

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ  
СВОЙСТВА СЛОИСТЫХ ТЕТРАДИМИТОПОДОБНЫХ  
ХАЛЬКОГЕНИДОВ

Земсков В.С.<sup>1</sup>, Шелимова Л.Е.<sup>1</sup>, Константинов П.П.<sup>2</sup>, Житинская М.К.<sup>3</sup>,  
Авилов Е.С.<sup>1</sup>, Кротова М.А.<sup>1</sup>, Нихезина И.Ю.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Учреждение Российской академии наук, Институт металлургии и материаловедения  
им. А.А. Байкова РАН, Ленинский просп., 49, Москва, 119991, Россия;

<sup>2</sup> Учреждение Российской академии наук, Физико-технический институт  
им. А.Ф. Иоффе РАН, ул. Политехническая, 26, Санкт-Петербург, 194021, Россия;

<sup>3</sup> Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,  
ул. Политехническая, 29, Санкт-Петербург, 195251, Россия)

- Монокристаллы соединений  $PbSb_2Te_4$  (p-типа) и  $PbBi_4Te_7$  (n-типа) проводимости, легированные электроактивными примесями (Cd, Ag, Cu), выращены методом Чохральского. Измерены коэффициент термоЭДС, электро- и теплопроводность этих монокристаллов в интервале температур 80 – 350 К в двух кристаллографических направлениях: параллельно (поперек слоев) и перпендикулярно (в направлении плоскостей скола) тригональной оси *c*. Измерения эффекта Холла в тех же кристаллографических направлениях проведены в интервале температур 77 – 450 К. Выявлена существенная анизотропия измеренных кинетических коэффициентов. Соединения характеризуются низкой решеточной теплопроводностью, которая существенно ниже по сравнению с таковой сплавов на основе  $Bi_2Te_3$ . Проведен анализ механизма проникновения электроактивных примесей в кристаллическую решетку тройных соединений. Экспериментальные данные для p-типа  $PbSb_2Te_4$  анализируются в рамках однозонной и двухзонной моделей валентной зоны.

## Введение

Поиск новых термоэлектрических материалов (ТЭМ) для термогенераторов (ТЭГ) является актуальной задачей науки и техники. ТЭГ используются для преобразования в электричество тепла, генерируемого многими источниками, такими как солнечное тепло, тепло выхлопных газов автомобилей, тепло от сжигания муниципальных отходов и т.д. Уменьшение решеточной теплопроводности  $\kappa_{ph}$  является одним из эффективных путей увеличения термоэлектрической эффективности ТЭМ для ТЭГ [1]. В настоящее время активно развивается направление по поиску новых термоэлектрических материалов на основе тройных или четверных слоистых халькогенидов со сложными кристаллическими решетками и низкой решеточной теплопроводностью [2]. Соединения со сложными структурами, содержащие в своем составе тяжелые элементы, обладают низкими значениями решеточной теплопроводности вследствие эффективного рассеяния фононов. Тройные слоистые тетрадимитоподобные соединения в квазибинарных системах  $A^{IV}B^{VI} - A^V B^VI_3$  ( $A^{IV} - Ge, Sn, Pb, A^V - Bi, Sb, B^{VI} - Se, Te$ ) представляют интерес с этой точки зрения, т.к. 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]. Элементарные ячейки тройных соединений образованы многослойными пакетами разного типа, упорядоченно чередующимися в направлении тригональной 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  $nPbTe-mSb_2Te_3$  и  $nPbTe-mBi_2Te_3$  со значениями ( $n = 1, m = 1$ ) и ( $n = 1, m = 2$ ), соответственно, и представляют интерес для получения новых ТЭМ [6, 7]. Соединение  $PbSb_2Te_4$  образуется по перитектической реакции и имеет 21-слойную решетку со следующими параметрами в гексагональной установке:  $a = 0.4350(1)$  нм,  $c = 4.1712(2)$  нм (пр.гр.  $R3m$ ) [5]. Элементарная ячейка этого соединения содержит три семислойных пакета  $TeSbTePbTeSbTe$ , упорядоченно чередующиеся в направлении тригональной 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.  $P3m1$ ) [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 может являться важным фактором снижения решеточной теплопроводности в слоистых соединениях [6].

Цель 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 и микротвердости монокристаллов  $n$ -типа на основе соединения  $PbBi_4Te_7$ , а также  $p$ -типа проводимости на основе соединения  $PbSb_2Te_4$ .

## 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 заготовки 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 материалов  $n$ - 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 [1010]. Тройные соединения идентифицировали путем рентгенографического исследования монокристаллических сколов с использованием автоматического дифрактометра ДРОН-УМ ( $CuK_{\alpha}$ -излучение) [9].

Измерения термоэлектрических свойств проводили в двух кристаллографических направлениях: параллельно (индексы 33) и перпендикулярно тригональной оси  $c$  (индексы 11). Измерялись следующие независимые компоненты тензоров кинетических коэффициентов: термоЭДС  $\alpha_{11}, \alpha_{33}$ ; электропроводности  $\sigma_{11}, \sigma_{33}$ ; теплопроводности  $\kappa_{11}, \kappa_{33}$  и коэффициента Холла  $R_{123}, R_{321}$ . Индексы при коэффициентах соответствуют порядку их расположения: первый – направлению измеряемого электрического поля, второй – направлению электрического тока или градиента температуры, третий – направлению магнитного поля.

Измерения микротвердости проводили с помощью микроскопа “Reichert” с приставкой “Поливар-мет”.

## Результаты эксперимента и их обсуждение

**Легирование  $PbBi_4Te_7$  кадмием.** Поликристаллические образцы твердого раствора с гетеровалентным замещением  $PbBi_{1-x}Cd_xTe_7$  ( $0 < x < 0.06$ ) исследовались 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) по сравнению с размерами атомов  $Bi$  ( $R_{Bi} = 0.165$  нм), которые кадмий замещает в катионной подрешетке [10].

Результаты измерения коэффициента термоЭДС и электропроводности  $PbBi_4Te_7$  и сплава твердого раствора  $PbBi_{3.94}Cd_{0.06}Te_7$  при 300 К в направлении тригональной оси  $c$  и перпендикулярном к ней направлении представлены в таблице 1. Анизотропия термоЭДС, 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  $PbBi_{3.94}Cd_{0.06}Te_7$  примерно одинаковы и близки по величине к анизотропии термоЭДС для  $Bi_2Te_3$ :  $\Delta\alpha = 16$  мкВ/К [11].

*Таблица 1*

*Результаты измерения коэффициента термоЭДС и электропроводности при 300 К в направлении тригональной оси  $c$  ( $\alpha_{33}$ ,  $\sigma_{33}$ ) и перпендикулярном к ней направлении ( $\alpha_{11}$ ,  $\sigma_{11}$ ) для  $PbBi_4Te_7$ , твердого раствора  $PbBi_{3.94}Cd_{0.06}Te_7$  и  $PbBi_4Te_7$ , легированного серебром  $n$ -типа*

Соединение	$\alpha_{11}$ , мкВ/К	$\alpha_{33}$ , мкВ/К	$\Delta\alpha$ , мкВ/К	$\sigma_{11}$ , См/см	$\sigma_{33}$ , См/см	$\sigma_{11}/\sigma_{33}$
$PbBi_4Te_7$	- 18	- 40	22	3358	784	4.3
$PbBi_{3.94}Cd_{0.06}Te_7$	- 20	- 40	20	3694	654	5.6
$PbBi_4Te_7 <Ag>$	- 28	- 36	8.0	3655	1584	2.3
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			
$PbBi_{3.94}Cd_{0.06}Te_7$	9.3	6.5	1.4			

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].

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 с незначительным изменением характера межатомного взаимодействия между слоевыми пакетами при введении  $Cd$ .

Исследование температурных зависимостей кинетических коэффициентов

$PbBi_{3.94}Cd_{0.06}Te_7$  (рис.1 а-г) показало, что анизотропия  $\alpha$  возрастает с увеличением температуры (рис. 1 а), в то время как анизотропия электропроводности при этом уменьшается (рис. 1 в). Значение  $\sigma_{11}/\sigma_3$  в сплаве  $PbBi_{3.94}Cd_{0.06}Te_7$  изменяется от  $\sigma_{11}/\sigma_{33} = 5.9$  при 85 К до  $\sigma_{11}/\sigma_3 = 5.6$  при 300 К. Анизотропия решеточной теплопроводности изменяется в пределах от  $\kappa_{11(ph)}/\kappa_{33(ph)} = 2.0$  при 85 К до  $\kappa_{11(ph)}/\kappa_{33(ph)} = 1.4$  при 300 К. При температурах выше 150 К наблюдаются аномальные зависимости  $\kappa_{11(ph)} = f(T)$  и  $\kappa_{33(ph)} = f(T)$  (рис.1 б). Аномальное поведение решеточной теплопроводности проявляется в существенном отклонении от закона  $\kappa_{ph} \sim T^{-1}$ .

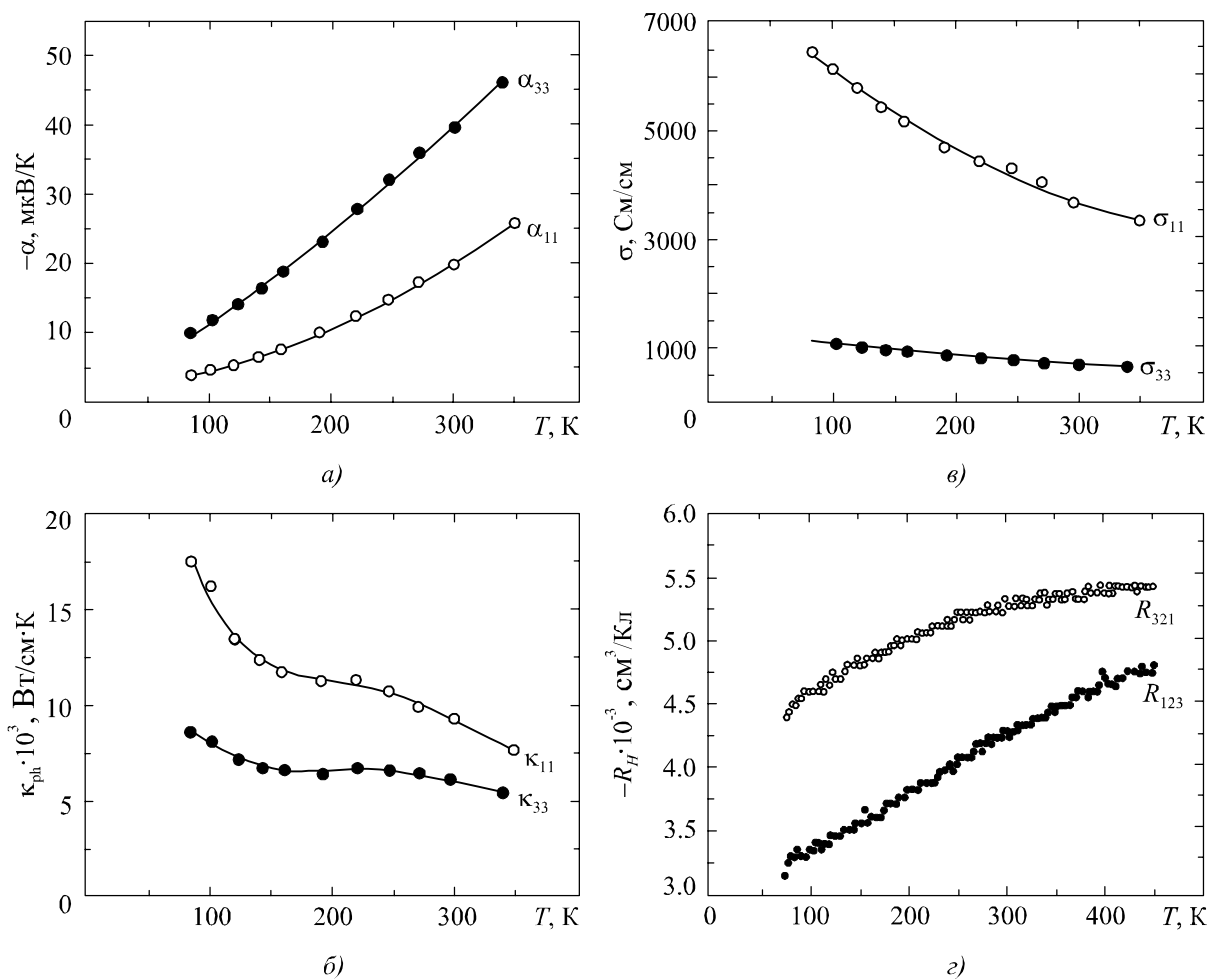


Рис.1. Температурные зависимости для двух кристаллографических направлений коэффициента термоЭДС (а), решеточной теплопроводности (б), электропроводности (в) и коэффициента Холла (г) сплава  $PbBi_{3.94}Cd_{0.06}Te_7$

Обе компоненты тензора коэффициента Холла растут при увеличении температуры с несколько различной скоростью (рис. 1 г). Анизотропия коэффициента Холла уменьшается при увеличении температуры от  $R_{321}/R_{123} = 1.4$  при 77 К до  $R_{321}/R_{123} = 1.1$  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  $\sigma_{11}$  и уменьшению  $\kappa_{11(ph)}$  без существенного изменения  $\sigma_{33}$  и  $\kappa_{33(ph)}$ . Это делает кадмий перспективной добавкой в  $PbBi_4Te_7$ , приводящей к улучшению термоэлектрических свойств в направлении плоскостей спайности.

**Легирувание  $PbBi_4Te_7$  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  $c = 2.3934(2)$  нм, а параметр  $c$  для легированного соединения составляет:  $c = 2.3964(2)$  нм, что заметно выше первого значения. На основании небольшого размера атомов  $Ag$  (октаэдрический ковалентный радиус серебра равен  $R_{Ag} = 0.136$  нм [10]) 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 пятислойными пакетами в структуре  $PbBi_4Te_7$ .

Как показало ранее проведенное исследование соединения  $GeBi_4Te_7$ , легированного медью [12], термоэлектрические свойства слоистых соединений весьма чувствительны к появлению в ван-дер-ваальсовых щелях элементов 1B-подгруппы Периодической системы. В таблице 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 термоЭДС  $\alpha_{11}$  увеличивается (концентрация электронов уменьшается) при легировании, а компонента  $\alpha_{33}$  при этом слегка уменьшается. Компонента тензора электропроводности  $\sigma_{33}$  заметно возрастает при введении серебра, а компонента  $\sigma_{11}$  практически не меняется при легировании.

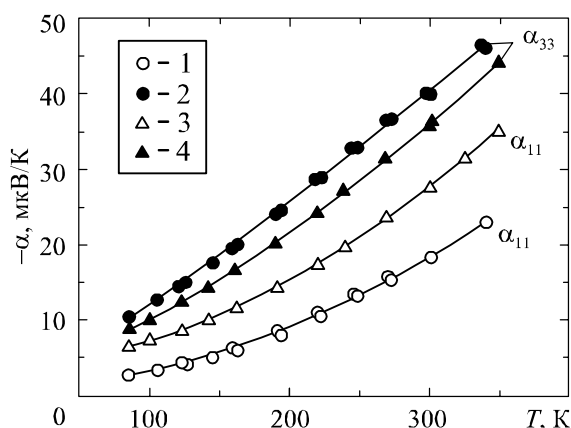


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента термоЭДС для  $PbBi_4Te_7$   $n$ -типа, нелегированного (1, 2) и легированного серебром (3, 4);  
1, 3 –  $\alpha_{11}$ ; 2, 4 –  $\alpha_{33}$ .

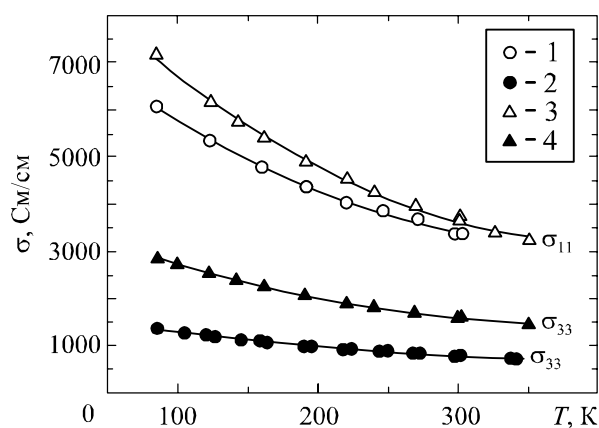


Рис. 3. Температурные зависимости электропроводности для  $PbBi_4Te_7$ , нелегированного (1, 2) и легированного серебром (3, 4);  
1, 3 –  $\sigma_{11}$ ; 2, 4 –  $\sigma_{33}$ .

Из приведенных данных видно, что при 350 К решеточная теплопроводность имеет очень низкие значения в кристалле  $PbBi_4Te_7 <Ag>$ , особенно в направлении тригональной оси  $c$ .

Анизотропия коэффициента термоЭДС 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  $\sigma_{33}$  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  $\sigma_{11}$  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  $\sigma_{11}$  и сильное изменение  $\sigma_{33}$  при легировании свидетельствуют в пользу механизма встраивания атомов Ag в ван-дер-ваальсовы щели.

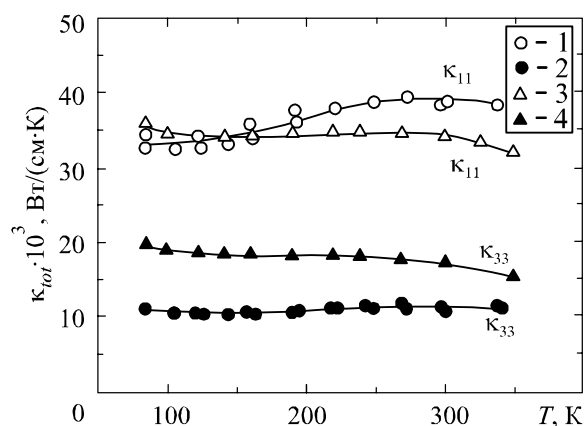


Рис. 4. Температурные зависимости теплопроводности для  $PbBi_4Te_7$  n-типа, нелегированного (1, 2) и легированного серебром (3,4); 2, 4 –  $\kappa_{33(tot)}$ ; 1, 3 –  $\kappa_{11(tot)}$ .

Как известно, микротвердость является важным структурно-чувствительным параметром, позволяющим сделать некоторые выводы о характере взаимодействия между слоевыми пакетами при легировании слоистых соединений электроактивными примесями. В таблице 2 представлены результаты измерения микротвердости вдоль плоскостей спайности и перпендикулярно к ним для монокристаллов  $PbBi_4Te_7$ , нелегированных и легированных серебром в сравнении с литературными данными для  $Bi_2Te_3$  [13]. Ниже приведены данные, иллюстрирующие изменение решеточной теплопроводности  $\kappa_{11(ph)}$  и  $\kappa_{33(ph)}$  при легировании серебром при 350 К.

Таблица 2

Микротвердость монокристаллов  $PbBi_4Te_7$ , измеренная параллельно плоскостям спайности ( $H_{\parallel}$ ) и перпендикулярно плоскостям спайности ( $H_{\perp}$ )

Соединение	$H_{\parallel}$ , 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
Соединение	$\kappa_{11(ph)} \times 10^3$ 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

Из таблицы 2 видно, что существует заметная анизотропия микротвердости в исследованных монокристаллах, связанная с различием химических связей в направлениях параллельном и перпендикулярном плоскостям спайности. Структура  $Bi_2Te_3$  образована 5-слойными пакетами, разделенными ван-дер-ваальсовыми щелями. Слабые ван-дер-ваальсовы силы, действующие между 5-слойными пакетами, обуславливают низкие значения  $H_{\perp}$  в монокристаллах  $Bi_2Te_3$  [13]. Внутри квинтетов связь более сильная – преимущественно ионно-ковалентная, что обуславливает более высокие значения микротвердости ( $H_{\parallel}$ ). При этом, выполняется соотношение:  $H_{\perp} < H_{\parallel}$ . Такое же соотношение характерно для  $PbBi_4Te_7$ , однако, значения микротвердости, как  $H_{\perp}$ , так и  $H_{\parallel}$ , для этого соединения существенно больше по

сравнению с  $Bi_2Te_3$ . Как указывалось выше, структура  $PbBi_4Te_7$  образована одним 5-слоинным и одним 7-слоинным пакетом, разделенными ван-дер-ваальсовыми щелями. Однако роль ван-дер-ваальсовых взаимодействий уменьшается в  $PbBi_4Te_7$ , т.к. число ван-дер-ваальсовых щелей в структуре соединения  $PbBi_4Te_7$  меньше, чем в структуре  $Bi_2Te_3$ . Введение  $Ag$  в решетку  $PbBi_4Te_7$  практически не изменяет значения  $H_{\perp}$ . Это может быть связано с соревнованием двух факторов. С одной стороны, судя по свойствам, возможно усиление химического взаимодействия между пакетами при интеркаляции  $Ag$ , что должно приводить к росту  $H_{\perp}$ . С другой стороны, искажения кристаллической решетки, возникающие при встраивании атомов  $Ag$  в решетку  $PbBi_4Te_7$ , должны приводить к снижению  $H_{\perp}$ . В результате совокупного действия этих двух факторов значение  $H_{\perp}$  при введении  $Ag$  не претерпевает изменений.

В целом, следует отметить, что введение серебра улучшает термоэлектрические свойства  $PbBi_4Te_7$  в направлении тригональной оси  $c$ , т.к. в этом направлении возрастает электропроводность  $\sigma_{33}$  при незначительном изменении коэффициента термоЭДС. Кроме того, решеточная теплопроводность, измеренная в направлении оси  $c$  ( $\kappa_{33}$ ) (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 ( $N_{Cu} \sim 3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ), 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  $Cu$  ( $R_{Cu} = 0.116$  нм [10]), можно предположить, что, по крайней мере, частично атомы меди встраиваются в ван-дер-ваальсовы щели между семислойными пакетами.

В таблице 3 и на рис. 5 – 7 представлены результаты измерения в двух кристаллографических направлениях (параллельно и перпендикулярно тригональной оси  $c$ ) термоэлектрических свойств  $PbSb_2Te_4$ , нелегированного и легированного медью. Как видно из таблицы 3, анизотропия кинетических коэффициентов существенно уменьшается при введении атомов  $Cu$ . Анизотропия коэффициента термоЭДС уменьшается при легировании почти в 6 раз. Компонента тензора электропроводности  $\sigma_{33}$  возрастает в 5 раз, а компонента  $\sigma_{11}$  изменяется незначительно при введении  $Cu$ .

Ниже в таблице 3 приведены данные, демонстрирующие изменение решеточной теплопроводности при легировании медью при комнатной температуре:

Таблица 3

Результаты измерения коэффициента термоЭДС и электропроводности при 300 К в направлении тригональной оси  $c$  ( $\alpha_{33}$ ,  $\sigma_{33}$ ) и перпендикулярном к ней направлении ( $\alpha_{11}$ ,  $\sigma_{11}$ ) для нелегированного и легированного медью  $PbSb_2Te_4$   $p$ -типа проводимости

Соединение	$\alpha_{11}$ , мкВ/К	$\alpha_{33}$ , мкВ/К	$\Delta\alpha$ , мкВ/К	$\sigma_{11}$ , См/см	$\sigma_{33}$ , См/см	$\sigma_{11}/\sigma_{33}$
$PbSb_2Te_4$	26	107	81	2354	232	10.1
$PbSb_2Te_4<Cu>$	30	44	14	2971	1705	1.7
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			
$PbSb_2Te_4<Cu>$	2.7	8.4	<1			

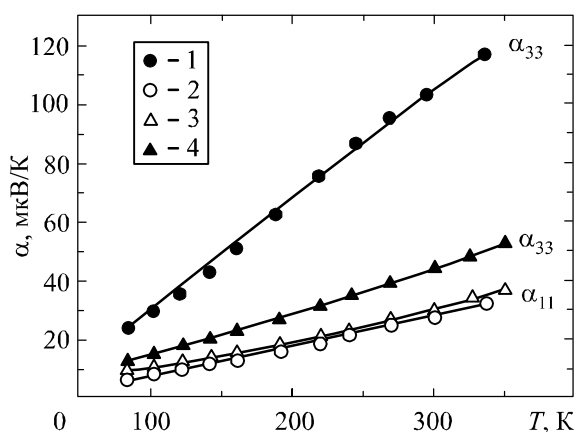


Рис.5. Температурные зависимости коэффициента термоЭДС для  $PbSb_2Te_4$  p-типа, нелегированного (1, 2) и легированного медью (3,4); 1, 3 –  $\alpha_{11}$ ; 2, 4 –  $\alpha_{33}$ .

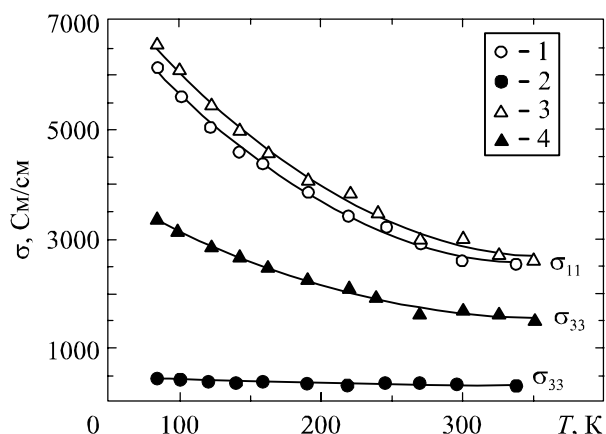


Рис.6. Температурные зависимости электропроводности для  $PbSb_2Te_4$  p-типа, нелегированного (1, 2) и легированного медью (3,4); 1, 3 –  $\sigma_{11}$ ; 2, 4 –  $\sigma_{33}$ .

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  $PbSb_2Te_4<Cu>$  показывает, что в  $PbSb_2Te_4<Cu>$  реализуется сложный механизм вхождения меди в решетку соединения. Наряду с ее вхождением в ван-дерваальсовы 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  $PbBi_4Te_7$ , анизотропия коэффициента термоЭДС  $PbSb_2Te_4$  слегка возрастает (рис. 5), а анизотропия электропроводности (рис. 6) уменьшается с ростом температуры. Анизотропия теплопроводности меняется незначительно с увеличением температуры (рис. 7).

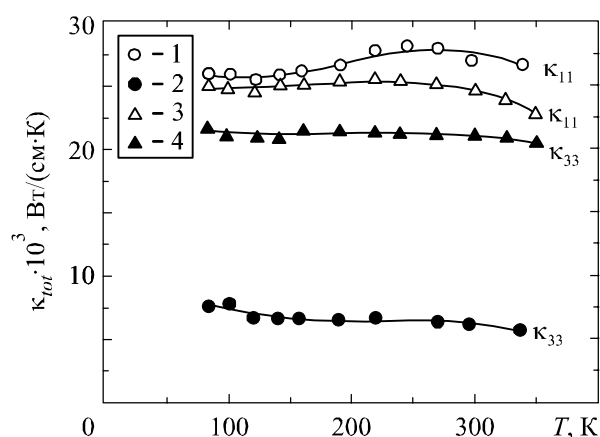


Рис. 7. Температурные зависимости общей теплопроводности для  $PbSb_2Te_4$  p-типа, нелегированного (1, 2) и легированного медью (3, 4); 1, 3 –  $\kappa_{11(tot)}$ ; 2, 4 –  $\kappa_{33(tot)}$ .

Результаты измерения микротвердости нелегированного и легированного медью соединения  $PbSb_2Te_4$  представлены в таблице 4.



Таблица 4

Микротвердость монокристаллов  $PbSb_2Te_4$ , измеренная параллельно плоскостям спайности ( $H_{\parallel}$ ) и перпендикулярно плоскостям спайности ( $H_{\perp}$ )

Соединение	$H_{\parallel}$ , 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

Из таблицы 4 видно, что введение меди в решетку соединения  $PbSb_2Te_4$  приводит к заметному росту микротвердости в обоих кристаллографических направлениях. Характер изменения  $H_{\perp}$  согласуется с предположением о вхождении  $Cu$  в ван-дер-ваальсовы щели между 7-слойными пакетами  $TeSbTePbTeSbTe$ , из которых построена кристаллическая решетка соединения  $PbSb_2Te_4$ . По-видимому, введение меди приводит к усилению химической связи между слоевыми пакетами, что сопровождается ростом  $H_{\perp}$ .

#### Анализ экспериментальных данных исследования соединения $PbSb_2Te_4$ p-типа в рамках однозонной и двухзонной моделей валентной зоны

В работе проведен анализ возможных причин возникновения анизотропии коэффициента термоЭДС и электропроводности, а также аномального поведения решеточной теплопроводности и коэффициента Холла в зависимости от температуры для нелегированного соединения  $PbSb_2Te_4$ .

**Однозонная модель.** Высокая концентрация дырок в  $PbSb_2Te_4$  ( $p = 3.0 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ) позволяет использовать для анализа экспериментальных результатов формулы для кинетических коэффициентов, справедливые для сильного вырождения газа свободных носителей. Коэффициент термоЭДС в этом случае равен:

$$\alpha = \{k_0/e \cdot \pi^2/3\} \{k_0T/\mu\} (r + 1), \quad (1)$$

где  $\mu$  – 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 термоЭДС  $\alpha_{11} = 10 \text{ мкВ/К}$  при 100 К при  $r = 0$  получаем параметр, характеризующий степень вырождения дырочного газа  $\mu^* = \mu/k_0T \approx 28 \gg 1$  и уровень Ферми дырок  $\mu \approx 0.24 \text{ эВ}$ . Найденное значение  $\mu^*$  подтверждает справедливость использования формулы (1), которая в согласии с экспериментом дает линейную зависимость термоЭДС 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  $PbSb_2Te_4$ . Он может быть одной из причин возникновения анизотропии термоЭДС, если предположить, что в разных направлениях действуют разные доминирующие механизмы рассеяния: в плоскости скола – акустическое рассеяние, а в направлении тригональной оси  $c$  – рассеяние на ионах примеси.

В таком случае для большей компоненты тензора коэффициента термоЭДС  $\alpha_{33}$ , полагая

параметр рассеяния  $r = 2$  и используя найденное ранее из компоненты  $\alpha_{11}$  значение приведенного химического потенциала  $\mu^*$ , по формуле (1) 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  $\sigma_{11}$  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  $\sigma_{33}$  изменяется с температурой заметно слабее ( $\sigma_{33} \sim T^{-0.3}$ ), как и должно быть при доминирующем рассеянии дырок на ионах примеси.

Проведенный анализ показывает, что экспериментальные данные, в основных чертах, могут быть объяснены в рамках однозонной модели зонного спектра и смешанного механизма рассеяния дырок в предположении, что в плоскости скола доминирует рассеяние на акустических фононах, а в направлении тригональной оси – рассеяние на ионах примеси.

### Двухзонная модель для $PbSb_2Te_4$

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  $Sb_2Te_3$ . Если предположить, что парциальные коэффициенты термоЭДС для легких и тяжелых дырок изотропны, то при проводимости с участием двух типов дырок анизотропия термоЭДС описывается формулой:

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

где  $v = p_2/p_0$  – отношение концентраций легких дырок к полной концентрации  $p_0 = p_1 + p_2$ ,  $b_a = u_1^a/u_2^a$ ,  $b_c = u_1^c/u_2^c$  – отношения их подвижностей:  $b_a$  – в направлении плоскости скола;  $b_c$  – в направлении перпендикулярном плоскости скола, соответственно.

Из формулы (2) следует, что при  $\Delta\alpha > 0$  (что согласуется с экспериментом),  $b_a/b_c > 1$ . Это условие удовлетворяется в том случае, если дырки, принадлежащие зоне с более высокой подвижностью, обладают большей анизотропией. В частности, если подвижности дырок в дополнительной зоне (2) выше, чем в основной (1), ( $b_a/b_c > 1$ ), то анизотропия подвижностей дырок в основной зоне (1) меньше, чем анизотропия дырок в дополнительной зоне (2), так как

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

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, т.е. когда  $v = p_2/p_0 \ll 1$ , формула (2) принимает вид:

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

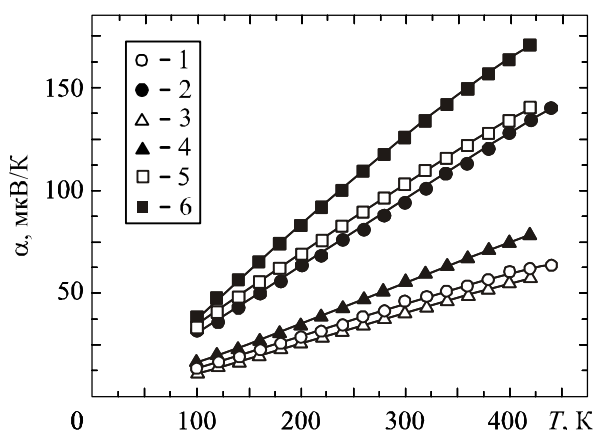


Рис.8. Температурные зависимости коэффициента термоЭДС соединения  $PbSb_2Te_4$ :  
1, 2 – эксперимент; 3 – 6 – расчетные значения: 3, 4 – при  $r = 0$ ; 5, 6 –  $r = 2$ ;  
1, 3, 5 – вдоль плоскостей спайности; 2, 4, 6 – вдоль тригональной оси  $c$ .

Оценка энергетического зазора между зонами 1 и 2 дала значение  $\Delta\varepsilon_v \sim 0.24$  эВ. Таким образом, 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 соединения  $PbSb_2Te_4$ . 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.

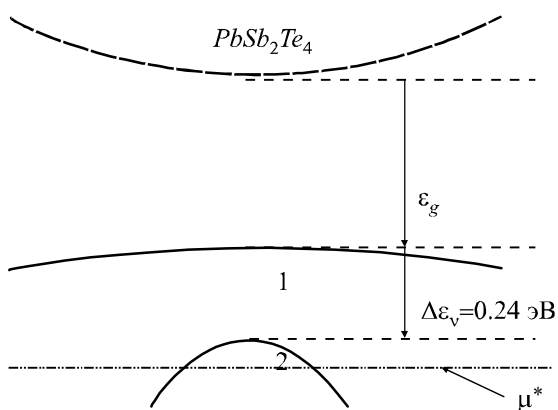


Рис. 9. Схема возможного зонного спектра соединения  $PbSb_2Te_4$   $p$ -типа проводимости

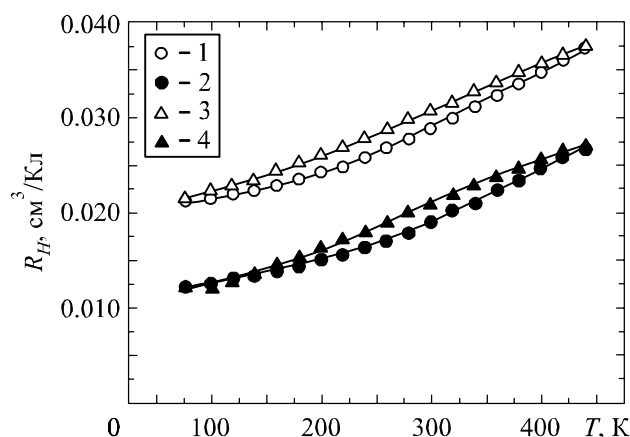


Рис. 10. Температурные зависимости компонент коэффициента Холла  $R_{ijk}$ : 1, 2 – эксперимент; 3, 4 – расчет по двухзонной модели; 1, 3 –  $R_{123}$  – магнитное поле параллельно оси  $c$ ; 2, 4 –  $R_{321}$  – магнитное поле перпендикулярно оси  $c$ .

## Выводы

- 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  $PbBi_{3.94}Cd_{0.06}Te_7$  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 масс 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 1B-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 термоЭДС, 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 тригональной оси  $c$ .
- Показано, что существует заметная анизотропия микротвердости в исследованных монокристаллах  $PbBi_4Te_7$  и  $PbSb_2Te_4$ , связанная с различием характера химических связей в направлениях, параллельном и перпендикулярном плоскостям спайности.
- На кинетические коэффициенты в направлении тригональной оси  $c$  сильно влияют потенциальные барьеры на границах слоевых пакетов. В слоистых соединениях компонента тензора  $\kappa_{33}$  (поперек барьеров) существенно меньше компоненты  $\kappa_{11}$  (в направлении плоскостей спайности). По-видимому, 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  $\sigma_{33}$ .
- Проведенное на высококачественных монокристаллах исследование показало, что указанные тройные соединения перспективны для получения среднетемпературного ТЭМ с низкой решеточной теплопроводностью. Выбор оптимальной ориентации монокристаллических образцов способствует улучшению термоэлектрических свойств материала.
- Данные по анизотропии коэффициента термоЭДС 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 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.

Благодарности. Работа поддержана грантом РФФИ № 11-03-00422-а. Авторы благодарят Карпинского О.Г. за помощь в проведении рентгенографического исследования, а также Свечникову Т.Е. за предоставление монокристаллических образцов.

## Литература

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 2<sup>nd</sup> 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.

Поступила в редакцию 23.05.2011.