, что температурные зависимости теплопроводности PbSb_2Te_4 на качественном уровне могут быть объяснены сложным строением валентной зоны.

Заключение

— Исследованные тройные соединения являются сильно анизотропными полупроводниками в связи с различием в характере химической связи внутри слоевых пакетов и между ними. Связи внутри пакетов являются ионно-ковалентными, а между пакетами связь преимущественно осуществляется слабыми ван-дер-ваальсовыми силами, что обуславливает наличие ван-дер-ваальсовых щелей, а также наличие ярко выраженных плоскостей спайности.

— На основе рентгеновского анализа монокристаллических сколов $\text{PbBi}_{3,94}\text{Cd}_{0,06}\text{Te}_7$ сделано заключение о том, что Cd замещает в слое атомы Bi. Образование дефектов замещения типа Cd'_{Bi} в слое способствует эффективному рассеянию фононов на флуктуациях массы и напряжений, что приводит к уменьшению $\kappa_{11(ph)}$.

— Проведенное рентгенографическое исследование показало, что при легировании PbBi_4Te_7 серебром наиболее вероятным механизмом легирования является вхождение серебра в ван-дер-ваальсовы щели между пятислойными и семислойными пакетами в структуре PbBi_4Te_7 .

— В случае легирования PbSb_2Te_4 медью можно предположить частичное вхождение атомов Cu в ван-дер-ваальсовы щели между семислойными пакетами в структуре PbSb_2Te_4 .

— Такой механизм встраивания элементов 1Б-подгруппы Периодической системы в решетку соединений PbBi_4Te_7 и PbSb_2Te_4 оказывает существенное влияние на термоэлектрические свойства этих соединений. Уменьшается анизотропия всех исследованных кинетических коэффициентов: коэффициента термо-ЭДС, электро- и теплопроводности.

— Исследование анизотропии термоэлектрических свойств монокристаллов показало, что легирование кадмием улучшает термоэлектрические свойства PbBi_4Te_7 в направлении плоскостей спайности, а легирование серебром — в направлении гексагональной оси c .

— На кинетические коэффициенты в направлении гексагональной оси c сильно влияют потен-

циальные барьеры на границах слоев пакетов. В слоистых соединениях компонента тензора κ_{33} (поперек барьеров) существенно меньше компоненты κ_{11} (в направлении плоскостей спайности). Повидимому, это связано с эффективным рассеянием фононов на потенциальных барьерах на границах между семислойными и пятислойными пакетами, разделенными ван-дер-ваальсовыми щелями.

— Роль барьеров при легировании серебром уменьшается вследствие усиления взаимодействия между слоевыми пакетами. Это приводит к заметному росту компоненты тензора электропроводности σ_{33} .

— Данные по анизотропии коэффициента термо-ЭДС и электропроводности PbSb_2Te_4 хорошо объясняются в рамках однозонной модели с различным механизмом рассеяния носителей заряда в направлении оси c и перпендикулярно к ней. Аномальное поведение компонент тензора коэффициента Холла и решеточной теплопроводности объяснено в рамках двухзонной модели валентной зоны. Оценка энергетического зазора между подзонами 1 и 2 валентной зоны дала значение $\Delta\varepsilon_v \sim 0,24$ эВ.

Работа поддержана грантом РФФИ № 07-03-00146 и программой фундаментальных исследований Президиума РАН “Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов”, а также программой Отделения физических наук РАН “Новые принципы преобразования энергии в полупроводниковых структурах”.

Авторы благодарят Г.У. Лубмана за помощь в проведении рентгенографического исследования.

Литература

1. Иоффе А.Ф. Полупроводниковые термоэлементы. М.; Л.: Изд. АН СССР, 1960. 188 с.
2. Kanatzidis M.G. The Role of Solid State Chemistry in the Discovery of New Thermoelectric Materials in “Semiconductors and Semimetals”. Ed. Terry M. Tritt, San Diego; San Francisco; N.Y.; Boston; London; Sydney; Tokyo: Academ. Press, 2001, v.69, p. 51 – 98.
3. Shelimova L.E., Konstantinov P.P., Karpinsky O.G. et al. J. Alloys Compd, 2001, v.329, no. 1 – 2, p. 50 – 62.
4. Карпинский О.Г., Шелимова Л.Е., Авилов Е.С. и др. Неорган. материалы, 2002, т.38, no. 1, с. 24 – 32.
5. Шелимова Л.Е., Карпинский О.Г., Свечникова Т.Е. и др. Неорган. материалы, 2004, т.40, №12, с. 1440 – 1447.
6. Шелимова Л.Е., Карпинский О.Г., Константинов П.П., и др. Неорган. материалы, 2004, т.40, №5, с. 530 – 540.
7. Shelimova L.E., Svechnikova T.E., Konstantinov P.P., et al. Proc. 2nd European Conference on Thermoelectrics, Krakow: The European Thermoelectric Soc., 2004, p. 202 – 207.
8. Голованова Н.С., Зломанов В.П., Тананаева О.И. Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1983, т.19, № 5, с. 740 – 743.
9. Шелимова Л.Е., Свечникова Т.Е., Константинов П.П. и др. Неорган. материалы, 2007, т.43, № 2, с. 165 – 171.
10. Кутасов В.А., Свечникова Т.Е., Чижевская С.Н. Физика твердого тела. 1987, т.29, №10, с. 3008 – 3011.
11. Семилетов С.А. Кристаллография, 1976, т.21, № 4, с. 752 – 759.
12. Шелимова Л.Е., Карпинский О.Г., Константинов П.П. и др. Неорган. материалы, 2002, т.38, № 8, с. 947 – 952.
13. Житинская М.К., Немов С.А., Шелимова С.А., Свечникова Т.Е., Константинов П.П. Физика твердого тела, 2008, т.50, № 1, с. 8 – 10.
14. Житинская М.К., Немов С.А., Иванова Л.Д. Физика твердого тела, 2002, т.44, №1, с. 41 – 46.
15. Shelimova L.E., Zhitinskaya M.K., Nemov S.A. et al. Proc. 5-th European Conference on Thermoelectrics, Odessa: The European Thermoelectric Soc., 2007, p.144 – 147.
16. Смирнов И.А., Шадричев Е.В., Кутасов В.А. Физика твердого тела, 1969, т.11, № 11, с.3311 – 3321.

Шелимова Людмила Евгеньевна — Институт металлургии и материаловедения им.А.А.Байкова РАН, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник. Специалист в области полупроводникового материаловедения.

Карпинский Олег Георгиевич — Институт металлургии и материаловедения им.А.А.Байкова РАН, кандидат физико-математических наук. Специалист в области рентгеновского анализа и кристаллохимии.

Константинов Петр Павлович — Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН, Санкт-Петербург, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области физики полупроводников и термоэлектричества.

Свечникова Татьяна Евгеньевна — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, кандидат технических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области процессов роста кристаллов и полупроводникового материаловедения.

Житинская Марина Константиновна — Санкт-Петербургский Государственный политехнический университет, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области физики полупроводников и термоэлектричества.

Авилов Евгений Семенович — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, кандидат технических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области полупроводникового материаловедения.

Кретова Марина Анатольевна — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, научный сотрудник. Специалист в области полупроводникового материаловедения.

Земсков Виктор Сергеевич — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник. Специалист в области процессов роста кристаллов и полупроводникового материаловедения.