

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА Й ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ
ВЛАСТИВОСТІ ШАРУВАТИХ ТЕТРАДІМІТОПОДІБНИХ
ХАЛЬКОГЕНІДІВ

Земсков В.С.¹, Шелімова Л.Є.¹, Константинов П.П.², Житинська М.К.³,
Авілов Є.С.¹, Крєтова М.А.¹, Ніхезина І.Ю.¹

¹Установа Російської академії наук, Інститут металургії й матеріалознавства
ім. О.О. Байкова РАН, Ленінський просп., 49, Москва, 119991, Росія;

²Установа Російської академії наук, Фізико-технічний інститут
ім. А.Ф. Йоффе РАН, вул. Політехнічна, 26, Санкт-Петербург, 194021, Росія;

³Санкт-Петербурзький державний політехнічний університет,
вул. Політехнічна, 29, Санкт-Петербург, 195251, Росія)

- Монокристали сполук $PbSb_2Te_4$ (p-типу) і $PbBi_4Te_7$ (n-типу) провідності, леговані електроактивними домішками (Cd, Ag, Cu), вирошені методом Чохральського. Вимірний коефіцієнт термоЕРС, електро- і теплопровідність цих монокристалів в інтервалі температур 80 – 350 К в двох кристалографічних напрямках: паралельно (поперек шарів) і перпендикулярно (у напрямку площин відколу) тригональній осі с. Вимірювання ефекту Холла в тих же кристалографічних напрямках проведені в інтервалі температур 77 – 450 К. Виявлено істотну анізотропію вимірюваних кінетичних коефіцієнтів. Сполуки характеризуються низькою ґратковою теплопровідністю, яка суттєво нижча порівняно зі сплавами на основі Bi_2Te_3 . Зроблено аналіз механізму проникнення електроактивних домішок у кристалічну ґратку потрійних сполук. Експериментальні дані для p-типу $PbSb_2Te_4$ аналізуються в рамках однозонної й двонозонної моделей валентної зони.

Вступ

Пошук нових термоелектричних матеріалів (ТЕМ) для термогенераторів (ТЕГ) – актуальне завдання науки й техніки. ТЕГ використовуються для перетворення в електрику тепла, що генерується багатьма джерелами, такими як сонячне тепло, тепло вихлопних газів автомобілів, тепло від спалювання муніципальних відходів і т.д. Зменшення ґраткової теплопровідності κ_{ph} – один з ефективних шляхів збільшення термоелектричної ефективності ТЕМ для ТЕГ [1]. У наш час активно розвивається напрямок пошуку нових термоелектричних матеріалів на основі потрійних або четверних шаруватих халькогенідів зі складними кристалічними ґратками й низькою ґратковою теплопровідністю [2]. Сполуки зі складними структурами, що містять у своїй сполуці важкі елементи, мають низькі значення ґраткової теплопровідності внаслідок ефективного розсіювання фотонів. Потрійні шаруваті тетрадімітоподібні сполуки у квазібінарних системах $A^{IV}B^{VI}-A^V_2B^{VI}_3$ ($A^{IV}-Ge, Sn, Pb, A^V-Bi, Sb, B^{VI}-Se, Te$) являть інтерес з тієї точки зору, що в цих системах утворюються гомологічні ряди шаруватих сполук типу $nA^{IV}B^{VI}-mA^V_2B^{VI}_3$ і наявна велика різноманітність змішаношарових сполук, структурно й композиційно складніших порівняно із традиційними твердими розчинами на основі Bi_2Te_3 [3-5]. Елементарні комірки потрійних сполук утворені багатошаровими пакетами різного типу, що упорядковано чергуються в напрямку тригональної осі с. Шарувата структура потрійних сполук являє собою щільніше кубічне упакування атомів Te , в октаедричних порожнечах якого розташовані атоми $Ge(Sn, Pb)$ і $Bi(Sb)$. При цьому катіони займають лише частину октаедричних порожнеч.

Сполуки $PbSb_2Te_4$ (p-тип) і $PbBi_4Te_7$ (n-тип) провідності належать до гомологічних рядів

$n\text{PbTe}\cdot m\text{Sb}_2\text{Te}_3$ і $n\text{PbTe}\cdot m\text{Bi}_2\text{Te}_3$ зі значеннями ($n=1, m=1$) і ($n=1, m=2$) відповідно і становлять інтерес для одержання нових ТЕМ [6, 7]. Сполука PbSb_2Te_4 утворюється за перитектичною реакцією й має 21-шарову ґратку з наступними параметрами в гексагональній установці: $a = 0.4350(1)$ нм, $c = 4.1712(2)$ нм (ін.гр. $R3m$) [5]. Елементарна комірка цієї сполуки містить три семишарових пакети TeSbTePbTeSbTe , що впорядковано чергуються в напрямку тригональної осі c . Сполука PbBi_4Te_7 плавиться конгруентно за 858 К [8] і має 12-шарову ґратку з такими параметрами: $a = 0.4409$ нм, $c = 2.4000$ нм (ін.гр. $P3m1$) [4]. Елементарна комірка PbBi_4Te_7 містить шарові пакети двох типів: один семишаровий TeBiTePbTeBiTe і один п'ятишаровий TeBiTeBiTe [6]. У структурах PbSb_2Te_4 і PbBi_4Te_7 зв'язки усередині багатшарових пакетів іонно-ковалентні, а зв'язок між пакетами здійснюється в основному слабкими ван-дер-ваальсовими силами. Ефективне розсіювання фононів на потенційних бар'єрах на границях між шаровими пакетами може бути важливим чинником зниження ґраткової теплопровідності в шаруватих сполуках [6].

Мета пропонованої праці – вирощування й рентгенографічне дослідження кристалів потрібних сполук, дослідження анізотропії термоелектричних властивостей і вивчення впливу легування електроактивними домішками (Cd , Ag , Cu) на анізотропію термоелектричних параметрів і мікротвердості монокристалів n -типу на основі сполуки PbBi_4Te_7 , а також p -типу провідності на основі сполуки PbSb_2Te_4 .

Методика експерименту

Монокристали зазначених сполук вирощували методом Чохральського з підживленням рідкою фазою із плаваючого тигля. Шахту для росту синтезували у вакуумованих кварцових ампулах з елементів, взятих у відповідних співвідношеннях, за 1070 К упродовж 5 год. Вирощування кристалів потрібних сполук робили на монокристалічні запали сполук $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.90}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.05}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.05}$ і $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.25}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.72}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.03}$ для матеріалів n - і p -типу провідності відповідно. Отримані методом Чохральського кристали мали діаметр від 20 до 30 мм, довжину близько 100 мм і були орієнтовані уздовж площин спайності в напрямку [1010]. Потрібні сполуки ідентифікували шляхом рентгенографічного дослідження монокристалічних відколів з використанням автоматичного дифрактометра ДРОН-УМ ($\text{CuK}\alpha$ -випромінювання) [9].

Вимірювання термоелектричних властивостей здійснювали у двох кристалографічних напрямках: паралельно (індекси 33) і перпендикулярно тригональній осі c (індекси 11). Вимірялися такі незалежні компоненти тензорів кінетичних коефіцієнтів: термоЕРС α_{11} , α_{33} ; електропровідності σ_{11} , σ_{33} ; теплопровідності κ_{11} , κ_{33} і коефіцієнта Холла R_{123} , R_{321} . Індокси при коефіцієнтах відповідають порядку їх розташування: перший – напрямку вимірюваного електричного поля, другий – напрямку електричного струму або градієнта температури, третій – напрямку магнітного поля.

Вимірювання мікротвердості робили за допомогою мікроскопа “Reichert” з приставкою “Поливар-Иет”.

Результати експерименту і їх обговорення

Легування PbBi_4Te_7 кадмієм. Полікристалічні зразки твердого розчину з гетеровалентним заміщенням $\text{PbBi}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}_7$ ($0 < x < 0.06$) досліджувалися у праці [6]. Було встановлено, що оптимальними термоелектричними властивостями володіє сплав сполуки $\text{PbBi}_{3.94}\text{Cd}_{0.06}\text{Te}_7$. У зв'язку із цим ця сплука використовувалася в цій праці з одержанням монокристалів n -типу провідності.

Рентгенографічне дослідження монокристалічних відколів дало можливість визначити параметр c кристалічної ґратки $PbBi_4Te_7$ і $PbBi_{3.94}Cd_{0.06}Te_7$. Порівняння параметрів c кристалів $PbBi_4Te_7$ ($c = 2.3934(2)$ нм) і $PbBi_{3.94}Cd_{0.06}Te_7$ ($c = 2.3928(2)$ нм) на однаковій відстані від запалу показує, що введення Cd призводить до зменшення параметра c . Це пов'язано з меншими розмірами атомів Cd (октаедричний ковалентний радіус Cd : $R_{Cd} = 0.138$ нм) порівняно з розмірами атомів Bi ($R_{Bi} = 0.165$ нм), які кадмій заміщає в катіонній підґратці [10].

Результати вимірювання коефіцієнта термоЕРС і електропровідності $PbBi_4Te_7$ і сплаву твердого розчину $PbBi_{3.94}Cd_{0.06}Te_7$ за 300 К в напрямку тригональної осі c і перпендикулярному до неї напрямку показано в таблиці 1. Анізотропія термоЕРС, електро- і теплопровідності $PbBi_4Te_7$ близька до анізотропії властивостей у бінарній сполуці Bi_2Te_3 . Значення $\Delta\alpha$ для $PbBi_4Te_7$ і твердого розчину $PbBi_{3.94}Cd_{0.06}Te_7$ приблизно однакові й близькі за величиною до анізотропії термоЕРС для Bi_2Te_3 : $\Delta\alpha = 16$ мкВ/К [11].

Таблиця 1

Результати вимірювання коефіцієнта термоЕРС і електропровідності за 300 К в напрямку тригональної осі c (α_{33} , σ_{33}) і перпендикулярному до неї напрямку (α_{11} , σ_{11}) для $PbBi_4Te_7$, твердого розчину $PbBi_{3.94}Cd_{0.06}Te_7$ і $PbBi_4Te_7$, легovanого сріблом n -типу

Сполука	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
$PbBi_{3.94}Cd_{0.06}Te_7$	- 20	- 40	20	3694	654	5.6
$PbBi_4Te_7 \langle Ag \rangle$	- 28	- 36	8.0	3655	1584	2.3
Сполука	$\kappa_{11(ph)} \cdot 10^3$, 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			
$PbBi_{3.94}Cd_{0.06}Te_7$	9.3	6.5	1.4			

ґраткова теплопровідність розраховувалася вирахуванням із загальної теплопровідності електронної складової, оціненої за законом Відемана-Франца: $\kappa_{el} = L\sigma T$, де L -число Лоренца. Використовувалося стандартне число Лоренца, розраховане для однозонної моделі для випадку сильного виродження: $L = \pi^{2/3}(k_0/e)^2$. Нижче наведено дані, що демонструють зміну ґраткової теплопровідності за 300 К зі заміщенням Bi атомами Cd [9].

З наведених даних видно, що введення Cd призводить до істотного зниження $\kappa_{11(ph)}$ із незначною зміною $\kappa_{33(ph)}$. Утворення дефектів заміщення типу Cd'_{Bi} у шарі сприяє ефективному розсіюванню фононів на флуктуаціях мас і напруг, що призводить до зменшення $\kappa_{11(ph)}$. Слабка зміна $\kappa_{33(ph)}$ може бути пов'язана з незначною зміною характеру міжатомної взаємодії між шаровими пакетами із введенням Cd .

Дослідження температурних залежностей кінетичних коефіцієнтів $PbBi_{3.94}Cd_{0.06}Te_7$ (рис. 1 а – з) показало, що анізотропія α зростає зі збільшенням температури (рис. 1 а), у той час як анізотропія електропровідності при цьому зменшується (рис. 1 в). Значення σ_{11}/σ_3 у сплаві $PbBi_{3.94}Cd_{0.06}Te_7$ змінюється від $\sigma_{11}/\sigma_{33} = 5.9$ за 85 К до $\sigma_{11}/\sigma_3 = 5.6$ при 300 К. Анізотропія ґраткової теплопровідності змінюється в межах від $\kappa_{11(ph)}/\kappa_{33(ph)} = 2.0$ за 85 К до $\kappa_{11(ph)}/\kappa_{33(ph)} = 1.4$ за 300 К. За температур, вищих 150 К, спостерігаються аномальні залежності $\kappa_{11(ph)} = f(T)$ і $\kappa_{33(ph)} = f(T)$ (рис. 1 б). Аномальна поведінка ґраткової теплопровідності проявляється в істотному відхиленні від закону $\kappa_{ph} \sim T^{-1}$.

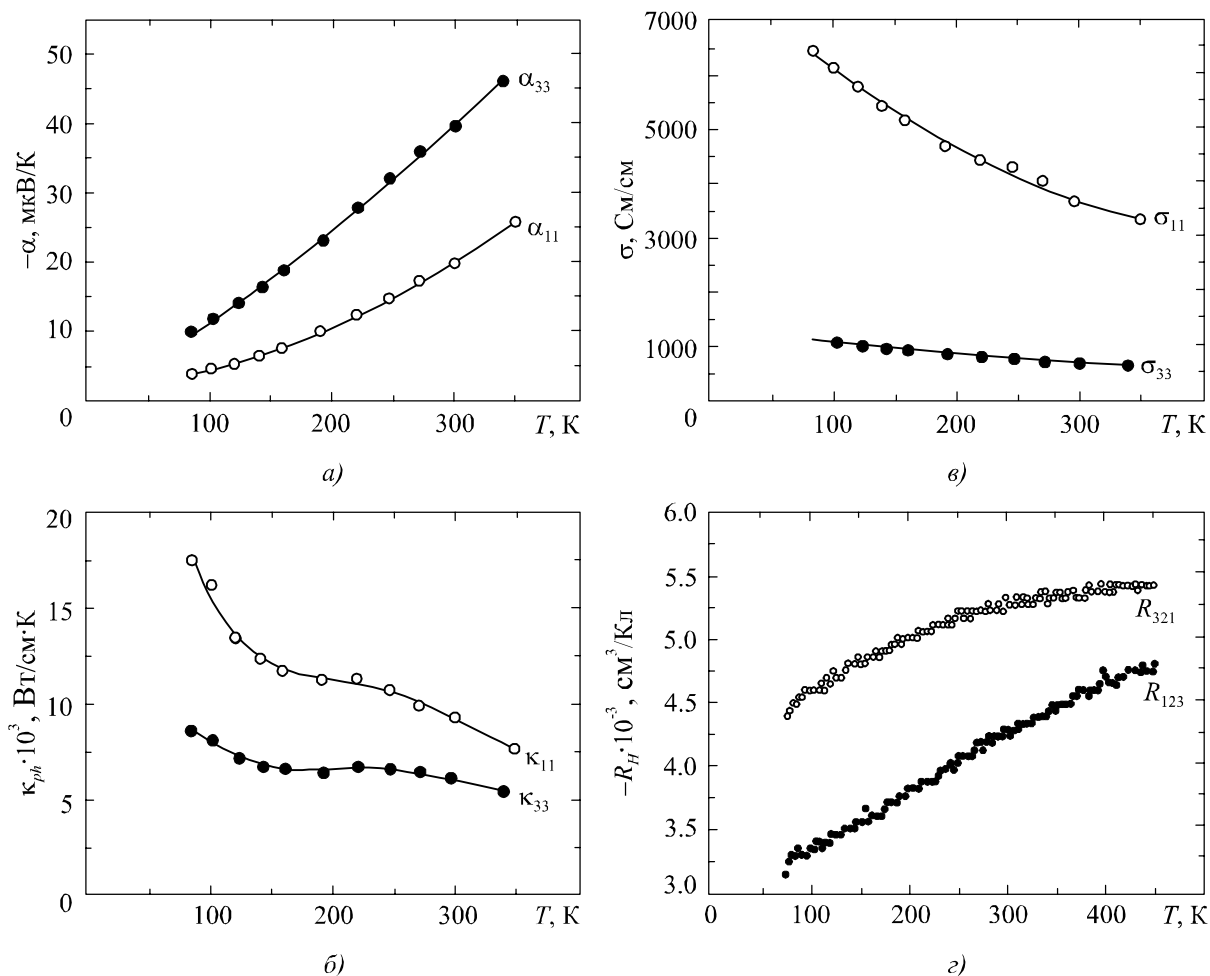


Рис. 1. Температурні залежності для двох кристалографічних напрямків коефіцієнта термоЕРС (а), ґраткової теплопровідності (б), електропровідності (в) і коефіцієнта Холла (г) сплаву $PbBi_{3.94}Cd_{0.06}Te_7$.

Обидві компоненти тензора коефіцієнта Холла ростуть зі збільшенням температури із дещо різною швидкістю (рис. 1 г). Анізотропія коефіцієнта Холла зменшується зі збільшенням температури від $R_{321}/R_{123} = 1.4$ за 77 К до $R_{321}/R_{123} = 1.1$ за 440 К для сплаву $PbBi_{3.94}Cd_{0.06}Te_7$. Таким чином, у випадку, коли легуюча добавка призводить до утворення дефектів заміщення в шарі типу Cd_{Bi} , її введення сприяє росту σ_{11} і зменшенню $\kappa_{11(ph)}$ без істотної зміни σ_{33} і $\kappa_{33(ph)}$. Це робить кадмій перспективною добавкою в $PbBi_4Te_7$, що призводить до поліпшення термоелектричних властивостей у напрямку площин спайності.

Легування $PbBi_4Te_7$ сріблом. Рентгенографічне дослідження монокристалічних відколів $PbBi_4Te_7<Ag>$ ($N_{Ag} \sim 4.8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$) показує, що введення Ag призводить до росту параметра c кристалічної ґратки. Параметр c для нелегованого монокристала $PbBi_4Te_7$ рівний $c = 2.3934(2)$ нм, а параметр c для легованої сполуки становить: $c = 2.3964(2)$ нм, що помітно вище першого значення. На основі невеликого розміру атомів Ag (октаедричний ковалентний радіус срібла рівний $R_{Ag} = 0.136$ нм [10]) можна було б очікувати зменшення параметра c у випадку заміщення в шарі більших розміром атомів Pb , Bi атомами срібла, однак це не спостерігається. Виявлене збільшення параметра c із введенням Ag може бути пояснено входженням атомів срібла у ван-дер-ваальсові щілини між семишаровими й п'ятишаровими пакетами в структурі $PbBi_4Te_7$.

Як показало раніше зроблене дослідження сполуки $GeBi_4Te_7$, легованого міддю [12], термоелектричні властивості шаруватих сполук досить чутливі до появи у ван-дер-ваальсових щілинах елементів 1Б-підгрупи Періодичної системи. У таблиці 1 і на рис. 2–4 показано результати вимірювання термоелектричних властивостей нелегованого й легованого срібла $PbBi_4Te_7$. Із цих даних видно, що анізотропія всіх кінетичних коефіцієнтів зменшується із введенням атомів срібла в ґратку $PbBi_4Te_7$. Компонента тензора коефіцієнта термоЕРС α_{11} збільшується (концентрація електронів зменшується) із легуванням, а компонента α_{33} при цьому злегка зменшується. Компонента тензора електропровідності σ_{33} помітно зростає із введенням срібла, а компонента σ_{11} практично не змінюється із легуванням.

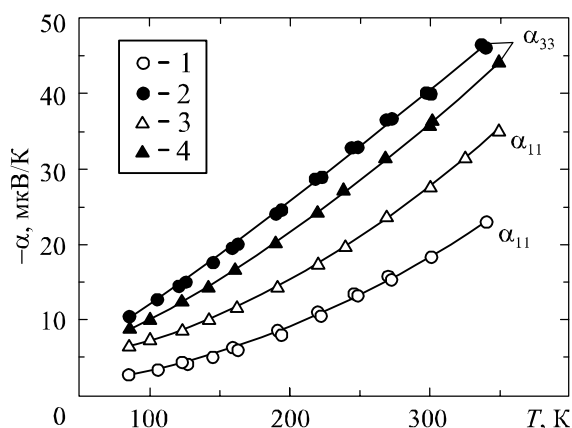


Рис. 2. Температурні залежності коефіцієнта термоЕРС для $PbBi_4Te_7$ n-типу, нелегованого (1, 2) і легованого сріблом (3, 4); 1, 3 – α_{11} ; 2, 4 – α_{33} .

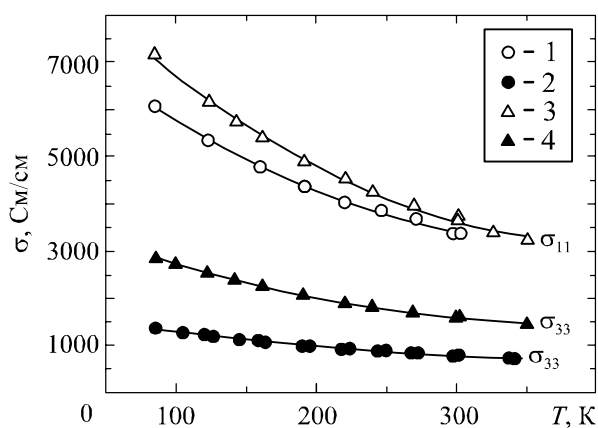


Рис. 3. Температурні залежності електропровідності для $PbBi_4Te_7$, нелегованого (1, 2) і легованого сріблом (3, 4); 1, 3 – σ_{11} ; 2, 4 – σ_{33} .

З наведених даних видно, що за 350 К ґраткова теплопровідність має дуже низькі значення в кристалі $PbBi_4Te_7\langle Ag \rangle$, особливо в напрямку тригональної осі c .

Анізотропія коефіцієнта термоЕРС у легованій сполуці злегка зростає з ростом температури (рис. 2), а електропровідності й теплопровідності зменшується (рис. 3, 4).

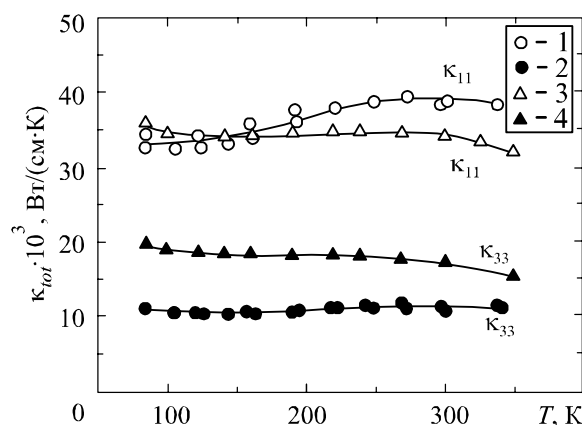


Рис. 4. Температурні залежності теплопровідності для $PbBi_4Te_7$ n-типу, нелегованого (1, 2) і легованого сріблом (3, 4); 1, 3 – $\kappa_{11(tot)}$; 2, 4 – $\kappa_{33(tot)}$.

Зміна електро- і теплопровідності із легуванням $PbBi_4Te_7$ сріблом можна пояснити на основі результатів рентгенівського аналізу, згідно з якими атоми срібла вбудовуються у ван-дер-ваальсові щілини. Збільшення компонента тензора σ_{33} із введенням Ag може бути пов'язано з посиленням взаємодії між шаровими пакетами й зі зменшенням ролі потенційних бар'єрів на

границі між цими пакетами в розсіюванні носіїв заряду. У той же час компонента σ_{11} змінюється мало із введенням Ag . Це означає, що дефекти заміщення типу Ag_{Bi} або Ag_{Pb} не можуть бути переважними дефектами в катіонній підґратці. Слабка зміна σ_{11} і сильна зміна σ_{33} із легуванням свідчать на користь механізму вбудовування атомів Ag у ван-дер-ваальсові щілини.

Як відомо, мікротвердість є важливим структурно-чутливим параметром, що дає можливість зробити деякі висновки про характер взаємодії між шаровими пакетами за легування шаруватих сполук електроактивними домішками. У таблиці 2 подано результати вимірювання мікротвердості уздовж площин спайності й перпендикулярно до них для монокристалів $PbBi_4Te_7$, не легованих і легованих сріблом порівняно з літературними даними для Bi_2Te_3 [13]. Нижче наведено дані, що ілюструють зміну ґраткової теплопровідності $\kappa_{11(ph)}$ і $\kappa_{33(ph)}$ з легуванням сріблом за 350 К.

Таблиця 2

Мікротвердість монокристалів $PbBi_4Te_7$, обмірювана паралельно площинам спайності (H_{\parallel}) і перпендикулярно площинам спайності (H_{\perp})

Сполука	H_{\parallel} , МПа	H_{\perp} , МПа	H_{\parallel}/H_{\perp}
Bi_2Te_3 [13]	340	259	1.31
$PbBi_4Te_7$	840(12)	730(14)	1.15
$PbBi_4Te_7<Ag>$	820(10)	730(15)	1.12
Сполука	$\kappa_{11(ph)} \times 10^3$ Вт/см·К	$\kappa_{33(ph)} \times 10^3$ Вт/см·К	$\kappa_{11(ph)}/\kappa_{33(ph)}$
$PbBi_4Te_7$	17.1	5.2	3.3
$PbBi_4Te_7<Ag>$	4.4	2.9	1.5

З таблиці 2 видно, що помітна анізотропія мікротвердості в досліджених монокристалах, пов'язана з відмінністю хімічних зв'язків у напрямках паралельному й перпендикулярному площинам спайності. Структура Bi_2Te_3 утворена 5-шаровими пакетами, розділеними ван-дер-ваальсовими щілинами. Слабкі ван-дер-ваальсові сили, що діють між 5-шаровими пакетами, обумовлюють низькі значення H_{\perp} у монокристалах Bi_2Te_3 [13]. Усередині квінтетів зв'язок більш сильний – переважно іонно-ковалентний, що обумовлює більш високі значення мікротвердості (H_{\parallel}). При цьому виконується співвідношення: $H_{\perp} < H_{\parallel}$. Таке ж співвідношення характерне для $PbBi_4Te_7$, однак значення мікротвердості як H_{\perp} , так і H_{\parallel} , для цієї сполуки суттєво більше порівняно з Bi_2Te_3 . Як зазначалося вище, структура $PbBi_4Te_7$ утворена одним 5-шаровим і одним 7-шаровим пакетом, розділеними ван-дер-ваальсовими щілинами. Однак роль ван-дер-ваальсових взаємодій зменшується в $PbBi_4Te_7$, тому що число ван-дер-ваальсових щілин у структурі сполуки $PbBi_4Te_7$ менше, ніж у структурі Bi_2Te_3 . Уведення Ag у ґратку $PbBi_4Te_7$ практично не змінює значення H_{\perp} . Це може бути пов'язане зі змаганням двох факторів. З одного боку, судячи із властивостей, можливе посилення хімічної взаємодії між пакетами із інтеркаляцією Ag , що повинно призводити до росту H_{\perp} . З іншого боку, викривлення кристалічної ґратки, що виникають при вбудовуванні атомів Ag у ґратку $PbBi_4Te_7$, повинні призводити до зниження H_{\perp} . У результаті сукупної дії цих двох факторів значення H_{\perp} із введенням Ag не зазнає змін.

В цілому слід зазначити, що введення срібла поліпшує термоелектричні властивості $PbBi_4Te_7$ у напрямку тригональної осі c , тому що в цьому напрямку зростає електропровідність

σ_{33} за незначної зміни коефіцієнта термоЕРС. Крім того, граткова теплопровідність, вимірювана в напрямку осі c (κ_{33}) (поперек бар'єрів), помітно зменшується з легуванням сріблом.

Термоелектричні властивості сплавів p -типу провідності на основі $PbSb_2Te_4$

Легування $PbSb_2Te_4$ міддю. Рентгенографічне дослідження монокристалічного відколу сполуки $PbSb_2Te_4$, легованої міддю ($N_{Cu} \sim 3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$), показало, що введення міді призводить до невеликого росту параметра гратки c . Отримане значення $c = 4.1736(3)$ нм для легованої сполуки трохи перевищує значення $c = 4.1712(2)$ нм для нелегованого $PbSb_2Te_4$, визначене у праці [5]. Враховуючи малі розміри атомів Cu ($R_{Cu} = 0.116$ нм [10]), можна припустити, що принаймні частково атоми міді вбудовуються у ван-дер-ваальсові щілини між семишаровими пакетами.

У таблиці 3 і на рис. 5 – 7 показано результати вимірювання у двох кристалографічних напрямках (паралельно й перпендикулярно тригональній осі c) термоелектричних властивостей $PbSb_2Te_4$, не легованої й легованої міддю. Як видно з таблиці 3, анізотропія кінетичних коефіцієнтів суттєво зменшується із введенням атомів Cu . Анізотропія коефіцієнта термоЕРС зменшується з легуванням майже в 6 разів. Компонента тензора електропровідності σ_{33} зростає в 5 разів, а компонента σ_{11} змінюється незначно із введенням Cu .

Нижче в таблиці 3 наведено дані, що демонструють зміну граткової теплопровідності з легуванням міддю за кімнатної температури:

Таблиця 3

Результати вимірювання коефіцієнта термоЕРС і електропровідності за 300 К в напрямку тригональної осі c (α_{33} , σ_{33}) і перпендикулярно до неї напрямку (α_{11} , σ_{11}) для нелегованого й легованого міддю $PbSb_2Te_4$ p -типу провідності

Сполука	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
$Pbsb_2Te_4<Cu>$	30	44	14	2971	1705	1.7
Сполука	$\kappa_{11(ph)} \cdot 10^3$ 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			
$Pbsb_2Te_4<Cu>$	2.7	8.4	< 1			

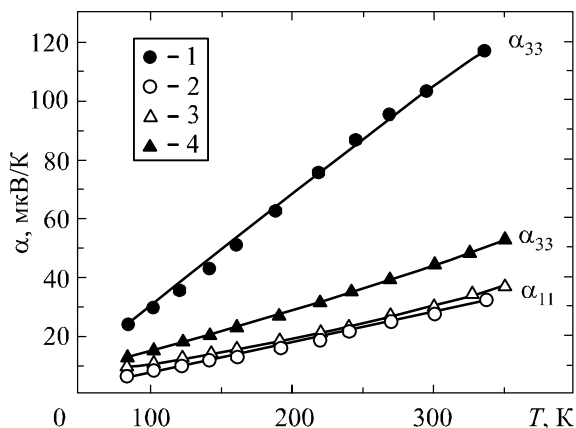


Рис. 5. Температурні залежності коефіцієнта термоЕРС для $PbSb_2Te_4$ p -типу, нелегованого (1, 2) і легованого міддю (3, 4); 1, 3 – α_{11} ; 2, 4 – α_{33} .

Компонента тензора теплопровідності $\kappa_{33(ph)}$ збільшується, а компонента тензора теплопровідності $\kappa_{11(ph)}$ зменшується із легуванням міддю. У результаті відношення $\kappa_{11(ph)}/\kappa_{33(ph)}$ стає менше одиниці при введенні атомів *Cu*. Такий характер зміни ґраткової теплопровідності в $PbSb_2Te_4<Cu>$ показує, що в $PbSb_2Te_4<Cu>$ реалізується складний механізм входження міді в ґратку сполуки. Поряд з її входженням у ван-дер-ваальсові щілини можливе утворення дефектів типу Cu'_{Pb} і Cu''_{Sb} , що сприяють зниженню $\kappa_{11(ph)}$. Дослідження температурних залежностей термоелектричних властивостей показало, що, як і у випадку $PbBi_4Te_7$, анізотропія коефіцієнта термоЕРС $PbSb_2Te_4$ злегка зростає (рис. 5), а анізотропія електропровідності (рис. 6) зменшується з ростом температури. Анізотропія теплопровідності змінюється незначно зі збільшенням температури (рис. 7).

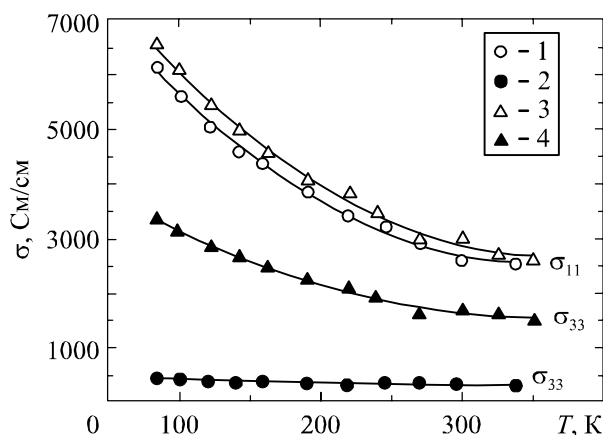


Рис. 6. Температурні залежності електропровідності для $PbSb_2Te_4$ р-типу, нелегованого (1, 2) і легованого міддю (3, 4); 1, 3 – σ_{11} ; 2, 4 – σ_{33} .

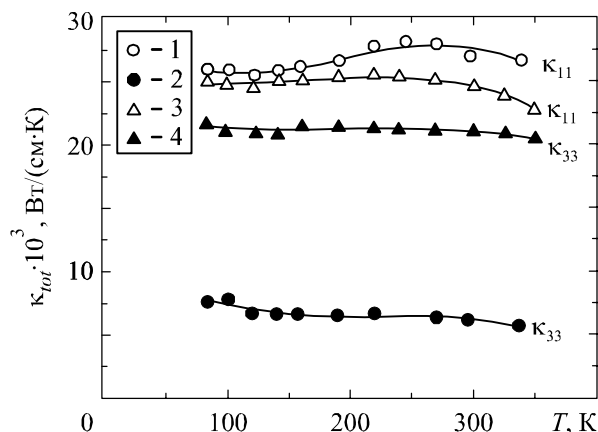


Рис. 7. Температурні залежності загальної теплопровідності для $PbSb_2Te_4$ р-типу, нелегованого (1, 2) і легованого міддю (3, 4); 1, 3 – $\kappa_{11(tot)}$; 2, 4 – $\kappa_{33(tot)}$.

Результати вимірювання мікротвердості нелегованої й легованої міддю сполуки $PbSb_2Te_4$ показано в таблиці 4.

З таблиці 4 видно, що введення міді в ґратку сполуки $PbSb_2Te_4$ призводить до помітного росту мікротвердості в обох кристалографічних напрямках. Характер зміни H_{\perp} узгодиться із припущенням про входження *Cu* у ван-дер-ваальсові щілини між 7-шаровими пакетами $TeSbTePbTeSbTe$, з яких побудована кристалічна ґратка сполуки $PbSb_2Te_4$. Очевидно, уведення міді призводить до посилення хімічного зв'язку між шаровими пакетами, що супроводжується ростом H_{\perp} .

Таблиця 4

Мікротвердість монокристалів $PbSb_2Te_4$, вимірювана паралельно площинам спайності (H_{\parallel}) і перпендикулярно площинам спайності (H_{\perp})

Сполука	H_{\parallel} , МПа	H_{\perp} , МПа	H_{\parallel}/H_{\perp}
$PbSb_2Te_4$	833(9)	680(14)	1.23
$PbSb_2Te_4<Cu>$	895(12)	826(14)	1.08

Аналіз експериментальних даних дослідження сполуки $PbSb_2Te_4$ p-типу в рамках однозонної й двухзонної моделей валентної зони

У праці зроблено аналіз можливих причин виникнення анізотропії коефіцієнта термоЕРС і електропровідності, а також аномальної поведінки ґраткової теплопровідності й коефіцієнта Холла залежно від температури для нелегованої сполуки $PbSb_2Te_4$.

Однозонна модель. Висока концентрація дірок в $PbSb_2Te_4$ ($p = 3.0 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$) дає можливість використовувати для аналізу експериментальних результатів формули для кінетичних коефіцієнтів, справедливі для сильного виродження газу вільних носіїв. Коефіцієнт термоЕРС у цьому випадку дорівнює:

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

де μ – хімічний потенціал, T – температура, k_0 – постійна Больцмана, e – величина заряду електрона, r – параметр розсіювання, показник степеня в енергетичній залежності часу релаксації $\tau(\epsilon) \sim \epsilon^{r-1/2}$.

Найпоширенішим механізмом розсіювання електронів у напівпровідниках в області температур 77 – 400 К є розсіювання на акустичних коливаннях кристалічної ґратки, для якого параметр розсіювання $r = 0$. З меншого значення коефіцієнта термоЕРС $\alpha_{11} = 10 \text{ мкВ/К}$ за 100 К, коли $r = 0$, одержуємо параметр, що характеризує ступінь виродження діркового газу $\mu^* = \mu/k_0 T \approx 28 \gg 1$ і рівень Фермі дірок $\mu \approx 0.24 \text{ еВ}$. Знайдене значення μ^* підтверджує справедливість використання формули (1), яка, згідно з експериментом, дає лінійну залежність термоЕРС від температури.

В області температур 77 – 450 К в сильно легованих напівпровідниках, крім розсіювання на акустичних фонах, як правило, вносить істотний вклад розсіювання на кулонівському потенціалі іонізованих домішок і дефектів. Очевидно, змішаний механізм розсіювання дірок можливий в $PbSb_2Te_4$. Він може бути однією із причин виникнення анізотропії термоЕРС, якщо припустити, що в різних напрямках діють різні домінуючі механізми розсіювання: у площині відколу – акустичне розсіювання, а в напрямку тригональної осі c – розсіювання на іонах домішки.

У такому випадку для більшого компонента тензора коефіцієнта термоЕРС α_{33} , вважаючи параметр розсіювання $r = 2$ і використовуючи знайдене раніше з компонента α_{11} значення приведенного хімічного потенціалу μ^* , за формулою (1) за температури 100 К одержуємо значення $\alpha_{33} = 30 \text{ мкВ/К}$, близьке до експериментального. Більше того, похідні по температурі $d\alpha_{33}/dt$ і $d\alpha_{11}/dt$ у розглянутій моделі повинні відрізнятися втричі, що й спостерігається на експерименті.

Дані за температурних залежностей електропровідності також підтверджують зроблене припущення про механізми розсіювання. Електропровідність у площині відколу σ_{11} буває приблизно як $T^{-0.8}$, що близько до теоретичного T^{-1} для акустичного механізму розсіювання у випадку сильного виродження. У той же час електропровідність у напрямку тригональної осі σ_{33} змінюється з температурою помітно слабше ($\sigma_{33} \sim T^{-0.3}$), як і повинно бути за домінуючого

розсіювання дірок на іонах домішки.

Аналіз показує, що експериментальні дані в основних рисах можуть бути пояснені в рамках однозонної моделі зонного спектра й змішаного механізму розсіювання дірок у припущенні, що в площині відколу домінує розсіювання на акустичних фонах, а в напрямку тригональної осі – розсіювання на іонах домішки.

Двобонна модель для $PbSb_2Te_4$

Для пояснення сильної температурної залежності обох компонентів тензора Холла й незвичайної температурної залежності теплопровідності у праці використано двобонну модель валентної зони. В основі розгляду використовували варіант, коли в явищах переносу беруть участь носії струму (дірки) двох типів – легкі й важкі з різною анізотропією рухливості у різних напрямках. Для розрахунків використовувалася феноменологічна теорія, розвинена у праці [14] для бінарної сполуки Sb_2Te_3 . Якщо припустити, що парціальні коефіцієнти термоЕРС для легких і важких дірок ізотропні, то при провідності за участю двох типів дірок анізотропія термоЕРС описується формулою:

$$\Delta\alpha = \alpha_{33} - \alpha_{11} = (\alpha^{(1)} - \alpha^{(2)}) \nu(b_c - b_a)/b_c b_a, \quad (2)$$

де $\nu = p_2/p_0$ – відношення концентрацій легких дірок до повної концентрації $p_0 = p_1 + p_2$, $b_a = u_1^a/u_2^a$, $b_c = u_1^c/u_2^c$ – відношення їх рухливостей: b_a – у напрямку площини відколу; b_c – у напрямку перпендикулярному площині відколу відповідно.

З формули (2) випливає, що при $\Delta\alpha > 0$ (що узгодиться з експериментом), $b_a/b_c > 1$. Ця умова задовольняється в тому випадку, якщо дірки, що належать зоні з більш високою рухливістю, мають більшу анізотропію. Зокрема, якщо рухливості дірок у додатковій зоні (2) вищі, ніж в основній (1), ($b_a/b_c > 1$), то анізотропія рухливості дірок в основній зоні (1) менша, ніж анізотропія дірок у додатковій зоні (2), тому що

$$b_a/b_c = (u_1^a/u_1^c)/(u_2^a/u_2^c). \quad (3)$$

Той факт, що анізотропія коефіцієнта Зеебека пов'язана з появою носіїв (дірок) другого типу, робить можливим використовувати її температурну залежність (рис. 8) [15] для оцінки енергетичного проміжку між основним і додатковим екстремумами. В області температур, коли внесок дірок другої зони в провідність тільки починається, тобто коли $\nu = p_2/p_0 \ll 1$, формула (2) набуває вигляду:

$$\Delta\alpha \sim \nu \sim \exp(-\Delta\varepsilon_v/k_0T), \quad (4)$$

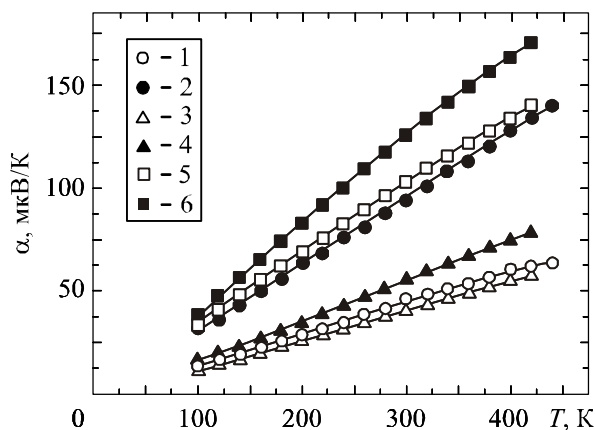


Рис. 8. Температурні залежності коефіцієнта термоЕРС сполуки $PbSb_2Te_4$:
1, 2 – експеримент; 3 – 6 – розрахункові значення:
3, 4 – за $r = 0$; 5, 6 – $r = 2$;
1, 3, 5 – уздовж площин спайності;
2, 4, 6 – уздовж тригональної осі с.

Оцінка енергетичного зазору між зонами 1 і 2 дала значення $\Delta\varepsilon_v \sim 0.24$ еВ. Таким чином, експериментальні дані за ефектом Зеебека не суперечать припущенню про вплив додаткової зони на явища переносу в $PbSb_2Te_4$. На рис. 9 показано схему передбачуваного зонного спектра сполуки $PbSb_2Te_4$. Використовуючи значення зазначеного вище енергетичного зазору, а також значення ефективних мас, рухливості легких і важких дірок, їх відношення, значення холловських факторів і їх відношення для зон 1 і 2 у якості підгінних параметрів були розраховані температурні залежності компонентів R_{ijk} у рамках двозонної моделі, розвинутої у праці [14] для Sb_2Te_3 . На рис. 10 показано експериментальні й розрахункові значення R_{ijk} . Видно, що розрахункові й експериментальні дані узгоджуються. Крім того, згідно з експериментом R_{123} більше R_{321} , у всьому дослідженому інтервалі температур.

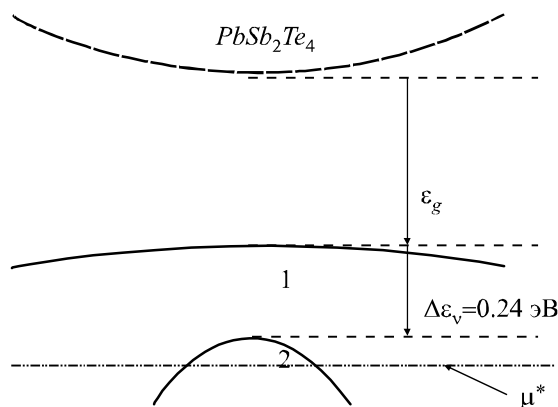


Рис. 9. Схема можливого зонного спектра сполуки $PbSb_2Te_4$ р-типу провідності.

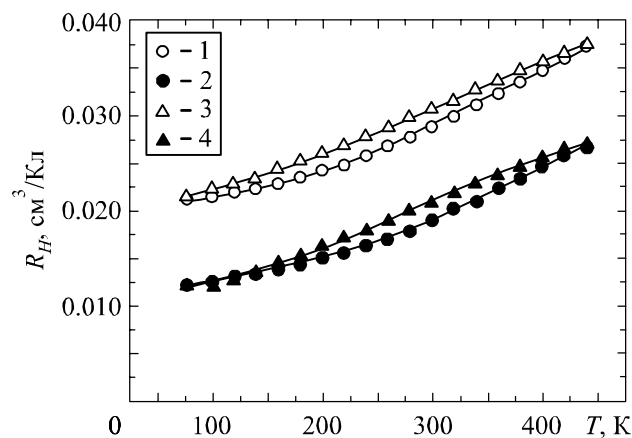


Рис. 10. Температурні залежності компонентів коефіцієнта Холла R_{ijk} : 1, 2 – експеримент; 3, 4 – розрахунки по двозонній моделі; 1, 3 – R_{123} – магнітне поле паралельне осі c ; 2, 4 – R_{321} – магнітне поле перпендикулярне осі c .

Висновок

- Досліджені потрібні сполуки – сильно анізотропні напівпровідники у зв'язку з відмінністю в характері хімічного зв'язку усередині шарових пакетів і між ними. Зв'язки усередині пакетів є іонно-ковалентними, а між пакетами зв'язок переважно здійснюється слабкими ван-дер-ваальсовими силами, що обумовлює наявність ван-дер-ваальсових щілин, а також наявність яскраво виражених площин спайності.
- На основі рентгенівського аналізу монокристалічних відколів $PbBi_{3.94}Cd_{0.06}Te_7$ зроблений

висновок про те, що Cd заміщає в шарі атоми Bi . Утворення дефектів заміщення типу Cd'_{Bi} у шарі сприяє ефективному розсіюванню фононів на флуктуаціях мас і напруг, що призводить до зменшення $\kappa_{11(ph)}$.

- Рентгенографічне дослідження показало, що з легуванням $PbBi_4Te_7$ сріблом найбільш імовірним механізмом легування є входження срібла у ван-дер-ваальсові щілини між п'ятишаровими й семишаровими пакетами в структурі $PbBi_4Te_7$.
- У випадку легування $PbSb_2Te_4$ міддю можна припустити часткове входження атомів Cu у ван-дер-ваальсові щілини між семишаровими пакетами в структурі $PbSb_2Te_4$.
- Такий механізм вбудовування елементів 1Б-підгрупи Періодичної системи в ґратку сполук $PbBi_4Te_7$ і $PbSb_2Te_4$ впливає на термоелектричні властивості цих сполук. Зменшується анізотропія всіх досліджених кінетичних коефіцієнтів: коефіцієнта термоЕРС, електро- і теплопровідності.
- Дослідження анізотропії термоелектричних властивостей монокристалів показало, що легування кадмієм поліпшує термоелектричні властивості $PbBi_4Te_7$ у напрямку площин спайності, а легування сріблом – у напрямку тригональної осі c .
- Показано, що існує помітна анізотропія мікротвердості в досліджених монокристалах $PbBi_4Te_7$ і $PbSb_2Te_4$, пов'язана з відмінністю характеру хімічних зв'язків у напрямках, паралельному й перпендикулярному площинам спайності.
- На кінетичні коефіцієнти в напрямку тригональної осі c сильно впливають потенціальні бар'єри на границях шарових пакетів. У шаруватих сполуках компонента тензора κ_{33} (поперек бар'єрів) суттєво менші компоненти κ_{11} (у напрямку площин спайності). Очевидно, це пов'язано з ефективним розсіюванням фононів на потенціальних бар'єрах на границях між семишаровими й п'ятишаровими пакетами, розділеними ван-дер-ваальсовими щілинами.
- Роль бар'єрів за легування сріблом зменшується внаслідок посилення взаємодії між шаровими пакетами. Це призводить до помітного росту компоненти тензора електропровідності σ_{33} .
- Здійснене на високоякісних монокристалах дослідження показало, що зазначені потрібні сполуки перспективні для одержання середньотемпературного ТЕМ з низькою ґратковою теплопровідністю. Вибір оптимальної орієнтації монокристалічних зразків сприяє поліпшенню термоелектричних властивостей матеріалу.
- Дані з анізотропії коефіцієнта термоЕРС і електропровідності $PbSb_2Te_4$ добре пояснюються в рамках однозонної моделі з різним механізмом розсіювання носіїв заряду в напрямку осі c і перпендикулярно до неї. Аномальна поведінка компонентів тензора коефіцієнта Холла пояснене в рамках двохзонної моделі валентної зони. Оцінка енергетичного зазору між підзонами 1 і 2 валентної зони дала значення $\Delta\varepsilon_v \sim 0.24$ еВ.

Подяки. Праця підтримана грантом РФФИ № 00422-а. Автори дякують Карпинському О.Г. за допомогу в здійсненні рентгенографічного дослідження, а також Свечникову Т.Е. за надання монокристалічних зразків.

Література

1. Иоффе А.Ф. Полупроводниковые термоэлементы / А.Ф. Иоффе. – М., Л.: Издательство 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: Academic Press. – V. 69. – 2001. – P. 51.
3. Shelimova L.E., Konstantinov P.P., Karpinsky O.G., Avilov E.S., Kretova M.A., Zemskov V.S. X-ray Diffraction Study and Electrical and Thermal Transport Properties of $nGeTe-mBi_2Te_3$ Homologous Series Compounds // Journal of Alloys and Compounds. – V.329. – № 1-2. – 2001. – P. 50.
 4. Карпинский О.Г. Рентгенографическое исследование смешанослойных соединений в системе $PbTe-Bi_2Te_3$ / О.Г. Карпинский, Л.Е. Шелимова, Е.С. Авилов [и др.] // Неорганические материалы. – 2002. – Т. 38, № 1. – С. 24.
 5. Шелимова Л.Е. Синтез и структура слоистых соединений в системах $PbTe-Bi_2Te_3$ и $PbTe-Sb_2Te_3$ / Л.Е. Шелимова, О.Г. Карпинский, Т.Е. Свечникова [и др.] // Неорганические материалы. – 2004. – Т.40, №12. – С. 1440.
 6. Шелимова Л.Е. Структура и термоэлектрические свойства слоистых соединений в системах $Ge(Sn, Pb)Te-Bi_2Te_3$ / Л.Е. Шелимова, О.Г. Карпинский, П.П. Константинов [и др.] // Неорганические материалы. – 2004. – Т. 40, № 5. – С. 530.
 7. Shelimova L.E., Svechnikova T.E., Konstantinov P.P., Karpinsky O.G., Avilov E.S., Kretova M.A., Zemskov V.S. The *n*- and *p*-Type Mixed Layered Tetradymite-Like Compounds with Low Lattice Thermal Conductivity: Growth, Structure and Thermoelectric Properties // Proceedings of 2nd European Conference on Thermoelectrics, Krakow, Poland: The European Thermoelectric Society. – 2004. – P.202.
 8. Голованова Н.С., Зломанов В.П., Тананаева О.И. Исследование взаимодействия теллурида свинца с теллуридом висмута / Н.С. Голованова, В.П. Зломанов, О.И. Тананаева // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1983. – Т. 19, № 5. – С. 740.
 9. Шелимова Л.Е. Анизотропия термоэлектрических свойств слоистых соединений $PbSb_2Te_4$ и $PbBi_4Te_7$ / Л.Е. Шелимова, Т.Е. Свечникова, П.П. Константинов [и др.] // Неорганические материалы. – 2007. – Т. 43, № 2. – С. 165.
 10. Семилетов С.А. Тетраэдрические и октаэдрические ковалентные радиусы / С.А. Семилетов // Кристаллография. – 1976. – Т. 21, № 4. – С. 752.
 11. Кутасов В.А., Свечникова Т.Е., Чижевская С.Н. Анизотропия свойств монокристаллов $Bi_2Te_{3-x}Se_x$ / В.А. Кутасов, Т.Е. Свечникова, С.Н. Чижевская // Физика твердого тела. – 1987. – Т. 29, № 10. – С. 3008.
 12. Шелимова Л.Е. Термоэлектрические свойства слоистого соединения $GeBi_4Te_7$, легированного медью / Л.Е. Шелимова, О.Г. Карпинский, П.П. Константинов [и др.] // Неорганические материалы. – 2002. – Т. 38, № 8. – С. 947.
 13. Коржуев М.А. Механические свойства моно- и поликристаллов Bi_2Te_3 и $Bi_2Te_{2.85}Se_{0.15}$, легированных медью / М.А. Коржуев, С.Н. Чижевская, Т.Е. Свечникова [и др.] // Неорганические материалы. – 1992. – Т. 28, № 7. – С. 1383.
 14. Житинская М.А., Немов С.А., Иванова Л.Д. Эффекты Нернста-Эттингсгаузена, Зеебека и Холла в монокристаллах Sb_2Te_3 // Физика твердого тела. – Т. 44. – № 1. – 2002. – С. 41.
 15. Житинская М.К. Анизотропия термоЭДС слоистого соединения $PbSb_2Te_4$ / М.К. Житинская, С.А. Немов, Л.Е. Шелимова // Физика твердого тела. – 2008. – Т. 50, № 1. – С. 8.

Надійшла до редакцію 23.05.2011.