

Многокомпонентные твердые растворы $n\text{-(Bi, Sb)}_2(\text{Te, Se, S})_3$ с различными замещениями атомов в подрешетках Bi и Te

© Л.Н. Лукьянова, В.А. Кутасов, П.П. Константинов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: lidia.lukyanova@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 8 апреля 2008 г.)

Проведены исследования термоэлектрических свойств твердых растворов $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$ в интервале температур 300–550 К. Показано, что повышение параметра материала β , определяющего термоэлектрическую эффективность Z , наблюдается в составах с оптимальными соотношениями между величинами эффективной массы плотности состояний m/m_0 , подвижности носителей заряда μ_0 и решеточной теплопроводности κ_L .

В области температур 300–350 К повышение параметра β и термоэлектрической эффективности Z получено в твердых растворах с замещениями атомов в обеих подрешетках теллурида висмута $\text{Bi} \rightarrow \text{Sb}$ и $\text{Te} \rightarrow \text{Se}$, S ($x = 0.16$, $y = z = 0.12$) при оптимальных концентрациях электронов. Увеличение концентрации электронов и замещение атомов только в подрешетке теллура приводят к росту параметра β и значения Z при более высоких температурах.

В интервале 350–450 К увеличение β и Z наблюдалось в твердом растворе с малым содержанием замещенных атомов в подрешетке теллура $\text{Te} \rightarrow \text{Se}$, S при $y = z = 0.09$, а при дальнейшем повышении температуры вплоть до 550 К в составе с замещениями атомов теллура только атомами селена при увеличении содержания замещенных атомов.

Работа поддержана проектом РФФИ № 07-08-0091а.

PACS: 72.20.Pa, 72.20.Mu, 72.80.Yc

1. Введение

Твердые растворы на основе теллурида висмута $n\text{-(Bi, Sb)}_2(\text{Te, Se, S})_3$ постоянно привлекают внимание многих исследователей, поскольку эти материалы при различных замещениях атомов в подрешетках основного соединения атомами селена, сурьмы и серы обладают высокой термоэлектрической эффективностью в области температур как ниже, так и выше комнатной при оптимальных составах и концентрациях носителей заряда [1–4].

Изменения термоэлектрической эффективности Z в зависимости от концентрации носителей заряда, температуры и состава твердого раствора [4,5] связаны с особенностями поведения эффективной массы плотности состояний m/m_0 , подвижности носителей заряда μ_0 и решеточной теплопроводности κ_L , которые определяют параметр материала β . При расчете величин m/m_0 , μ_0 и κ_L учитываются изменения механизма рассеяния носителей заряда в твердых растворах с различными замещениями атомов в подрешетках теллурида висмута [6–8].

2. Термоэлектрические свойства твердых растворов

В работе рассматриваются твердые растворы $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$ с замещениями атомов в обеих подрешетках теллурида висмута $\text{Bi} \rightarrow \text{Sb}$ и $\text{Te} \rightarrow \text{Se}$, S, а также с замещениями атомов только в подрешетке теллура $\text{Te} \rightarrow \text{Se}$, S и $\text{Te} \rightarrow \text{Se}$. Твердые растворы были

выращены методом направленной кристаллизации, в котором для получения однородных слитков использовалась прецизионная стабилизация температуры на фронте кристаллизации. Дополнительная однородность слитков твердых растворов достигалась с помощью реверсивного вращения кварцевых ампул, в которых находились слитки синтезированных материалов. Такая методика выращивания многокомпонентных твердых растворов позволяет получать текстурированные слитки, в которых монокристаллические зерна преимущественно расположены вдоль оси роста, перпендикулярной оси третьего порядка C_3 . Плоскости спайности в зернах (0001) ориентированы вдоль оси роста, которая определяет направление максимальной термоэлектрической эффективности. В качестве легирующих добавок использовались CdCl_2 и избыточный Te по сравнению со стехиометрическими составами твердых растворов.

2.1. Коэффициент термоэдс и электропроводность. Исследование температурных зависимостей коэффициента термоэдс $\alpha(T)$ в твердых растворах $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$ показывает, что достаточно заметный максимум на зависимости $\alpha(T)$ в исследуемом интервале температур наблюдается в образцах с концентрациями электронов около $2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. В таких образцах значения коэффициента термоэдс α близки к $230 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ при комнатной температуре (рис. 1, кривые 1, 2; см. также таблицу). Уменьшение коэффициента α при $T > 350 \text{ K}$ в твердом растворе с замещениями атомов $\text{Bi} \rightarrow \text{Sb}$ и $\text{Te} \rightarrow \text{Se}$ и S ($x = 0.16$, $y = z = 0.06$) указывает на влияние собственной проводимости при меньших температурах, чем в составах с большим

Угловые коэффициенты температурных зависимостей коэффициента термоэдс $d \ln \alpha / d \ln T$ и подвижности $d \ln \mu_0 / d \ln T$ для твердых растворов $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$

Номер образца	x	y	z	$d \ln \alpha / d \ln T$	$d \ln \mu_0 / d \ln T$	$n, 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
1	0.16	0.12	0.12	0.51	-1.52	2.1
2	0.16	0.06	0.06	0.54	-1.56	2.2
3	0	0.09	0.09	0.61	-1.52	4.0
4	0	0.6	0	0.44	-1.15	6.5
5	0	0.9	0	0.42	-1.0	6.5
6	0	0.15	0.15	0.55	-0.65	7.8

количеством замещенных атомов в подрешетке Te при $y = z = 0.12$ (рис. 1, кривые 1, 2).

С ростом концентрации электронов максимум на температурной зависимости $\alpha(T)$ сдвигается в сторону высоких температур (рис. 1, кривые 3–6) и становится более пологим. Сдвиг максимума зависимости $\alpha(T)$ в образцах с высокими концентрациями электронов при замещениях атомов только в подрешетке Te одновременно атомами селена и серы ($y = z = 0.09$ и 0.15) (рис. 1, кривые 3 и 6) и при замещениях $\text{Te} \rightarrow \text{Se}$ ($y = 0.6$ и 0.9) (рис. 1, кривые 4, 5) связан с тем, что влияние собственной проводимости начинает проявляться при повышенных температурах вследствие увеличения ширины запрещенной зоны E_g [9,10].

Кроме величины E_g на характер изменения коэффициента термоэдс в зависимости от состава, концентрации электронов и температуры оказывает влияние изменение параметров поверхности постоянной энергии в зоне проводимости твердых растворов [11], которые определяют усредненную эффективную массу m/m_0 для случая, когда эллипсоидные поверхности постоянной энергии заменяются эквивалентной сферой [4,5,12].

Угловые коэффициенты температурных зависимостей коэффициента термоэдс $d \ln \alpha / d \ln T$ для образцов твердых растворов, приведенных на рис. 1 и в таблице, были определены в температурных интервалах, для которых характерна примесная проводимость и зависимость $d \ln \alpha / d \ln T$ близка к линейной. Интервалы температур, где наблюдается примесная проводимость, могут быть проиллюстрированы зависимостями коэффициента термоэдс α от электропроводности σ , построенными для исследуемого интервала температур 300–550 К (рис. 2). Точки на кривых на рис. 2, расположенные справа налево, соответствуют температурам в интервалах 300–440 К (образцы № 1–3 в таблице) и 300–540 К (образцы № 4–6 в таблице) через 20 К.

Величины $d \ln \alpha / d \ln T$ из таблицы ниже аналогичных значений, полученных в твердых растворах n -типа с низкими концентрациями электронов, оптимизированными для температур ниже комнатной [13]. С увеличением количества замещенных атомов в твердых растворах с близкими значениями коэффициента термоэдс и, следовательно, близкими концентрациями электронов угловые коэффициенты уменьшаются, т.е. температурные зависимости термоэдс ослабевают.

Наклоны температурной зависимости электропроводности $\sigma(T)$ (рис. 1) уменьшаются с ростом количества замещенных атомов, что связано с увеличением

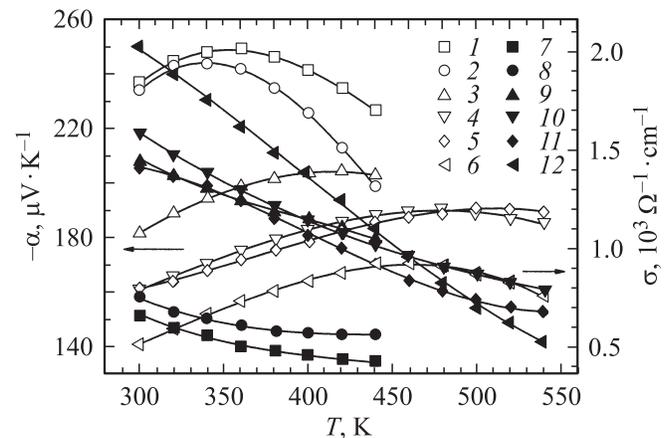


Рис. 1. Температурные зависимости коэффициента термоэдс (1–6) и электропроводности σ (7–12) в твердых растворах $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$. 1, 7 — $x = 0.16$, $y = z = 0.12$; 2, 8 — $x = 0.16$, $y = z = 0.06$; 3, 9 — $x = 0$, $y = z = 0.09$; 4, 10 — $x = z = 0$, $y = 0.6$; 5, 11 — $x = z = 0$, $y = 0.9$; 6, 12 — $x = 0$, $y = z = 0.15$.

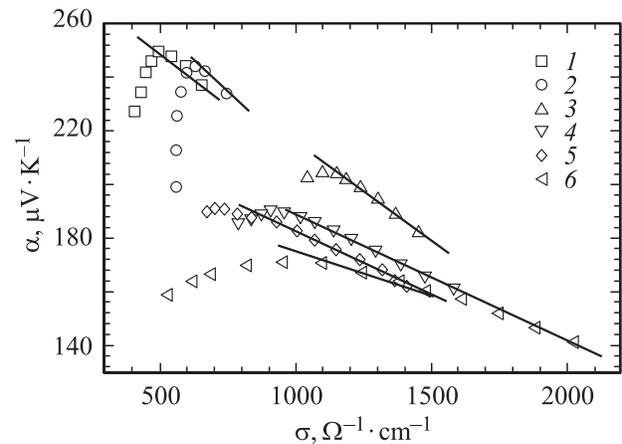


Рис. 2. Зависимости коэффициента термоэдс от электропроводности в твердых растворах $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$ для различных температур. Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице.

рассеяния носителей заряда на атомах, участвующих в образовании твердого раствора, приводящего к снижению подвижности (см. таблицу). На температурные зависимости $\sigma(T)$, как и на зависимость $\alpha(T)$, оказывает влияние изменение усредненной эффективной массы m/m_0 , поскольку при расчетах параметров многодолинной модели энергетического спектра используется компонент тензора сопротивления $\rho_{ij} = 1/\sigma$.

2.2. Параметр мощности. На рис. 3 приведены температурные зависимости параметра мощности $\alpha^2\sigma$ в твердых растворах $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$. При замещениях атомов в обеих подрешетках теллурида висмута ($\text{Bi} \rightarrow \text{Sb}$ и $\text{Te} \rightarrow \text{Se, S}$) параметр $\alpha^2\sigma$ резко уменьшается с повышением температуры из-за дополнительного рассеяния носителей заряда на замещенных атомах, образующих твердый раствор (рис. 3, кривые 1, 2; см. также таблицу). В этих образцах с концентрациями электронов около $2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ заметное влияние собственной проводимости проявляется при температурах $T > 350 \text{ K}$ (рис. 2, кривые 1, 2).

Высокие значения параметра $\alpha^2\sigma$ в области температур 300–450 К наблюдаются в составе с замещениями атомов в подрешетке теллура ($\text{Te} \rightarrow \text{Se, S}$) с небольшим содержанием замещенных атомов при $x = 0$, $y = z = 0.09$ (рис. 3, кривая 3) в образце № 3 с более высокой концентрацией электронов, чем в образцах № 1, 2 (см. таблицу).

Увеличение содержания селена ($y = 0.6$ и 0.9 при $x = z = 0$) и концентрации электронов в твердом растворе приводит к слабому снижению параметра мощности $\alpha^2\sigma$ при повышении температуры вплоть до $T = 550 \text{ K}$ (рис. 3, кривые 4, 5; см. также таблицу). В твердом растворе при $x = 0$, $y = z = 0.15$ величина $\alpha^2\sigma$ резко уменьшается с повышением температуры по сравнению с замещениями атомов Te только атомами Se (рис. 3, кривые 4–6). Характер температурных зависимостей $\alpha^2\sigma$ в рассматриваемых образцах различного

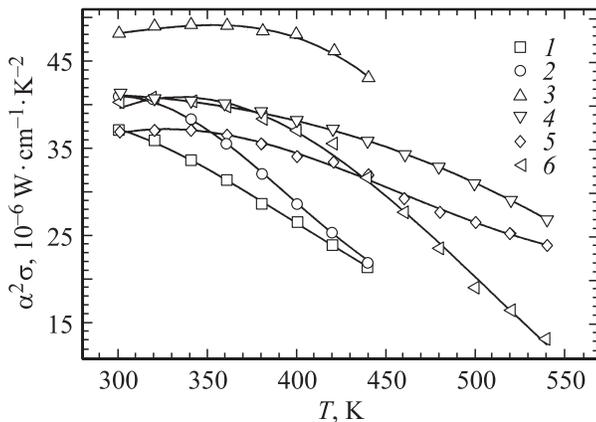


Рис. 3. Температурные зависимости параметра мощности $\alpha^2\sigma$ в твердых растворах $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$. 1 — $x = 0.16$, $y = z = 0.12$; 2 — $x = 0.16$, $y = z = 0.06$; 3 — $x = 0$, $y = z = 0.09$; 4 — $x = z = 0$, $y = 0.6$; 5 — $x = z = 0$, $y = 0.9$; 6 — $x = 0$, $y = z = 0.15$.

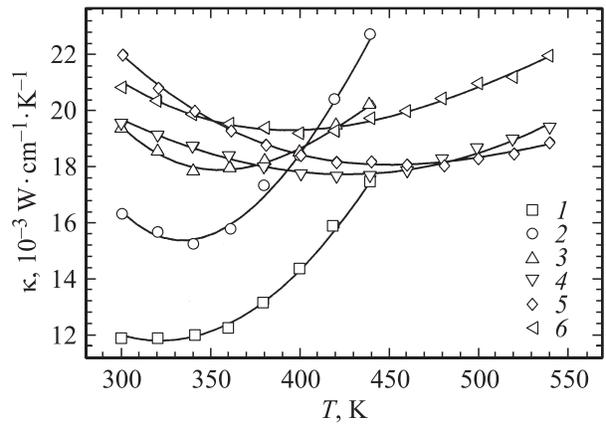


Рис. 4. Температурные зависимости теплопроводности κ в твердых растворах $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$. Обозначения кривых те же, что на рис. 3.

состава кроме изменений ширины запрещенной зоны связан также с изменением параметров поверхности постоянной энергии [7,8].

2.3. Теплопроводность. Исследования температурных зависимостей теплопроводности κ в твердых растворах $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$ показали, что значительное снижение величины κ наблюдается в составах с замещениями атомов $\text{Bi} \rightarrow \text{Sb}$ и $\text{Te} \rightarrow \text{Se, S}$ при температурах до 350 К. Увеличение содержания замещенных атомов Se и S в подрешетке Te до $y = z = 0.12$ при $x = 0.16$ (рис. 4, кривые 1, 2) приводит к снижению величины κ вследствие дополнительных искажений кристаллической решетки по сравнению с составом при $y = z = 0.06$. С увеличением температуры ($T > 350 \text{ K}$) теплопроводность κ возрастает из-за влияния собственной проводимости в этих образцах (рис. 4, кривые 1, 2; см. также таблицу).

При температурах до 400 К в твердом растворе с небольшими замещениями атомов в подрешетке теллура при $y = z = 0.09$ и $x = 0$ (рис. 4, кривая 3) теплопроводность κ выше, чем в составе с замещениями $\text{Bi} \rightarrow \text{Sb}$ и $\text{Te} \rightarrow \text{Se, S}$ (рис. 4, кривые 1, 2), несмотря на более высокую концентрацию носителей заряда в образце № 3 (см. таблицу).

Дальнейший рост концентрации носителей заряда и увеличение содержания замещенных атомов в твердых растворах дают возможность избежать заметного роста теплопроводности в интервале температур 400–550 К из-за слабого влияния собственной проводимости в составах с замещениями атомов $\text{Te} \rightarrow \text{Se}$ при $y = 0.6$ и 0.9 . Теплопроводность κ в твердом растворе с замещениями $\text{Te} \rightarrow \text{Se, S}$ при $x = 0$, $y = z = 0.15$ (рис. 4, кривые 4–6; см. также таблицу) слабо возрастает в интервале температур 400–550 К. Причем величины κ выше при $x = 0$, $y = z = 0.15$, чем в составе с большим суммарным содержанием замещенных атомов при $y = 0.6$ и 0.9 .

При температурах до 450 К теплопроводность в твердом растворе с большим содержанием атомов селена

при $y = 0.9$ выше, чем при $y = 0.6$. При $T > 450$ К величины теплопроводности κ в составах при y от 0.6 и 0.9 (рис. 4, кривые 4, 5) становятся близкими, а затем κ в твердом растворе при $y = 0.9$ уменьшается по сравнению с составом при $y = 0.6$, возможно из-за небольшого увеличения концентрации электронов в образце № 5 (см. таблицу).

2.4. Термоэлектрическая эффективность. Температурные зависимости параметра мощности $\alpha^2\sigma$ и теплопроводности κ определяют изменения термоэлектрической эффективности Z в твердых растворах $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$ (рис. 3–6). Увеличение термоэлектрической эффективности Z в составах с замещениями $\text{Bi} \rightarrow \text{Sb}$ и $\text{Te} \rightarrow \text{Se}$, S при температурах до 350 К при $x = 0.16$, $y = z = 0.12$ определяется низкой теплопроводностью, несмотря на невысокое значение параметра мощности в этом составе в образце с оптимальной

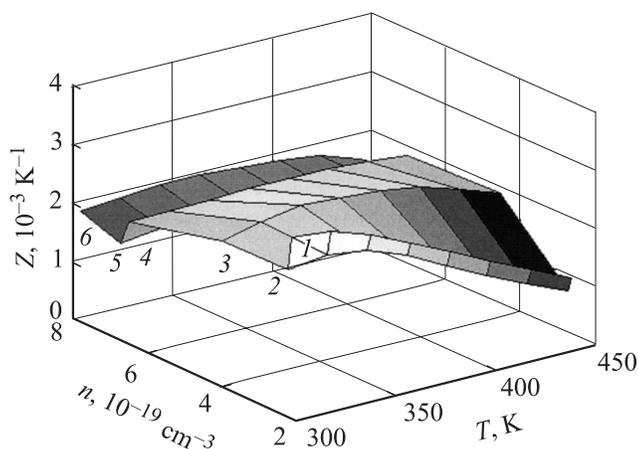


Рис. 5. Температурные зависимости термоэлектрической эффективности Z в твердых растворах $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$ для интервала температур 300–450 К. Обозначение кривых то же, что на рис. 3.

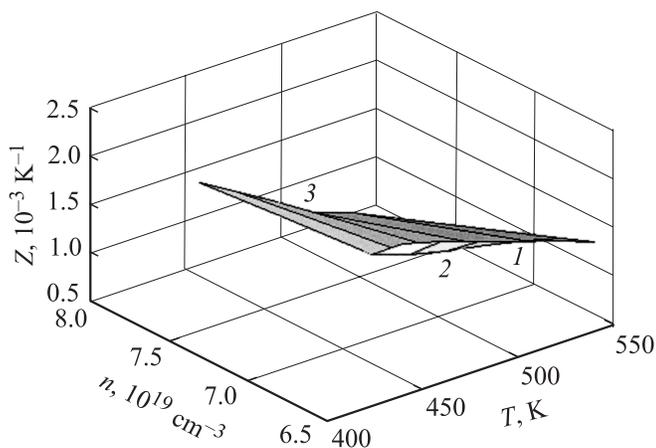


Рис. 6. Температурные зависимости термоэлектрической эффективности Z в твердых растворах $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$ в интервале температур 400–550 К для образцов № 4–6 из таблицы. 1 — № 4, 2 — № 5, 3 — № 6.

концентрацией электронов для указанных температур (рис. 3–5, кривые 1).

В интервале температур 350–450 К термоэлектрическая эффективность Z возрастает в твердом растворе при небольших замещениях атомов только в подрешетке теллура при $x = 0$, $y = z = 0.09$ и определяется значительным ростом параметра мощности, в то время как теплопроводность в указанном составе увеличивается (рис. 3–5, кривые 3).

На рис. 6 приведены зависимости термоэлектрической эффективности Z от температуры и концентрации носителей заряда в твердых растворах $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$ в интервале температур 300–550 К для образцов с высокими концентрациями носителей заряда (образцы № 4–6 в таблице). При температурах выше 450 К увеличение Z наблюдается в образцах с близкими концентрациями электронов при замещениях атомов $\text{Te} \rightarrow \text{Se}$ при $x = z = 0$, $y = 0.6$ (рис. 6, кривая 1; образец № 4 в таблице) по сравнению с составами с большим содержанием атомов селена ($x = z = 0$, $y = 0.9$) и твердым раствором с замещениями $\text{Te} \rightarrow \text{Se}$, S ($x = 0$, $y = z = 0.15$) (рис. 6, кривые 2, 3; образцы № 5, 6 в таблице). Увеличение Z в образце № 4 связано с повышением параметра мощности и низкой теплопроводностью в составе при $x = z = 0$, $y = 0.6$.

Небольшое уменьшение теплопроводности κ в составе при $x = z = 0$, $y = 0.9$ (рис. 6, кривая 2; образец № 5 в таблице) при высоких температурах не компенсирует снижения параметра мощности $\alpha^2\sigma$, что ведет к незначительному снижению термоэлектрической эффективности Z (рис. 3, 4, кривые 5; рис. 6, кривая 2; образец № 5 в таблице). Уменьшение величины Z в твердом растворе с замещениями атомов Te атомами Se и S (рис. 6, кривая 3; образец № 6 в таблице) происходит как из-за снижения параметра $\alpha^2\sigma$, так и из-за увеличения теплопроводности κ при $T > 450$ К (рис. 3, 4, кривые 6).

3. Эффективная масса и подвижность

Дополнительная информация об особенностях поведения термоэлектрической эффективности Z в твердых растворах $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$ при температурах выше комнатной, так же как и для области низких температур [4,5], может быть получена из зависимостей усредненной эффективной массы плотности состояний m/m_0 , подвижности носителей заряда с учетом вырождения μ_0 и решеточной теплопроводности κ_L .

Как и при исследовании твердых растворов с оптимальными свойствами для области низких температур ($T < 300$ К), в расчетах величин m/m_0 , μ_0 и κ_L был использован эффективный параметр рассеяния носителей заряда (r_{eff}), учитывающий изменения процессов рассеяния по сравнению с акустическим механизмом при замещениях атомов в подрешетках теллурида висмута.

Расчеты τ_{eff} и приведенного уровня Ферми η были выполнены с использованием данных о параметре вырождения $\beta_d(r, \eta)$ и коэффициенте термоэдс $\alpha(r, \eta)$ для твердых растворов на основе теллурида висмута [14–16]. Параметр $\beta_d(r, \eta)$, отвечающий за механизмы рассеяния, был определен в рамках многодолинной модели энергетического спектра с изотропным рассеянием носителей заряда из данных, полученных при исследовании гальваномагнитных эффектов в твердых растворах n -Bi_{2-x}Sb_xTe_{3-y-z}Se_yS_z. Параметр вырождения β_d в твердых растворах (Bi, Sb)₂(Te, Se, S)₃ был определен в рамках многодолинной модели энергетического спектра с изотропным рассеянием носителей заряда [5,7,8]. Для образцов, приведенных в таблице, величины r_{eff} слабо изменялись в интервале от -0.79 до -0.81 для рассматриваемых составов и концентраций носителей заряда.

Для описания поверхности постоянной энергии в твердых растворах обычно используется многодолинная модель энергетического спектра с изотропным рассеянием носителей заряда [11], в которой параметры эллипсоидов постоянной энергии определяются компонентами тензора эффективных масс m_i/m_j . Величины отношений m_i/m_j определяют усредненную эффективную массу m/m_0 , если ограничиваются рассмотрением сферической поверхности постоянной энергии. Влияние собственной проводимости при изменении состава и концентрации носителей заряда также оказывает влияние на величину m/m_0 .

В твердом растворе при $x = 0.16$, $y = z = 0.06$ эффективная масса m/m_0 сильнее уменьшается с ростом температуры до 450 К, чем в составе с большим содержанием атомов Se и S ($x = 0.16$, $y = z = 0.12$) в образцах с концентрациями электронов $n \approx 2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ (рис. 7, кривые 1, 2). Такое поведение $m/m_0(T)$ кроме изменения отношений m_i/m_j , которые определяют анизотропию поверхности постоянной энергии, связано с влиянием собственной проводимости в составах с меньшим содержанием замещенных атомов в подрешетке Te при рассматриваемых температурах.

С повышением концентрации носителей заряда (рис. 7, кривые 3–6), когда влияние собственной проводимости проявляется при более высоких температурах, чем в образцах № 1, 2, эффективная масса m/m_0 возрастает и температурные зависимости $m/m_0(T)$ ослабевают. Ослабление зависимости m/m_0 от температуры коррелирует с характером температурных зависимостей параметра мощности $\alpha^2\sigma$ (рис. 3) и изменениями ширины запрещенной зоны E_g в твердых растворах [9,10].

Следует отметить, что величина m/m_0 немного ниже в составе при $x = 0$, $y = z = 0.15$, чем при $x = z = 0$, $y = 0.6$ и 0.9 (рис. 7, кривые 4–6) в исследуемом температурном интервале. Такое поведение эффективной массы в образцах № 4–6 можно объяснить изменением отношений (m_i/m_j) , определяющим анизотропию поверхности постоянной энергии в зависимости от состава твердого раствора [7,8].

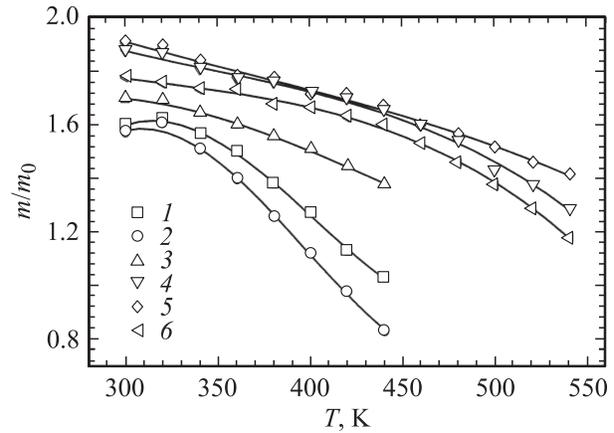


Рис. 7. Температурные зависимости эффективной массы плотности состояний m/m_0 в твердых растворах n -Bi_{2-x}Sb_xTe_{3-y-z}Se_yS_z. Обозначение кривых то же, что на рис. 3.

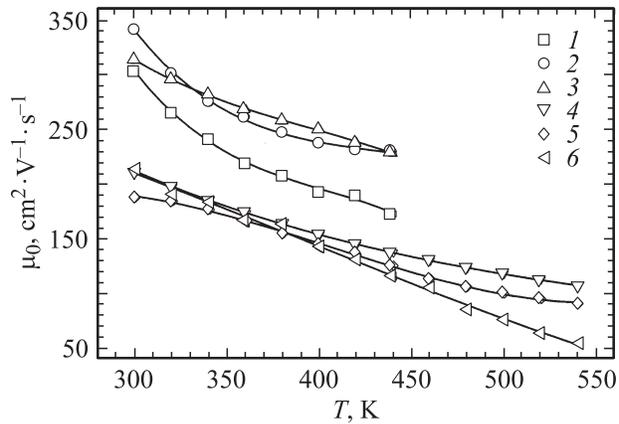


Рис. 8. Температурные зависимости подвижности носителей заряда μ_0 в твердых растворах n -Bi_{2-x}Sb_xTe_{3-y-z}Se_yS_z. Обозначение кривых то же, что на рис. 3.

Уменьшение эффективной массы m/m_0 наблюдалось нами ранее в твердых растворах с замещениями Te \rightarrow Se, S по сравнению с замещениями атомов теллура только атомами селена в образцах с низкими концентрациями носителей заряда, оптимальными для низкотемпературной области ($< 300 \text{ K}$). При этом анизотропия поверхности постоянной энергии возрастала для составов с одновременными замещениями атомов теллура атомами селена и серы как при низких температурах, так и при комнатной температуре [7,8,13].

Подвижность μ_0 уменьшается, и температурные зависимости μ_0 ослабевают с ростом концентрации электронов и с увеличением количества замещенных атомов в твердых растворах вследствие рассеяния на нейтральных атомах дополнительных компонентов и рассеяния на атомах легирующей примеси (рис. 8; см. также таблицу). Кроме того, изменения подвижности, как и электропроводности, связаны также с изменениями

параметров поверхности постоянной энергии в зависимости от состава и концентрации носителей заряда твердого раствора.

4. Решеточная теплопроводность

Выражение для полной теплопроводности κ может быть представлено в виде

$$\kappa = \kappa_L + \kappa_e + \kappa_{np}, \quad (1)$$

где κ_L и κ_e — решеточная и электронная теплопроводность, κ_{np} — величина теплопроводности, связанная с собственной проводимостью.

При расчетах электронной части теплопроводности κ_e число Лоренца $L(r_{\text{eff}}, \eta)$, где η — приведенный уровень Ферми, было определено с учетом изменений механизма рассеяния носителей заряда при различных замещениях атомов в подрешетках Bi_2Te_3 . На рис. 9 представлены зависимости приведенного числа Лоренца $\tilde{L}(r_{\text{eff}}, \eta)$, рассчитанного для эффективного параметра рассеяния r_{eff} , и зависимости коэффициента термоэдс α от уровня Ферми η .

Значительное уменьшение решеточной теплопроводности κ_L для температур ниже 350 К было получено в составе при замещениях атомов $\text{Bi} \rightarrow \text{Sb}$ и $\text{Te} \rightarrow \text{Se}$, S ($x = 0.16$ и $y = z = 0.12$) по сравнению с составом ($x = 0.16$ и $y = z = 0.06$) (рис. 10, кривые 1, 2). Уменьшение κ_L происходит за счет искажений кристаллической решетки, которые возрастают при увеличении содержания замещенных атомов в твердом растворе. Возрастающие искажения кристаллической решетки приводят к увеличению рассеяния фононов в составе при $x = 0.16$ и $y = z = 0.12$ по сравнению с составом при $x = 0.16$ и $y = z = 0.06$ и при замещениях атомов только в подрешетке теллура при $x = 0$ и $y = z = 0.09$ (рис. 10, кривые 1–3).

С повышением температуры при $T > 350$ К возрастает величина теплопроводности κ_{np} , связанная с соб-

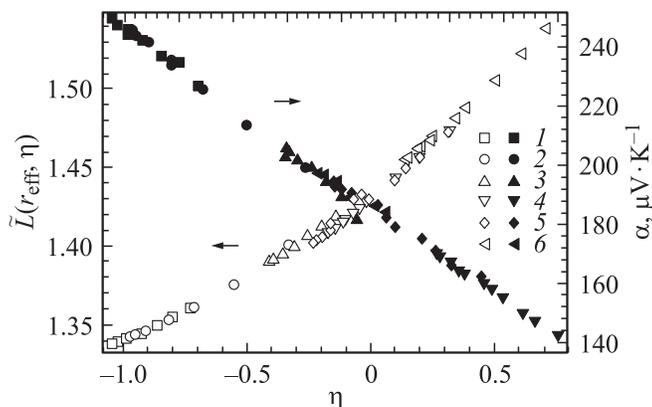


Рис. 9. Приведенные значения числа Лоренца $\tilde{L}(r_{\text{eff}}, \eta)$ (светлые символы) и коэффициента термоэдс α (темные символы) в зависимости от уровня Ферми η в твердых растворах $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$. Обозначения (1–6) те же, что на рис. 3.

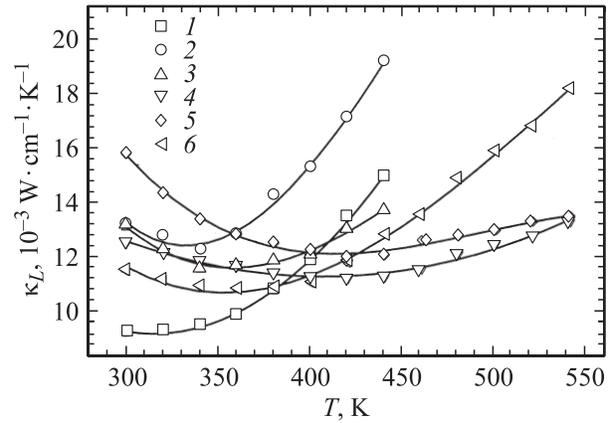


Рис. 10. Температурные зависимости решеточной теплопроводности κ_L в твердых растворах $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$. Обозначение кривых то же, что на рис. 3.

ственной проводимостью. Заметное влияние κ_{np} проявляется в образцах № 1–3 (рис. 10) при температурах выше 350 К, в то время как в образцах с более высокими концентрациями носителей заряда влияние собственной проводимости обнаруживается при $T > 420$ К в составах с замещениями атомов $\text{Te} \rightarrow \text{Se}$, S ($y = z = 0.15$) и $\text{Te} \rightarrow \text{Se}$ ($y = 0.6$) (рис. 10, кривые 4, 6). Более высокое значение решеточной теплопроводности κ_L в твердом растворе при $y = 0.9$, чем при $y = 0.6$, связано с тем, что зависимость κ_L от состава в системе твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ имеет размытый минимум при значениях y вблизи 0.6.

5. Параметр материала β и термоэлектрическая эффективность

Соотношения между величинами эффективной массы m/m_0 , подвижности μ_0 и решеточной теплопроводности κ_L определяют параметр материала β , связанный с термоэлектрической эффективностью (рис. 11),

$$ZT \sim \beta = \text{const} \left(\frac{m}{m_0} \right)^{3/2} \mu_0 T^{5/2} \kappa_L^{-1}. \quad (2)$$

В интервале температур 300–350 К увеличение параметра β и термоэлектрической эффективности Z получено в твердом растворе при $x = 0.16$, $y = z = 0.12$ при концентрации носителей заряда, оптимальной в указанной области температуры (см. таблицу). Увеличение β и Z происходит за счет роста эффективной массы m/m_0 , которое сопровождается снижением решеточной теплопроводности κ_L (рис. 5, 7, 10, 11, кривые 2).

Более высокая подвижность в твердом растворе с меньшим содержанием атомов Se и S ($y = z = 0.06$) при том же значении $x = 0.16$ не компенсирует роста решеточной теплопроводности в этом составе по сравнению с $y = z = 0.12$, в результате чего снижаются параметр β и

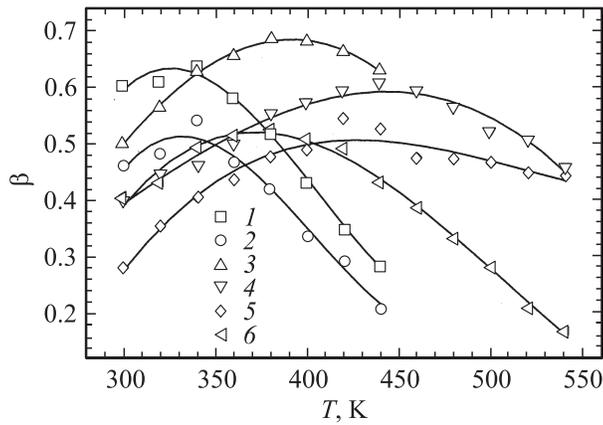


Рис. 11. Температурные зависимости параметра материала β в твердых растворах n -Bi_{2-x}Sb_xTe_{3-y-z}Se_yS_z. Обозначение кривых то же, что на рис. 3.

термоэлектрическая эффективность Z при температурах ниже 350 К (рис. 5, 7, 10, 11, кривые 1, 2).

Увеличение β и Z в составе при $x = 0, y = z = 0.09$ в интервале температур 350–450 К определяется более высокой подвижностью μ_0 (рис. 5, 8, 11, кривые 3). При температурах выше 450 К в образцах с высокими концентрациями электронов наибольшие величины β и Z для исследованных составов наблюдаются при замещениях атомов в подрешетке теллура атомами селена ($x = z = 0, y = 0.6$) (рис. 6, кривая 1; рис. 11, кривая 4).

Увеличение β и Z в этом составе обусловлено небольшим ростом подвижности μ_0 и уменьшением решеточной теплопроводности κ_L по сравнению с составами с большим содержанием атомов селена ($x = z = 0, y = 0.9$). По сравнению с твердым раствором, в который кроме замещения атомов Se вводятся атомы S ($x = 0, y = z = 0.15$), увеличение β и Z в составе при ($x = z = 0, y = 0.6$) также объясняется ростом подвижности μ_0 и уменьшением решеточной теплопроводности κ_L (рис. 6, кривые 1–3; рис. 8, 10, 11, кривые 4–6).

6. Заключение

Исследования твердых растворов n -Bi_{2-x}Sb_xTe_{3-y-z}Se_yS_z при оптимальных концентрациях носителей заряда для интервала температур 300–550 К показали, что увеличение термоэлектрической эффективности Z наблюдается при оптимальных соотношениях между величинами эффективной массы плотности состояний m/m_0 , подвижности носителей заряда μ_0 и решеточной теплопроводности κ_L , которые определяют параметр материала β .

В интервале температур 300–350 К увеличение параметра материала β и термоэлектрической эффективности Z получено в твердом растворе при введении атомов в обе подрешетки теллурида висмута Bi → Sb и Te → Se, S ($x = 0.16, y = z = 0.12$). Рост β и Z происходит за счет

увеличения эффективной массы m/m_0 и снижения решеточной теплопроводности κ_L в образцах с оптимальными концентрациями электронов.

С повышением температуры ($T > 350$ К) увеличение β и Z наблюдается в твердых растворах при введении атомов только в подрешетку теллура в образцах с более высокими концентрациями электронов, при которых влияние собственной проводимости смещается к высоким температурам. В интервале температур 350–450 К параметр β и эффективность Z возрастают в твердом растворе с малым содержанием атомов селена и серы при $x = 0, y = z = 0.09$, что связано с высокой подвижностью μ_0 .

В интервале 450–550 К повышение β и Z получено в твердом растворе при введении только атомов Se в подрешетку Te в составе при $x = z = 0, y = 0.6$. Рост β и Z объясняется низкой величиной решеточной теплопроводности и увеличением подвижности по сравнению с твердым раствором с большим содержанием Se ($y = 0.9$) и с составом с совместным замещением атомов Te атомами Se и S ($x = 0, y = z = 0.15$).

Список литературы

- [1] M.H. Ettenberg, W.A. Jessor, F.D. Rosi. Proc. of the XV Int. Conf. on Thermoelectrics. Pasadena, CA, USA (1996). P. 52.
- [2] Т.Е. Свечникова, Л.Е. Шелимова, П.П. Константинов, М.А. Кретова, Е.С. Авилгов, В.С. Земсков, Х. Штыве, А. Зубер, Е. Мюллер. Неорг. материалы **41**, 1186 (2005).
- [3] Л.Д. Иванова, Л.И. Петрова, Ю.В. Гранаткина, В.С. Земсков. Неорган. материалы **43**, 1044 (2007).
- [4] V.A. Kutasov, L.N. Lukyanova, M.V. Vedernikov. In: Thermoelectrics handbook macro to nano / Ed. D.M. Rowe. CRC, Taylor & Francis Group (2006). Ch. 37. P. 37.
- [5] Л.Н. Лукьянова, В.А. Кутасов, П.П. Константинов, В.В. Попов. ФТТ **48**, 1751 (2006).
- [6] L.N. Lukyanova, V.A. Kutasov, V.V. Popov, P.P. Konstantinov, M.I. Fedorov. Proc. of the XXV Int. Conf. on Thermoelectrics. Vienna, Austria (2006). P. 496.
- [7] Л.Н. Лукьянова, В.А. Кутасов, В.В. Попов, П.П. Константинов. ФТТ **48**, 607 (2006).
- [8] L.N. Lukyanova, V.A. Kutasov, V.V. Popov, P.P. Konstantinov. Proc. of the XXIV Int. Conf. on Thermoelectrics. Clemson, SC, USA (2005). P. 426.
- [9] Ч.Д. Бекдурдыев, Б.М. Гольцман, В.А. Кутасов, А.В. Петров. ФТТ **16**, 1212 (1974).
- [10] К.А. Хогарт. Материалы, используемые в полупроводниковых приборах Мир, М. (1968). 349 с.
- [11] L.P. Caywood, G.R. Miller. Phys. Rev. B **2**, 3209 (1970).
- [12] L.N. Lukyanova, V.A. Kutasov, P.P. Konstantinov. Proc. of the 5th Eur. Conf. on Thermoelectrics. Odessa, Ukraine (2007). P. 172.
- [13] В.А. Кутасов, Л.Н. Лукьянова, П.П. Константинов. ФТТ **42**, 1985 (2000).
- [14] В.А. Кутасов, Л.Н. Лукьянова. ФТТ **26**, 2501 (1984).
- [15] В.А. Кутасов, Л.Н. Лукьянова. ФТТ **28**, 899 (1986).
- [16] Л.Н. Лукьянова, В.А. Кутасов, В.В. Попов, П.П. Константинов. ФТТ **46**, 1366 (2004).