

# Влияние анизотропии поверхности постоянной энергии на термоэлектрическую эффективность твердых растворов $n\text{-Bi}_2(\text{Te,Se,S})_3$

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

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

(Поступила в Редакцию 10 июля 1998 г.)

Проведено исследование термоэлектрических и гальваномагнитных свойств твердых растворов  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x-y}\text{Se}_x\text{S}_y$   $n$ -типа при  $0.12 \leq x \leq 0.36$ ,  $0.12 \leq y \leq 0.21$  в интервале температур 80–300 К. Установлена корреляция между величиной термоэлектрической эффективности  $Z$  и параметрами многодолинной модели энергетического спектра с анизотропным рассеянием носителей заряда. Показано, что уменьшение анизотропии поверхности постоянной энергии и анизотропии рассеяния приводит к росту величины  $Z$  в твердых растворах при оптимальных концентрациях носителей заряда в твердом растворе.

В последние годы для решения ряда практических задач возникла необходимость достижения охлаждения термоэлектрическими методами до температур ниже 150 К. Поэтому разработка материалов, обладающих высокой термоэлектрической эффективностью ( $Z$ ) в области указанных температур, в настоящее время особенно актуальна. В связи с этим представляет значительный интерес проведение детального анализа параметров, определяющих величину  $Z$

$$Z \approx \mu_0(m/m_0)^{3/2}/\kappa_L, \quad (1)$$

где  $m$  — эффективная масса плотности состояний,  $\mu_0$  — подвижность носителей заряда с учетом вырождения,  $\kappa_L$  — теплопроводность кристаллической решетки.

Входящие в выражение (1) величины связаны с параметрами поверхности постоянной энергии и процессами рассеяния носителей заряда, что позволяет установить зависимость между термоэлектрической эффективностью, этими параметрами и процессами рассеяния при изменении температуры, концентрации носителей и состава твердого раствора.

Исследования поверхности постоянной энергии наиболее полно проведены для  $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ , как в слабых [1–4,5], так и в сильных магнитных полях [6,7]. Для твердых растворов  $n$ -типа на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  исследования проводились в  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  ( $x \leq 0.1$ ;  $x > 0.8$ ) с помощью эффекта Шубникова–де Гааза [8], а также авторами настоящей работы для твердых растворов  $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$  в слабых магнитных полях для изотропного [9] и в  $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Te}_3$  для анизотропного механизма рассеяния носителей заряда [10]. Однако влияние изменений поверхности постоянной энергии на величину термоэлектрической эффективности  $Z$  ранее не рассматривалось.

## 1. Гальваномагнитные эффекты

Твердые растворы  $n\text{-Bi}_2(\text{Te,Se,S})_3$  относятся к кристаллам ромбоэдрической сингонии с пространственной группой  $R\bar{3}m$  и обладают сильной анизотропией кинети-

ческих эффектов, что связано с особенностями кристаллической структуры и характером химических связей. Для описания поверхности постоянной энергии исследуемых твердых растворов на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  используется многодолинная модель энергетического спектра, в которой установлена связь между компонентами тензоров сопротивления  $\rho_{ii}$ , эффекта Холла  $\rho_{ijk}$ , магнетосопротивления  $\rho_{ijkl}$  и параметрами, определяющими форму эллипсоидов постоянной энергии  $u$ ,  $v$ ,  $w$  [1,3]

$$\frac{\rho_{312}}{\rho_{123}} = \frac{(w + uv)(1 + u)}{4uv}, \quad (2)$$

$$\frac{\rho_{11}\rho_{1133}}{\rho_{123}^2} = \frac{1 + u^2}{4u\beta} - 1, \quad (3)$$

$$\rho_{11}\rho_{1122}/\rho_{123}^2 = \frac{(3w + uw + uv + 3u^2v)(1 + u)}{16\beta u^2} - \frac{2v}{a^2(1 + u)}, \quad (4)$$

$$\rho_{11}\rho_{1111}/\rho_{123}^2 = (w - 5uw + 3uv + u^2v)(1 + u/16\beta u^2), \quad (5)$$

где  $a = \rho_{312}/\rho_{123}$ .

Параметры  $u$ ,  $v$ ,  $w$  связаны с компонентами тензора обратных эффективных масс  $\overset{\leftrightarrow}{\alpha}$

$$u = \alpha_{11}/\alpha_{22}, \quad v = \alpha_{33}/\alpha_{22}, \quad v - w = \alpha_{23}/\alpha_{22}. \quad (6)$$

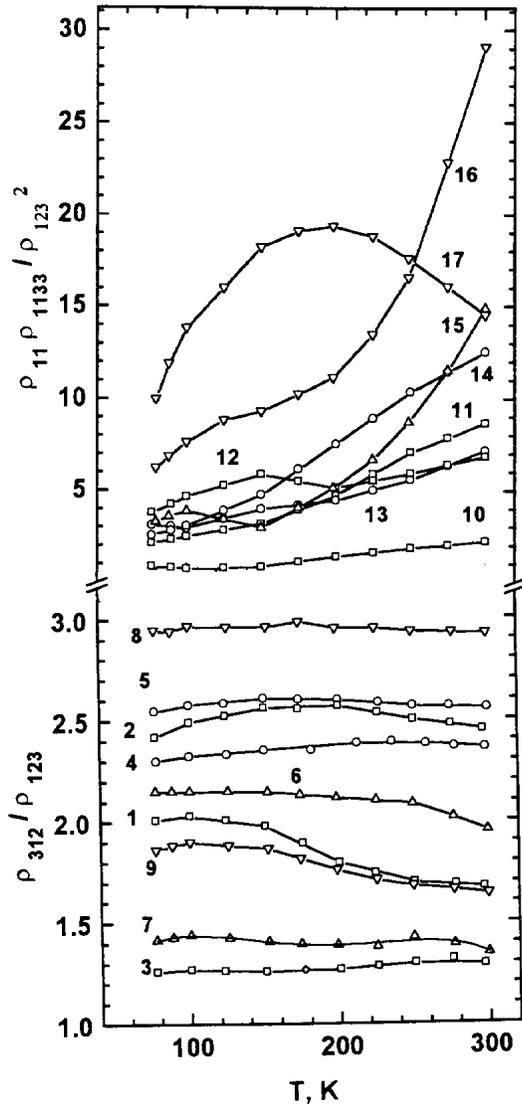
Угол поворота главных осей эллипсоидов постоянной энергии относительно кристаллографических осей определен следующим образом:

$$\text{tg } 2\theta = 2\alpha_{23}/(\alpha_{22} - \alpha_{33}). \quad (7)$$

Параметр вырождения  $\beta$  имеет вид

$$\beta = \frac{I_1^2}{I_0 I_2}$$

$$I_n = \left(\frac{e}{m}\right)^n \frac{e^2}{3\pi^2 m} \left(\frac{2m}{\pi^2}\right)^{3/2} \frac{1}{|\alpha_{ij}|^{1/2}} \int_0^\infty \tau^{n+1} \varepsilon^{3/2} \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} d\varepsilon. \quad (8)$$



**Рис. 1.** Температурные зависимости отношений  $\rho_{312}/\rho_{123}$  (1–9) и  $\rho_{11}\rho_{1133}/\rho_{123}^2$  (10–17) в твердых растворах  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{S}_y$ .  $n, 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ : ( $x = 0.12$ ) 1, 10 — 0.25, 2, 11 — 0.9, 3, 12 — 3; ( $x = 0.3$ ) 4, 13 — 0.35, 5, 14 — 1.5; ( $y = 0.12$ ) 6 — 0.7, 7, 15 — 1.8; ( $y = 0.21$ ) 8, 16 — 0.5, 9, 17 — 2.6.

На рис. 1 представлены температурные зависимости  $\rho_{312}/\rho_{123}$  (кривые 1–9) и  $\rho_{11}\rho_{1133}/\rho_{123}^2$  (кривые 10–17), измеренные в слабых магнитных полях на монокристаллических образцах твердых растворов  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{S}_y$   $n$ -типа при  $x = 0.12, 0.3$  и  $y = 0.12, 0.21$ . Из выражения (2) следует, что изменения  $\rho_{312}/\rho_{123}$  от концентрации носителей заряда и температуры определяются только изменением  $u, v, w$  и не зависят от механизма рассеяния. Изменения отношений  $\rho_{312}/\rho_{123}$  от концентрации носителей указывают на необходимость применения двухзонной модели энергетического спектра [3,4], поскольку в рамках однозонной модели эти отношения остаются постоянными.

Как следует из выражений (3)–(5), соотношения  $\rho_{ii}\rho_{ijkl}/\rho_{ijk}^2$  определяются не только величинами ( $u, v, w$ ), но также зависят от вида времени релаксации  $\tau$ , поэтому изменения этих соотношений обусловлены действием двух причин: влиянием второй зоны и анизотропией рассеяния носителей. Соотношения (3)–(5) имеют идентичные температурные и концентрационные зависимости, поэтому далее рассматривается только отношение  $\rho_{11}\rho_{1133}/\rho_{123}^2$ .

Известно, что заполнение второй зоны в зоне проводимости твердых растворов на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  происходит при концентрациях носителей  $n \approx 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  [3–5]. Поэтому слабое увеличение отношений  $\rho_{11}\rho_{1133}/\rho_{123}^2$  при низких  $n$  (кривая 10 на рис. 1), где еще нет влияния дополнительной зоны, может быть связано с анизотропией рассеяния носителей заряда в основной зоне. С ростом концентрации носителей отношения  $\rho_{11}\rho_{1133}/\rho_{123}^2$  возрастают, что объясняется влиянием межзонного рассеяния из-за присутствия второй дополнительной зоны, а также вследствие анизотропии рассеяния носителей заряда (кривые 11, 14, 16 на рис. 1). Различный вклад этих эффектов при дальнейшем повышении концентрации носителей может приводить к изменению вида температурной зависимости отношения  $\rho_{11}\rho_{1133}/\rho_{123}^2$  (кривые 12, 15, 17 на рис. 1).

## 2. Эффективная масса и подвижность в модели с изотропным рассеянием

При анализе параметров материалов, определяющих термоэлектрическую эффективность, как правило, не учитывают особенности сложной зонной структуры и механизмов рассеяния. В такой модели рассеяние носителей заряда изотропно и описывается скалярным временем релаксации, зависящим только от энергии в виде степенной функции

$$\tau = \tau_0 E^r, \quad (9)$$

где  $\tau_0$  — множитель, не зависящий от энергии,  $r$  — параметр рассеяния для акустического механизма рассеяния, являющегося основным в рассматриваемых материалах,  $r = -0.5$ . Поверхность постоянной энергии в этом случае является сферической и ей соответствует усредненная эффективная масса плотности состояний  $m/m_0$ . Особенности зонной структуры и механизмов рассеяния при расчетах эффективной массы ( $m/m_0$ ), концентрации ( $n$ ) и подвижности ( $\mu_0$ ) могут быть учтены с помощью эффективного параметра рассеяния  $r_{\text{eff}}$  [11]. Определение  $\mu_0$  и  $m/m_0$  из экспериментальных данных по электропроводности ( $\sigma$ ) и коэффициенту термоэдс ( $\alpha$ ) для  $r_{\text{eff}}$  проводилось в соответствии с выражениями для концентрации и подвижности носителей заряда, применимыми для полупроводника в области примесной проводимости [12].

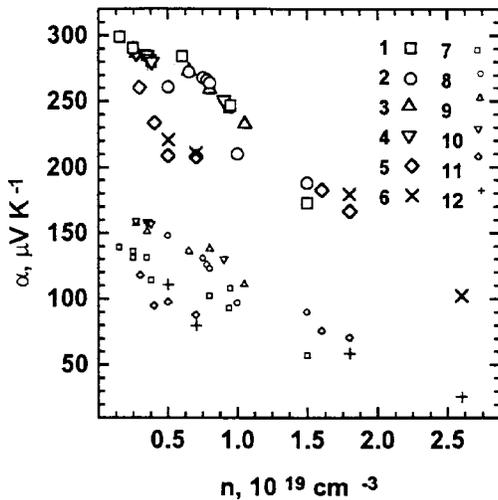
Концентрация носителей, необходимая для расчета  $\mu_0$  и  $m/m_0$  в анизотропных материалах, определялась в виде

$$n = A(r_{\text{eff}}, \eta)B/\rho_{ijk}e, \quad (10)$$

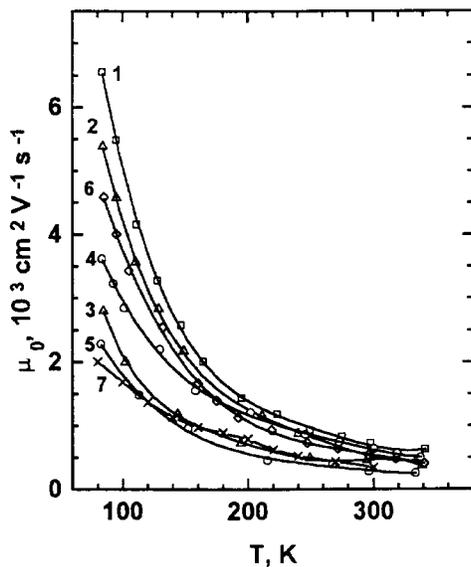
где  $\eta$  — приведенный уровень Ферми,  $A(r_{\text{eff}}, \eta)$  — Холл-фактор,  $B$  — параметр анизотропии

$$B = [(\rho_{11}\rho_{1133}/\rho_{123}^2 + 1)\beta(r_{\text{eff}}, \eta)]^{-1}. \quad (11)$$

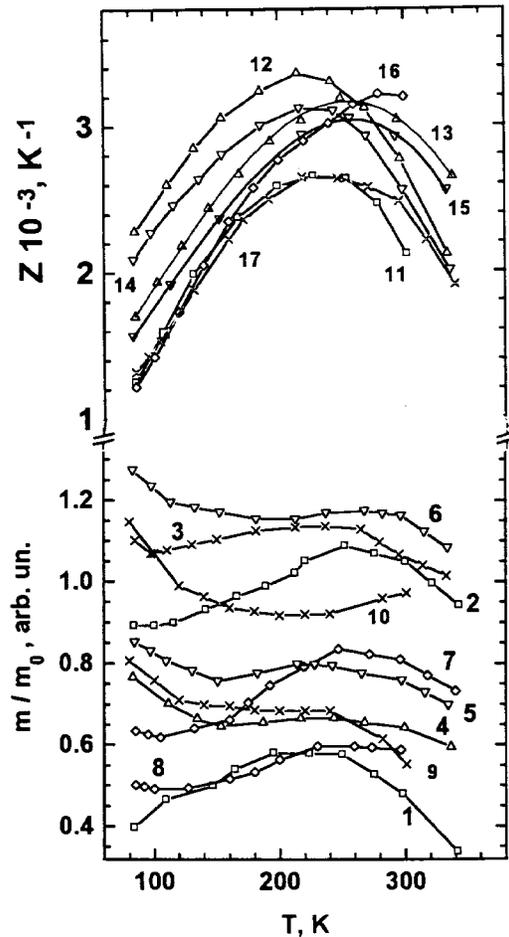
Уровень Ферми  $\eta$  вычислялся из зависимостей коэффициента термоэдс  $\alpha$ , рассчитанных для различных



**Рис. 2.** Зависимость коэффициента термоэдс  $\alpha$  от концентрации носителей в твердых растворах  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{S}_y$  при 300 (1–6) и 77 К (7–12).  $x$ : 1, 7 — 0.12, 2, 8 — 0.21, 3, 9 — 0.3, 4, 10 — 0.36.  $y$ : 5, 11 — 0.12, 6, 12 — 0.21.



**Рис. 3.** Температурная зависимость подвижности  $\mu_0$  в твердых растворах  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{S}_y$ .  $n$ ,  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ : ( $x = 0.12$ ) 1 — 0.25; ( $x = 0.3$ ) 2 — 0.35, 3 — 0.65; ( $x = 0.36$ ) 4 — 0.35, 5 — 0.9; ( $y = 0.12$ ) 6 — 0.4, ( $y = 0.21$ ) 7 — 1.8.



**Рис. 4.** Температурные зависимости эффективной массы плотности состояний  $m/m_0$  (1–10) и термоэлектрической эффективности  $Z$  (11–17) в твердых растворах  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{S}_y$ .  $n$ ,  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ : ( $x = 0.12$ ) 1, 11 — 0.25, 2 — 0.8; ( $x = 0.21$ ) 3 — 0.8; ( $x = 0.3$ ) 4, 12 — 0.35, 13 — 0.65; ( $x = 0.36$ ) 5, 14 — 0.35, 6, 15 — 0.9; ( $y = 0.12$ ) 7 — 0.4, 8, 16 — 0.7; ( $y = 0.21$ ) 9 — 0.7, 10, 17 — 1.8.

значений  $r_{\text{eff}}$  в соответствии с [13]. На рис. 2 приведена концентрационная зависимость коэффициента термоэдс  $\alpha$  в исследованных твердых растворах при 300 и 77 К. Для  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x-y}\text{Se}_x\text{S}_y$  при 300 К  $\alpha$  имеет одинаковую зависимость от концентрации при  $y = 0$  и изменении  $x$  от 0.12 до 0.36 (точки 1–4). При  $x = 0$ ,  $y = 0.12, 0.21$  зависимость  $\alpha = f(n)$  ослабевает (точки 5, 6). При 77 К также наблюдается ослабление  $\alpha = f(n)$  при  $y = 0.12, 0.21$  (точки 11, 12) и, кроме того, при  $x = 0.12$  (точки 7).

На рис. 3, 4 представлены характерные температурные зависимости величин  $\mu_0$  и  $m/m_0$  для  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{S}_y$ . Изменение концентрации носителей  $n$  достигалось при введении избыточного Те по сравнению со стехиометрическим составом твердого раствора. Величина  $\mu_0$  и угловые коэффициенты  $|s| = d \ln \mu_0 / d \ln T$  уменьшались с ростом  $n$  и  $x$  в твердом растворе вследствие

увеличения числа рассеивающих центров. Для низкотемпературной области ( $80 \text{ K} < T < 150 \text{ K}$ ) при низких концентрациях носителей  $n = (0.25-0.35) \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  величины  $|s|$  уменьшаются от 1.7 до 1.3 при росте  $x$  от 0.12 до 0.36. В твердом растворе при  $y = 0.12$  и 0.21 величины  $|s|$  уменьшаются от 1.6 до 0.8 соответственно. Уменьшение угловых коэффициентов в твердом растворе  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{S}_y$  по сравнению с  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  обусловлено существенно большими искажениями, вносимыми атомами S, чем атомами Se при замещении атомов Te в кристаллической решетке  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

Из зависимостей эффективной массы  $m/m_0$  от температуры (кривые 1–10 на рис. 4) следует, что  $m/m_0$  увеличивается с ростом  $n$  при сравнении образцов с одинаковым содержанием второго компонента, что объясняется влиянием второй дополнительной зоны, характеризующейся большей эффективной массой, чем в основной зоне (кривые 1, 2 и 5, 6 на рис. 4). С увеличением  $x$  и  $y$  в твердом растворе величина  $m/m_0$  возрастает в образцах с близкими концентрациями носителей (кривые 1, 4 и 5, 2 и 3, 8 и 9). Такие изменения  $m/m_0$  в зависимости от состава твердого раствора согласуются с величиной ширины запрещенной зоны  $E_g$ , так как с ростом  $x$  и  $y$  в твердом растворе величина  $E_g$  возрастает [14].

Следует отметить, что в твердых растворах при  $x = 0.3$  и 0.36 в области низких температур  $m/m_0$  возрастает с уменьшением температуры. Такая зависимость  $m/m_0$  от  $T$  при концентрациях носителей  $n = 0.35 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  приводит к росту термоэлектрической эффективности  $Z$  (кривые 12, 14 на рис. 4), особенно при низких температурах. Приведенная концентрация носителей является оптимальной для низкотемпературной области и близка к концентрации, при которой происходит заполнение второй зоны в зоне проводимости твердых растворов на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Наибольшее увеличение  $Z$  наблюдалось в твердом растворе  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  при  $x = 0.3$  (кривая 12 на рис. 4) для низких температур. При  $x = 0.3$  происходит компенсация снижения подвижности (кривая 2 на рис. 3) по сравнению с  $x = 0.12$  (кривая 1 на рис. 3) не только в связи с ростом  $m/m_0$  с увеличением  $x$  в твердом растворе, но и из-за дополнительного роста  $m/m_0$  с уменьшением температуры вследствие увеличения вклада примесного рассеяния. В твердом растворе при ( $x = 0.36$ ) (кривая 14 на рис. 4) также наблюдалась высокая термоэлектрическая эффективность при низких  $T$ . Однако уменьшение подвижности не было полностью скомпенсировано ростом эффективной массы (кривая 4 на рис. 3). Уменьшения теплопроводности кристаллической решетки  $\kappa_L$ , наблюдавшегося в  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  с ростом концентрации атомов Se, участвующих в образовании твердого раствора [15], также недостаточно для увеличения  $Z$ . Для более высоких концентраций носителей при  $x = 0.36$  (кривая 6 на рис. 4) и  $y = 0.21$  (кривые 9, 10 на рис. 4), где  $m/m_0$  также возрастает при низких температурах, соответствующие значения эффективности  $Z$  (кривые 14, 16 на рис. 4) уменьшались вследствие уменьшения подвижности.

### 3. Анизотропное рассеяние

Анизотропия кинетических свойств твердых растворов на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , обусловленная анизотропией упругих колебаний кристалла, приводит к необходимости учета анизотропии механизма рассеяния носителей заряда. Поэтому наиболее корректной моделью поверхности постоянной энергии является многодолинная модель энергетического спектра, в которой рассеяние описывается в виде тензора  $\vec{\tau}$  (в выражении (9)  $\tau_0$  заменяется на  $\tau_{0ij}$ ). Изменения в формулах для гальваномагнитных коэффициентов, полученных без учета анизотропии рассеяния, сводятся к замене компонентов тензора обратных эффективных масс  $\alpha_{ij}$  на матричные произведения  $(\alpha\tau)_{ij}$  [16,17].

В настоящей работе используется ориентация декартовой системы координат по отношению к кристаллографическим осям [3,4,6,18], когда ось  $Z$  или (3) направлена по оси третьего порядка (C), оси  $X(1)$  — вдоль осей второго порядка (бинарные направления  $(2\bar{1}10)$ ), оси  $Y(2)$  — лежат в плоскостях отражения (биссекторные направления  $(10\bar{1}0)$ ).

В соответствии с [4] соотношения между компонентами тензора  $\vec{\alpha}$  для анизотропного и изотропного времени релаксации с учетом принципа симметрии Онзагера имеют вид

$$\alpha'_{11} = \gamma_1, \quad \alpha'_{22} = c^2\gamma_2 + s^2\gamma_3, \quad (12)$$

$$\alpha'_{33} = s^2\gamma_2 + c^2\gamma_3, \quad (13)$$

$$\alpha'_{23} = sc(\gamma_2 - \gamma_3) + (c^2 - s^2)\gamma_4, \quad (14)$$

где

$$\gamma_1 = \alpha_1\tau_{11}, \quad \gamma_2 = \alpha_2\tau_{22}, \quad \gamma_3 = \alpha_3\tau_{33}, \quad \gamma_4 = \alpha_2\tau_{23}, \quad (15)$$

$$c = \cos \theta, \quad s = \sin \theta.$$

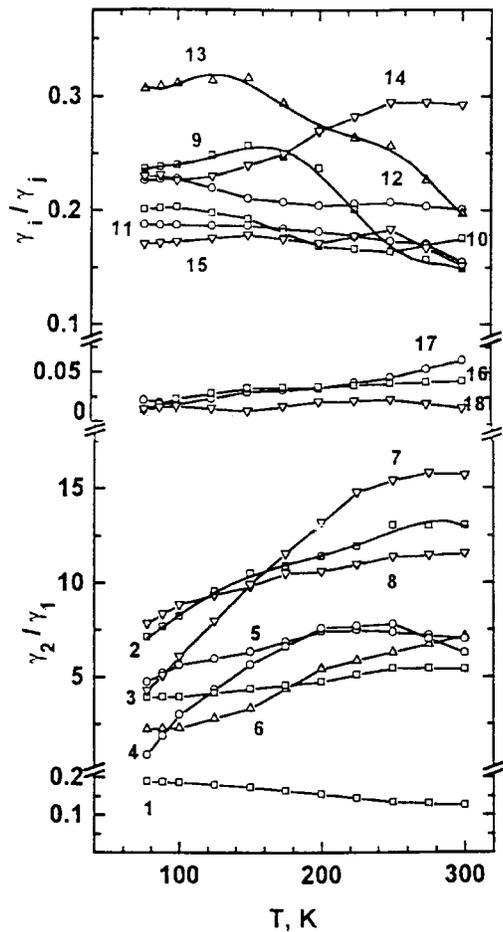
Из системы уравнений (12)–(14) с учетом выражения (6) имеем

$$\gamma_2/\gamma_1 = (c^2 + s^2v)/u + 2sc(v - w)^{1/2}/u, \quad (16)$$

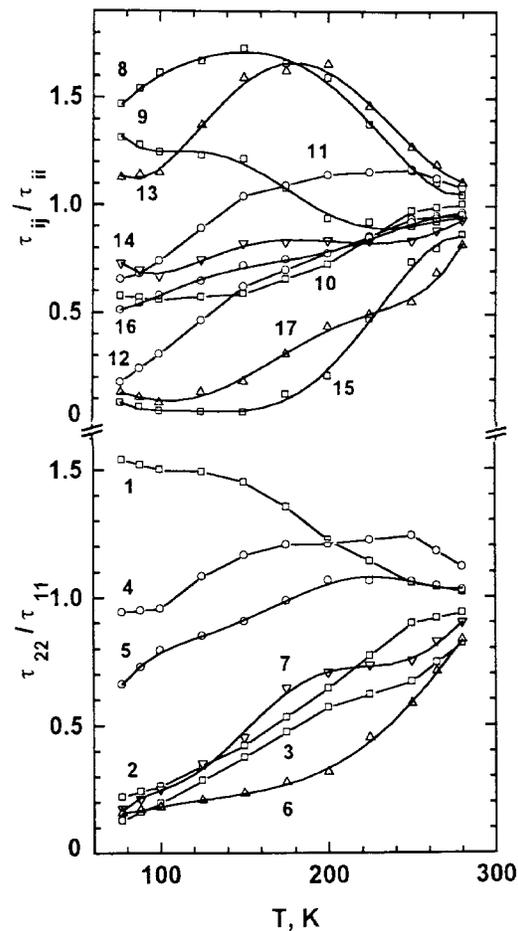
$$\gamma_3/\gamma_1 = (s^2 + c^2v - 2sc(v - w)^{1/2})/u, \quad (17)$$

$$\gamma_4/\gamma_1 = (-sc(1 - v) + (c^2 - s^2)(v - w)^{1/2})/u. \quad (18)$$

Как следует из рис. 5, отношения  $\gamma_i/\gamma_j$ , рассчитанные из выражений (15), (16)–(18), зависят от концентрации носителей заряда. Необходимо отметить, что наблюдается значительное увеличение отношения  $\gamma_2/\gamma_1$  (более, чем в 10 раз) при сравнении образца, имеющего низкую концентрацию носителей ( $n = 0.25 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ), при которой еще не началось заполнение второй зоны в зоне проводимости твердого раствора  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  (кривая 1 на рис. 5), и образцов с более высокими концентрациями ( $n > 0.35 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ). Затем происходит увеличение отношений  $\gamma_2/\gamma_1$  с ростом концентрации носителей. Далее для наиболее высоких концентраций носителей, как



**Рис. 5.** Температурные зависимости отношений матричных произведений  $\gamma_i/\gamma_j$  в твердых растворах  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{S}_y$ .  $n$ ,  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ :  $\gamma_2/\gamma_1$ , ( $x = 0.12$ ) 1 — 0.25, 2 — 1.5, 3 — 3; ( $x = 0.3$ ) 4 — 0.35, 5 — 1; ( $y = 0.12$ ) 6 — 1.8; ( $y = 0.21$ ) 7 — 0.4, 8 — 2.6.  $\gamma_3/\gamma_1$ , ( $x = 0.12$ ) 9 — 0.25, 10 — 1.5; ( $x = 0.3$ ) 11 — 0.35, 12 — 1; ( $y = 0.12$ ) 13 — 1.8; ( $y = 0.21$ ) 14 — 0.4, 15 — 2.6.  $\gamma_4/\gamma_1$ , ( $x = 0.12$ ) 16 — 0.25; ( $x = 0.3$ ) 17 — 0.35; ( $y = 0.21$ ) 18 — 0.4.



**Рис. 6.** Температурные зависимости отношений компонентов тензора времени релаксации  $\tau_{ij}/\tau_{ii}$  в твердых растворах  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{S}_y$ .  $n$ ,  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ :  $(\tau_{22}/\tau_{11})$ , ( $x = 0.12$ ) 1 — 0.25, 2 — 0.6, 3 — 1; ( $x = 0.3$ ) 4 — 0.35, 5 — 1; ( $y = 0.12$ ) 6 — 0.7; ( $y = 0.21$ ) 7 — 0.4.  $(\tau_{33}/\tau_{11})$ , ( $x = 0.12$ ) 8 — 0.25, 9 — 0.6, 10 — 1; ( $x = 0.3$ ) 11 — 0.35, 12 — 1.5; ( $y = 0.12$ ) 13 — 0.7; ( $y = 0.21$ ) 14 — 2.6.  $(\tau_{23}/\tau_{11})$ , ( $x = 0.12$ ) 15 — 1.5; ( $x = 0.3$ ) 16 — 1.5; ( $y = 0.12$ ) 17 — 0.7.

и для отношений  $\rho_{11}\rho_{1133}/\rho_{123}^2$  (кривые 12, 17 на рис. 1), наблюдалось снижение величин  $\gamma_i/\gamma_j$  по сравнению с более низкими концентрациями носителей (кривые 2 и 3 на рис. 5) для твердого раствора  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  и для  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{S}_y$  (кривые 7 и 8 на рис. 5). Такой характер зависимости  $\gamma_i/\gamma_j = f(n)$  можно объяснить тем, что зазор между зонами в зоне проводимости твердого раствора уменьшается с увеличением концентрации носителей [8] и в области высоких концентраций зоны перекрываются, что проявляется в изменении зависимости  $\gamma_2/\gamma_1$  от  $n$ . Отношения  $\gamma_i/\gamma_j$  в твердом растворе  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{S}_y$  выше, чем в  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  при сравнении образцов с близкими значениями концентрации носителей и содержанием атомов Se и S в твердом растворе (кривые 4 и 7 на рис. 5).

Поскольку отношения  $\gamma_i/\gamma_j$  зависят как от  $\alpha_i/\alpha_j$ , так и от  $\tau_{ij}/\tau_{ii}$ , концентрационная зависимость  $\gamma_i/\gamma_j$  может быть связана не только с возрастанием ани-

тропии поверхности постоянной энергии исследуемых твердых растворов (кривые 4, 5 и 7, 8 на рис. 5), но и с изменением анизотропии рассеяния. Величины  $\gamma_i/\gamma_j$  были использованы для расчета отношений компонентов тензоров обратных эффективных масс  $\alpha_i/\alpha_j$  и времени релаксации  $\tau_{ij}/\tau_{ii}$ . Определение отношений  $\tau_{ij}/\tau_{ii}$  из данных по гальваномагнитным коэффициентам, измеренным только в слабом магнитном поле, допустимо, если использовать предположение о том, что при комнатной температуре рассеяние носителей заряда близко к изотропному, что возможно вследствие компенсации анизотропии рассеяния фононов анизотропией их энергетического спектра [2,16,17]. В области низких температур вклад примесного рассеяния возрастает, причем компенсация анизотропии рассеяния фононов нарушается, что приводит к необходимости учета анизотропного рассеяния. При расчете отношений компонентов тензора

Отношения компонентов тензоров обратных эффективных масс  $\alpha_i/\alpha_j$  в твердых растворах  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{S}_y$  при 77 К

$\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x-y}\text{Se}_x\text{S}_y$				
$x$	$y$	$n, 10^{19} \text{ cm}^{-3}$	$\alpha_2/\alpha_1$	$\alpha_3/\alpha_1$
0.12	0	0.25	0.12	0.16
		0.6	30.6	0.18
		1	35.5	0.32
		1.5	20.3	0.29
		3	5.6	0.06
0.3	0	0.35	8	0.18
		1	7	0.2
		1.5	6.3	0.15
0	0.12	0.7	15.5	0.38
		1.8	8.3	0.34
0	0.21	0.4	21.9	0.15
		2.6	8.5	0.04

$\leftrightarrow$  использовалось предположение об отсутствии температурной зависимости  $\alpha_i/\alpha_j$ .

Из зависимостей отношений  $\tau_{ij}/\tau_{ii}$  от температуры (рис. 6) следует, что в области низких концентраций и температур в твердом растворе  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  (кривые 1, 9 и 4, 11 на рис. 6)  $\tau_{22}/\tau_{11}$  и  $\tau_{33}/\tau_{11}$  имеют близкие значения, что указывает на изотропность рассеяния в плоскости отражения. В твердом растворе при ( $x = 0.3$ ) рассеяние близко к изотропному как в биссекторных, так и в бинарных направлениях (кривая 4 на рис. 6). В твердых растворах  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  ( $x = 0.12$ ) и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{S}_y$  ( $y = 0.21$ ) при низких концентрациях носителей анизотропия  $\tau_{22}/\tau_{11}$  более высокая, причем при  $x = 0.12$  (кривая 1 на рис. 6) время релаксации возрастает в биссекторных направлениях, в то время как при  $y = 0.21$  (кривая 7 на рис. 6) — в бинарных направлениях, вследствие различия рассеяния на атомах Se и S, как отмечалось при обсуждении изменений угловых коэффициентов температурных зависимостей подвижности. Более высокой анизотропией механизма рассеяния и поверхности постоянной энергии можно объяснить низкую величину термоэлектрической эффективности в твердом растворе  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{S}_y$  (кривая 7 на рис. 4).

С ростом концентрации носителей отношения  $\tau_{ij}/\tau_{ii}$  уменьшаются и время релаксации в бинарных направлениях возрастает (кривые 1–3, 4 и 5, 7 и 6 на рис. 6). С увеличением содержания атомов Se и S в твердом растворе анизотропия  $\tau$  также увеличивается вдоль бинарных направлений (кривые 1, 4 и 9, 12 на рис. 6). Отношения  $\gamma_{23}/\gamma_{11}$ , отвечающие за примесное рассеяние [4], возрастают в твердом растворе при  $x = 0.3$  (кривая 17 на рис. 5) по сравнению с  $x = y = 0.12$  (кривые 16, 18 на рис. 5). С ростом концентрации носителей отношения  $\tau_{ij}/\tau_{ii}$  уменьшаются, что указывает на увеличение времени релаксации также вдоль бинарных направлений.

Отношения  $\alpha_i/\alpha_j$  (таблица), рассчитанные из данных по  $\gamma_i/\gamma_j$ , зависят от концентрации носителей таким образом, что анизотропия поверхности постоянной энергии возрастает с увеличением концентрации носителей и содержанием атомов Se и S, участвующих в образовании твердого раствора. Полученные величины находятся в согласии с имеющимися данными для  $\alpha_i/\alpha_j$  в  $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$  [4].

Таким образом, в результате исследований термоэлектрических и гальваномагнитных эффектов в твердых растворах  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x-y}\text{Se}_x\text{S}_y$  в рамках многодолинной модели было показано, что наибольшее увеличение термоэлектрической эффективности при низких температурах наблюдается в  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  ( $x = 0.3$ ), обладающем слабой анизотропией поверхности постоянной энергии и механизмов рассеяния носителей заряда. Оптимальная концентрация носителей  $n \cong 0.35 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , при которой анизотропия наиболее слабая, близка к концентрации заполнения второй зоны в зоне проводимости твердого раствора  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  ( $x = 0.3$ ).

## Список литературы

- [1] J.R. Drabble, R.D. Groves, R. Wolfe. Proc. Phys. Soc. **71**, 3, 430 (1958).
- [2] Б.А. Ефимова, В.И. Новиков, А.Г. Остроумов. ФТТ **4**, 1, 302 (1962).
- [3] L.P. Caywood, G.R. Miller. Phys. Rev. **B2**, 8, 3210 (1970).
- [4] H.A. Ashworth, J.A. Rayne, R.W. Ure. Phys. Rev. **B3**, 8, 2646 (1971).
- [5] H. Kaibe, Y. Tanaka, M. Sakata, I. Nishida. J. Phys. Chem. Sol. **50**, 9, 945 (1989).
- [6] H. Köhler. Phys. Stat. Sol. (b) **73**, 1, 95 (1976).
- [7] R.B. Malinson, J.A. Rayne, R.W. Ure. Phys. Rev. **175**, 3, 1049 (1968).
- [8] H. Köhler, W. Haigis, A. Middendorff. Phys. Stat. Sol. (b) **78**, 637 (1976).
- [9] V.A. Kutasov, L.N. Luk'yanova. Phys. Stat. Sol. (b) **154**, 669 (1989).
- [10] В.А. Кутасов, Л.Н. Лукьянова. ФТТ **32**, 2, 488 (1990).
- [11] В.А. Кутасов, Л.Н. Лукьянова. ФТТ **26**, 8, 2501 (1984).
- [12] А.И. Ансельм. Введение в теорию полупроводников. Наука, М. (1978). 615 с.
- [13] В.А. Кутасов, Л.Н. Лукьянова. ФТТ **28**, 3, 899 (1986).
- [14] D.L. Greenaway, G.J. Harbeke. Phys. Chem. Sol. **26**, 1585 (1965).
- [15] В.А. Кутасов, Л.Н. Лукьянова. ФТТ **38**, 8, 2366 (1996).
- [16] G. Herring, E. Vogt. Phys. Rev. **101**, 3, 944 (1956).
- [17] И.Я. Коренблит. ФТТ **2**, 12, 3083 (1960).
- [18] L.R. Testardi, E. Burstein. Phys. Rev. **B6**, 2, 460 (1972).