

# Гальваномагнитные и термоэлектрические свойства многокомпонентных твердых растворов $n$ -типа на основе халькогенидов Bi и Sb

© Л.Н. Лукьянова, В.А. Кутасов, В.В. Попов, 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 26 июля 2005 г.)

Исследованы гальваномагнитные и термоэлектрические свойства многокомпонентных твердых растворов  $n$ - $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$  с замещениями атомов ( $\text{Sb} \rightarrow \text{Bi}$  и  $\text{Se}, \text{S} \rightarrow \text{Te}$ ). В рамках многодолинной модели энергетического спектра определены главные компоненты тензора эффективных масс ( $m_1, m_2, m_3$ ) для изотропного механизма рассеяния носителей заряда в составах  $0.08 \leq x \leq 0.4$  и  $0.06 \leq y = z \leq 0.15$ . Проведен анализ влияния изменений параметров поверхности постоянной энергии на термоэлектрическую эффективность в зависимости от состава и концентрации носителей в твердых растворах.

Работа частично поддержана проектами Российского фонда фундаментальных исследований № 03-02-17605а и 04-02-17612а.

PACS: 72.10.Fk, 72.20.Jf, 72.20.Pa

Многокомпонентные твердые растворы на основе халькогенидов висмута и сурьмы  $(\text{Bi}, \text{Sb})_2(\text{Te}, \text{Se}, \text{S})_3$  с замещениями атомов ( $\text{Sb} \rightarrow \text{Bi}$  и  $\text{Se}, \text{S} \rightarrow \text{Te}$ ) в катионной и анионной подрешетках  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  являются высокоэффективными термоэлектрическими материалами как для области температур ниже, так и выше комнатной при оптимальных концентрациях носителей заряда и составах твердого раствора [1–7]. Исследования термоэлектрических свойств твердых растворов  $n$ - $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$  с целью получения высокоэффективных материалов для интервала температур (77–350 К) были выполнены в [6,7]. Анализ термоэлектрической эффективности  $Z$  в этих работах проводился на основе данных, полученных при исследовании подвижности  $\mu_0$ , теплопроводности кристаллической решетки  $\kappa_L$  и эффективной массы плотности состояний  $m/m_0$  в зависимости от температуры, состава и концентрации носителей заряда в твердых растворах  $n$ - $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$ . Характер зависимостей эффективной массы  $m/m_0$  определяется изменениями отношений компонентов тензора эффективных масс  $m_i/m_j$  и связан с различной анизотропией поверхности постоянной энергии твердых растворов. На величину  $m/m_0$  также оказывает влияние изменение процесса рассеяния носителей заряда, поскольку рассматриваемые материалы с низкими концентрациями электронов относятся к той области, где начинается заполнение дополнительной зоны в зоне проводимости твердых растворов на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [8], в то время как при высоких концентрациях дополнительная зона уже заполнена. Поэтому исследование гальваномагнитных свойств, позволяющее получить информацию о параметрах поверхности постоянной энергии, представляет интерес для выяснения причин, способствующих повышению термоэлектрической эффективности твердых растворов  $n$ - $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$ .

## 1. Многодолинная модель энергетического спектра

Рассматриваемые материалы, как и все твердые растворы на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , характеризуются анизотропией кинетических эффектов вследствие особенностей кристаллической структуры и химических связей. Зонная структура таких соединений описывается в рамках многодолинной модели энергетического спектра, в которой компоненты тензоров сопротивления  $\rho_{ii}$ , эффекта Холла  $\rho_{ijk}$  и магнетосопротивления  $\rho_{ijkl}$  для случая изотропного рассеяния носителей заряда связаны с параметрами  $u, v, w$ , определяющими форму эллипсоидов постоянной энергии [9,10],

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

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

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

$$\rho_{11}\rho_{1111}/\rho_{123}^2 = (w - 5uw + 3uv + u^2v)(1 + u/16\beta_d u^2), \quad (4)$$

где  $a = \rho_{312}/\rho_{123}$  и  $b = \rho_{123}^2/\rho_{11}$ .

Параметр вырождения  $\beta_d$ , определяющий механизм рассеяния носителей заряда, имеет вид:  $\beta_d = I_1^2/I_0 I_2$ , где  $I_n$

$$I_n = \left(\frac{e}{m}\right)^n \frac{e^2}{3\pi^2 m} \left(\frac{2m}{\pi^2}\right)^{3/2} \frac{1}{|\alpha_{ij}|^{1/2}} \int_0^\infty \tau^{n+1} \varepsilon^{3/2} \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} d\varepsilon. \quad (5)$$

Параметры  $u$ ,  $v$ ,  $w$  связаны с компонентами тензора обратных эффективных масс:  $u = \alpha_{11}/\alpha_{22}$ ,  $v = \alpha_{33}/\alpha_{22}$ ,  $w = v - (\alpha_{23}/\alpha_{22})^2$ . Тензор обратных эффективных масс определен по отношению к кристаллографическим осям в виде

$$\vec{\alpha} = m_0 \vec{T}(\theta) \vec{m}^{-1} \vec{T}^{-1}(\theta), \quad (6)$$

где

$$\operatorname{tg} 2\theta = \frac{2\sqrt{v-w}}{v-1}. \quad (7)$$

$\theta$  — угол наклона главных осей эллипсоидов постоянной энергии по отношению к кристаллографическим осям второго порядка (бинарным осям). Отношения компонентов тензоров эффективных масс  $m_i/m_j$  с учетом (6), (7) могут быть представлены в удобном для расчета виде

$$\frac{m_1}{m_3} = \frac{w/u}{vs^2 + 2cs\sqrt{v-w} + c^2}, \quad (8)$$

$$\frac{m_3}{m_2} = \frac{s^2v + 2cs\sqrt{v-w} + c^2}{s^2 - 2cs\sqrt{v-w} + c^2v}, \quad (9)$$

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

## 2. Эксперимент и обсуждение результатов

2.1. Гальваномагнитные свойства. В работе проведены исследования гальваномагнитных коэффициентов (ГМК) (компонентов тензоров магнетосопротивления  $\rho_{ijkl}$  и коэффициента Холла  $\rho_{ijk}$ ) в твердых растворах  $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$  ( $0 \leq x \leq 0.4$ ,  $0.06 \leq y \leq 0.15$ ,  $0 \leq z \leq 0.15$ ) при различных концентрациях носителей заряда. Слитки твердых растворов были получены методом направленной кристаллизации и состояли из монокристаллических зерен, вытянутых вдоль оси роста. Гальваномагнитные свойства измерены на монокристаллических образцах, вырезанных из таких зерен, в магнитных полях напряженностью  $H$  до 28 кОе. Измерения гальваномагнитных коэффициентов проводились при температурах 77 и 300 К на образцах 1–4 (табл. 1).

**Таблица 1.** Электропроводность  $\sigma$ , коэффициент Зеебека  $\alpha$  при 290 и 77 К в твердых растворах  $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$  образцов 1–4

№	$x, y, z$	$T, \text{K}$	$\sigma, \Omega \text{ cm}^{-1}$	$\alpha, \mu \text{ V K}^{-1}$
1	0.08, 0.06, 0.06	290	455	280
		77	4170	137
2	0.08, 0.06, 0.06	290	1045	186
		77	5020	65
3	0.4, 0.06, 0	290	375	278
		77	2000	135
4	0.2, 0.15, 0.15	290	515	243
		77	1570	110

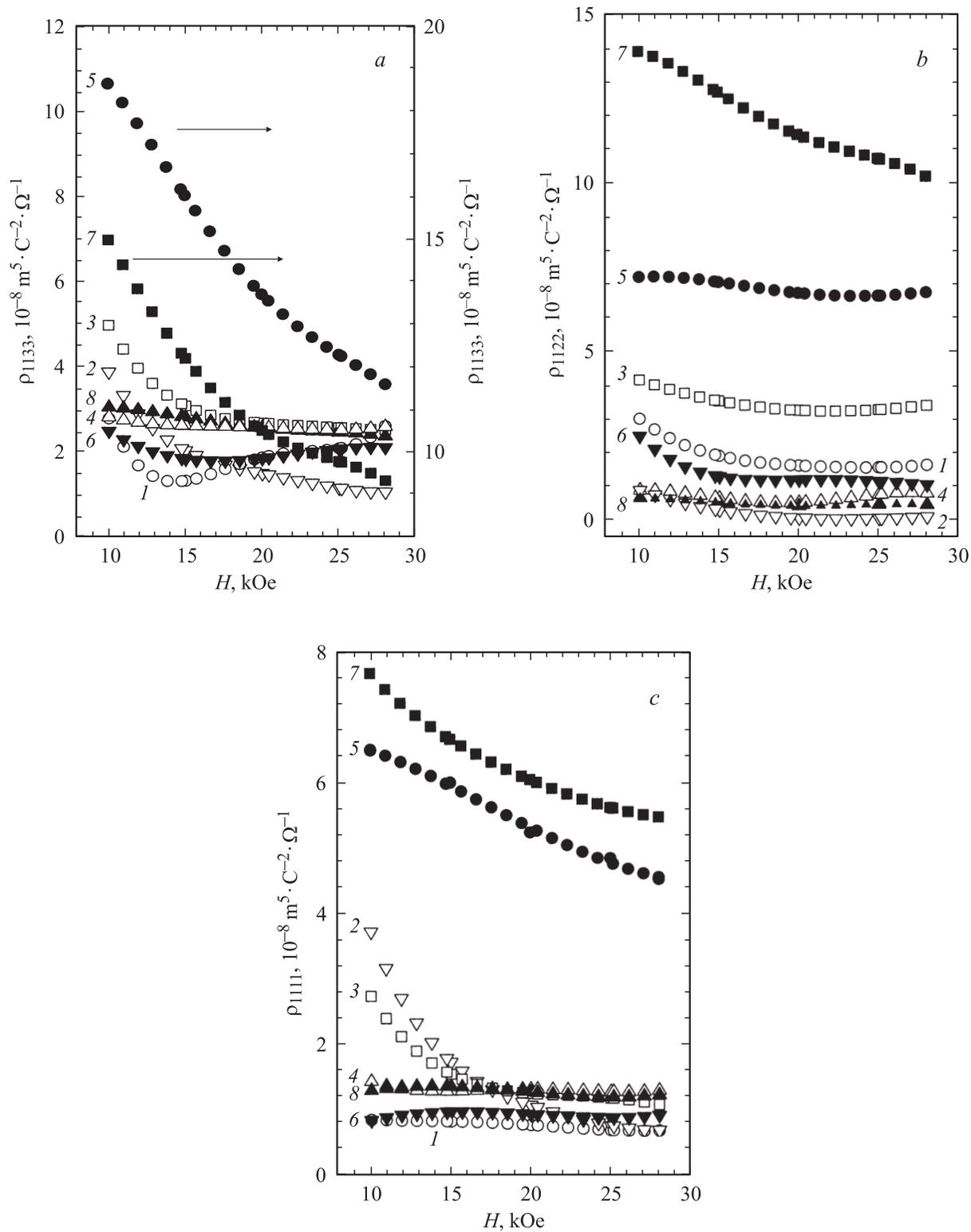
На рис. 1 и 2 представлены зависимости компонентов тензоров магнетосопротивления  $\rho_{ijkl}$  и коэффициента Холла  $\rho_{ijk}$ , измеренные при различных направлениях векторов напряженности электрического и магнитного полей, в зависимости от величины  $H$  в интервале 10–28 кОе для образцов 1–4 (табл. 1). Зависимости  $\rho_{ijkl}(H)$  ослабевают с ростом  $H$  и температуры для всех исследованных образцов 1–4 (табл. 1), большее ослабление  $\rho_{ijkl}(H)$  наблюдалось для коэффициентов  $\rho_{1122}$  и  $\rho_{1111}$  (рис. 1).

При уменьшении коэффициента термоэдс, т.е. увеличении концентрации электронов в твердом растворе (табл. 1), наблюдается снижение величин  $\rho_{ijkl}$  и ослабление зависимости  $\rho_{ijkl}(H)$  (кривые 1, 2 на рис. 1,  $b, c$ ; кривые 5, 6, 3, 4 и 7, 8 на рис. 1). Исключение составляют зависимости  $\rho_{1133}(H)$  при комнатной температуре для образцов 1 и 2 (табл. 1) одинакового состава (кривые 1, 2 на рис. 1,  $a$ ). Возможно, это связано с неоднородностями состава или несовершенством структуры образца (например, разориентацией плоскостей спайности), которые могут оказывать влияние на величину магнетосопротивления в образце 2 с большей концентрацией электронов по сравнению с образцом 1. Рост количества замещенных атомов в твердом растворе (образец 4 в табл. 1; кривые 4, 8 на рис. 1) также приводит к большему ослаблению зависимости  $\rho_{ijkl}(H)$ .

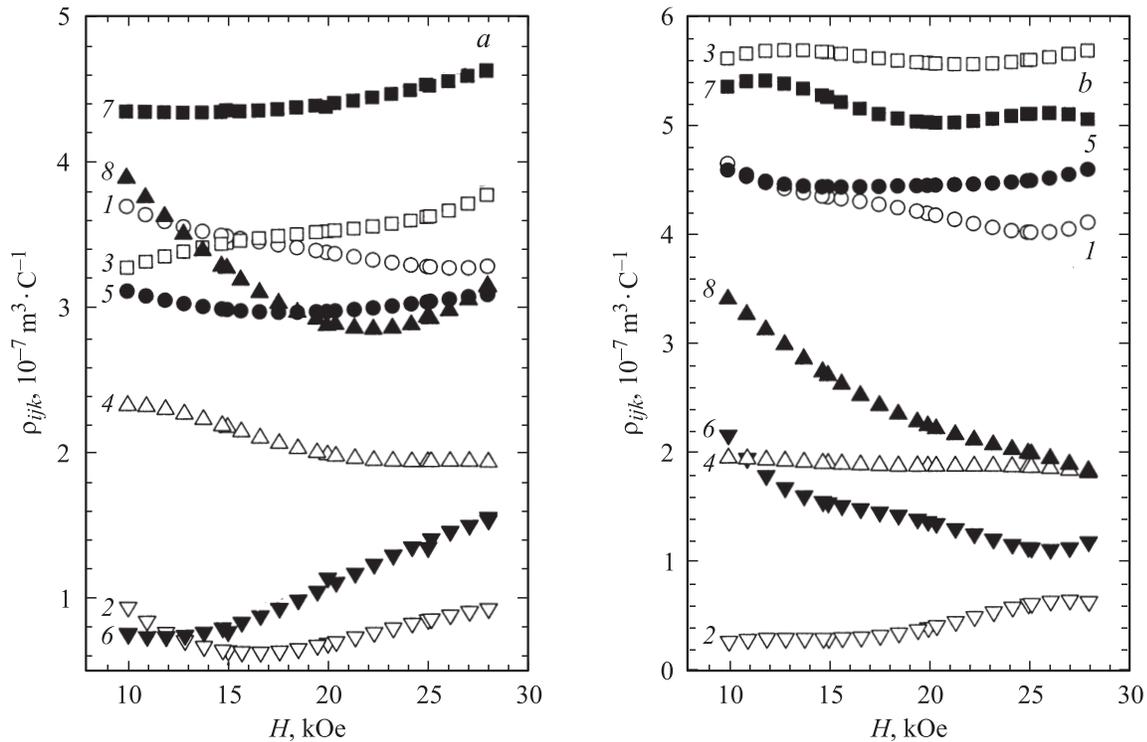
На рис. 2 представлены зависимости компонентов тензора коэффициента Холла  $\rho_{123}$  и  $\rho_{312}$  от  $H$  для образцов 1–4 при 290 и 77 К. Для коэффициентов  $\rho_{ijk}$  также наблюдаются зависимости от величины магнитного поля для всего исследованного интервала магнитных полей, как и для коэффициентов  $\rho_{ijkl}$ . На зависимости  $\rho_{ijk}$  в образцах 1–4 различного состава и концентрации электронов оказывают влияние изменения механизма рассеяния носителей заряда от магнитного поля для различной ориентации образца при измерении ГМК. Так, изменение вида зависимостей  $\rho_{ijk}$  при 77 и 290 К можно связать с влиянием анизотропии рассеяния электронов при низких температурах в твердых растворах  $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$  по аналогии с составами  $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$  [11].

В области магнитных полей  $< 10$  кОе зависимости ГМК от  $H$  в твердых растворах  $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$  более резкие и похожи на аналогичные зависимости, которые наблюдаются в сплавах  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  [12], однако в рассматриваемых материалах изменения ГМК в магнитном поле более слабые. Характер магнитопольных зависимостей ГМК в кристаллах  $\text{Bi-Sb}$  обусловлен сложной зонной структурой и участием в явлениях переноса электронов и дырок  $L$ -экстремумов, а также дырок  $T$ -экстремумов [12,13]. Такое объяснение магнитопольных зависимостей ГМК может быть применимо и для материалов на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [14].

2.2. Параметры эллипсоидов постоянной энергии. Параметры, определяющие форму эллипсоидов постоянной энергии ( $u, v, w$ ) и процессы рассеяния ( $\beta_d$ ) (табл. 2), были определены в результате решения



**Рис. 1.** Зависимости компонентов тензоров магнетосопротивления  $\rho_{1133}$  (a),  $\rho_{1122}$  (b) и  $\rho_{1111}$  (c) в твердых растворах  $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$  при 290 (1–4) и 77 К (5–8). 1, 5 и 2, 6 —  $\text{Bi}_{1.92}\text{Sb}_{0.08}\text{Te}_{2.88}\text{Se}_{0.06}\text{S}_{0.06}$ , 3, 7 —  $\text{Bi}_{1.6}\text{Sb}_{0.4}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$ , 4, 8 —  $\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.15}\text{S}_{0.15}$ . Для кривых 5 и 7 на части a масштаб справа.



**Рис. 2.** Зависимости компонентов тензора коэффициента Холла  $\rho_{123}$  (1–4) и  $\rho_{312}$  (5–8) в твердых растворах  $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$  при 290 (a) и 77 К (b). 1, 5 и 2, 6 —  $\text{Bi}_{1.92}\text{Sb}_{0.08}\text{Te}_{2.88}\text{Se}_{0.06}\text{S}_{0.06}$ , 3, 7 —  $\text{Bi}_{1.6}\text{Sb}_{0.4}\text{Te}_{2.94}\text{Se}_{0.06}$ , 4, 8 —  $\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.15}\text{S}_{0.15}$ .

системы уравнений (1)–(4) из данных по ГМК, измеренным в магнитном поле напряженностью  $H = 25$  kOe.

Расчеты проводились методом минимизации целевой функции  $\chi(u, v, w, \beta_d)$ , определяющей качество оптимизации варьируемых параметров, как и для твердых растворов  $p\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$  в [15]. Из решения системы уравнений (1)–(4) следует, что целевая функция  $\chi$  имеет единственный минимум, т. е. система уравнений (1)–(4) имеет единственное решение.

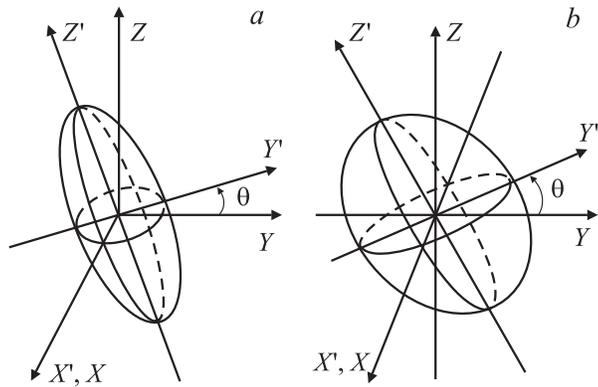
Величины параметров поверхности постоянной энергии  $u, v, w$  и  $\beta_d$ , представленные в табл. 2, указывают на изменение формы эллипсоидных поверхностей и степени вырождения в зависимости от состава, температуры и концентрации электронов в твердых растворах. Эти

параметры были использованы для расчета отношений компонентов тензора эффективных масс  $m_i/m_j$  и угла  $\theta$  в соответствии с выражениями (6)–(9).

В табл. 2 приведены отношения  $m_i/m_j$ , главные компоненты тензора эффективных масс  $m_1, m_2, m_3$  и угол  $\theta$  в образцах 1–4 при 290 и 77 К. Величины  $m_1, m_2, m_3$  были определены в соответствии с выражением, применимым для изотропного рассеяния носителей заряда:  $m = p^{2/3}(m_1, m_2, m_3)^{1/3}$ , где  $p$  — число долин,  $m$  — усредненная эффективная масса, определенная при исследовании термоэлектрических свойств в твердых растворах  $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$  [7]. Компоненты  $m_1, m_2, m_3$  определяют кривизну эллипсоидов постоянной энергии и характеризуют различное сжатие по отно-

**Таблица 2.** Параметры эллипсоидов постоянной энергии в твердых растворах  $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$  в образцах 1–4

$n\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$													
№	$T, \text{K}$	$u$	$v$	$w$	$\beta_d$	$m_1/m_3$	$m_3/m_2$	$m_1/m_2$	$\theta^0$	$m/m_0$	$m_1$	$m_3$	$m_2$
1	290	2.22	0.9	0.46	0.25	0.12	6.7	0.75	35	0.77	0.035	0.31	0.045
	77	1.95	0.86	0.3	0.44	0.1	8.8	0.8	37	0.62	0.021	0.23	0.027
2	290	3.25	1.6	1.43	0.22	0.1	4.0	0.435	44	1.55	0.12	1.07	0.27
	77	1.33	1.65	0.82	0.37	0.075	2.75	0.2	42	1.6	0.17	2.39	0.87
3	290	1.22	0.55	0.05	0.25	0.3	2.3	0.65	34.5	0.8	0.1	0.37	0.16
	77	4.0	0.5	1.5	0.77	0.18	4.8	0.85	35.5	0.7	0.05	0.28	0.06
4	290	0.27	0.93	0.2	0.23	0.1	2.2	0.25	41	0.85	0.12	1.03	0.47
	77	14.6	0.6	3.12	0.19	0.2	1.5	0.3	41	0.83	0.16	0.84	0.56



**Рис. 3.** Схематическое изображение эллипсоидов постоянной энергии в  $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$ . Образец 1 — *a*, образец 4 — *b*.

шению к главным осям ( $X', Y', Z'$ ), которое зависит от концентрации носителей заряда, состава твердого раствора и температуры.

На рис. 3 приведено схематическое изображение эллипсоидов постоянной энергии для твердых растворов  $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$  с различными составами и концентрациями электронов (образцы 1 и 4).

В работе используется система координат [10], в соответствии с которой эллипсоиды центрированы в плоскости отражения ( $ZY$ ). Кристаллографическая ось  $Z$  направлена по  $C_3$ , параллельно оси роста. Ось  $X$  направлена по бинарной, а ось  $Y$  — по биссекторной кристаллографическим осям. Ось эллипсоида  $Y'$  повернута на угол  $\theta$  по отношению к биссекторной оси  $Y$  в плоскости ( $ZY$ ). Поворот оси  $Y'$  в плоскости ( $ZY$ ) происходит вокруг бинарной оси  $X$  (рис. 3).

Для образца 1 с низкой концентрацией носителей заряда и малым количеством замещенных атомов в подрешетках теллурида висмута ( $x = 0.08, y = z = 0.06$ ) компоненты эффективных масс  $m_1$  и  $m_2$  близки по величине, т. е. эллипсоиды близки к эллипсоидам вращения вокруг оси  $X'$  (рис. 3, *a*).

С увеличением количества замещенных атомов ( $x = 0.4, y = 0.06, z = 0$ ) при низкой концентрации носителей (образец 3) компоненты тензора эффективных масс возрастают, и эллипсоиды сильнее вытянуты по оси  $Z'$ , оставаясь сжатыми по  $X'$  и  $Y'$ , причем  $m_2 > m_1$ . Полученная ориентация эллипсоидов постоянной энергии, когда эллипсоиды вытянуты по оси  $Z$ , совпадает с данными для  $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ , полученными в слабых [10] и сильных магнитных полях [16].

Рост концентрации носителей в составе при  $x = 0.08, y = z = 0.06$  (образец 2) приводит к возрастанию анизотропии поверхности постоянной энергии: эллипсоиды значительно сильнее вытянуты по оси  $Z'$  по сравнению с образцами 1 и 2. Наибольшее сжатие наблюдается по оси  $X'$ .

С ростом концентрации носителей и количества замещенных атомов ( $\text{Bi} \rightarrow \text{Sb}$ ) в твердом растворе (обра-

зец 4) различие между компонентами  $m_2$  и  $m_3$  уменьшается, вследствие чего поверхности постоянной энергии приобретают форму чечевицы (рис. 3, *b*).

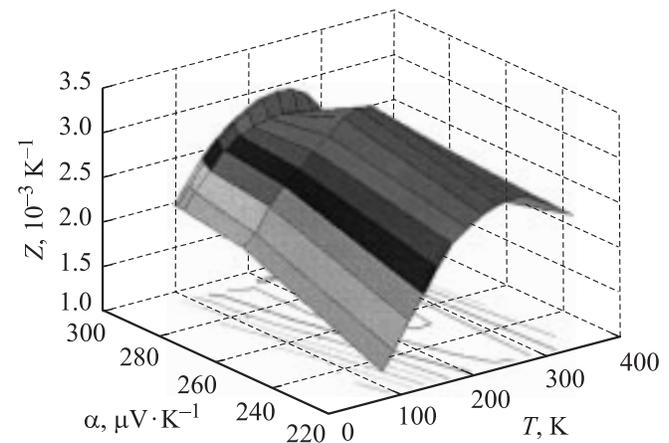
Образцам 1 и 3 (табл. 1) соответствуют высокие значения коэффициента Зеебека и низкие концентрации электронов, близкие к концентрациям, при которых происходит заполнение дополнительной зоны в зоне проводимости твердых растворов на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [7,8].

Для этих образцов характерна меньшая анизотропия поверхности постоянной энергии по сравнению с образцом 2 с более высокой концентрацией электронов, при которых дополнительная зона заполнена. Изменение угла  $\theta$  при сравнении образцов с низкими и высокими концентрациями носителей также можно связать с заполнением дополнительной зоны в зоне проводимости в твердых растворах (табл. 2).

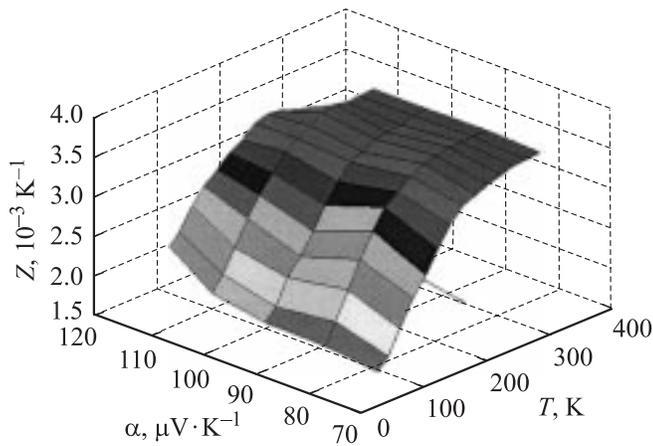
Таким образом, полученные изменения параметров эллипсоидов  $m_1, m_2, m_3$  указывают на изменение формы эллипсоидальных поверхностей постоянной энергии с ростом концентрации электронов и количества замещенных атомов ( $\text{Sb} \rightarrow \text{Bi}$  и  $\text{Se}, \text{S} \rightarrow \text{Te}$ ) в твердых растворах.

**2.3. Термоэлектрические свойства.** Кроме исследований ГМК в твердых растворах  $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$  были также проведены измерения термоэлектрических свойств  $\alpha, \sigma$  и теплопроводности  $\kappa$  на образцах с оптимальными составами и концентрациями электронов для низкотемпературной области ( $80 < T < 200$  К) и интервала температур ( $300 < T < 350$  К). В результате исследования термоэлектрических свойств были получены экспериментальные зависимости эффективности  $Z$  от температуры, состава и коэффициента Зеебека в твердых растворах  $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$ , оптимизированных для области низких температур (до 200 К) (рис. 4) и в интервале 300–350 К (рис. 5).

Характер изменения термоэлектрической эффективности  $Z$  в зависимости от температуры, concentra-



**Рис. 4.** Зависимости термоэлектрической эффективности  $Z$  от температуры, состава и коэффициента Зеебека в твердых растворах  $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$ , оптимизированных для области температур  $< 200$  К.



**Рис. 5.** Зависимости термоэлектрической эффективности  $Z$  от температуры, состава и коэффициента Зеебека в твердых растворах  $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$ , оптимизированных для интервала температур 300–350 К.

ции носителей заряда и состава твердых растворов  $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$  рассматривался в [6,7] с помощью анализа подвижности  $\mu_0$ , эффективной массы плотности состояний  $m/m_0$  и теплопроводности кристаллической решетки  $\kappa_L$ .

При низких температурах увеличение эффективности  $Z$  наблюдалось в составах с малым количеством замещенных атомов ( $x = 0.08$  и  $y = z = 0.06$ ) в образцах с низкими концентрациями носителей заряда, которым соответствуют величины коэффициента Зеебека около  $(-285) - (-290) \mu\text{V K}^{-1}$  при комнатной температуре.

Значения  $Z$  в твердых растворах  $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$  близки к величинам, полученным в составах  $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$  [11,17] в интервале температур 80–150 К, и достигают  $Z = 2 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  при 80 К для оптимальных значений  $\alpha$ . В образце с низкой концентрацией электронов, но с большим количеством замещенных атомов ( $x = 0.16$  и  $y = z = 0.06$ ) термоэлектрическая эффективность уменьшается (провал на поверхности  $(Z, \alpha, T)$ , изображенной на рис. 4). С уменьшением  $\alpha$  эффективность  $Z$  в области низких температур снижается.

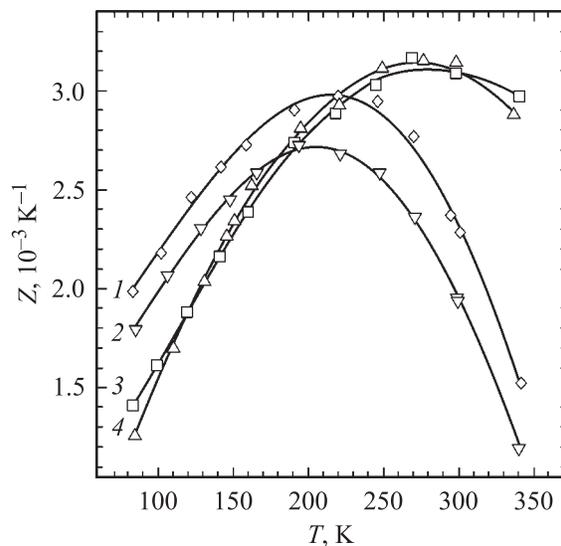
В работе [7] было показано, что такое поведение термоэлектрической эффективности в твердых растворах  $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$  при низких температурах определяется высокой подвижностью носителей ( $\mu_0$ ), что связано с низкой концентрацией электронов и малым количеством замещенных атомов в твердом растворе. К росту эффективности приводит также уменьшение решеточной теплопроводности  $\kappa_L$  и ослабление ее температурной зависимости  $\kappa_L(T)$  вследствие больших искажений кристаллической решетки  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  при введении атомов S по сравнению с замещениями  $\text{Se} \rightarrow \text{Te}$ , что связано с различием ковалентных радиусов атомов S и Se [3,5,6].

Как следует из рис. 5, оптимальными для интервала температур 300–350 К являются составы, в которых

количество замещенных атомов возрастает от  $x = 0.12$ ,  $y = z = 0.09$  до  $x = 0.16$ ,  $y = z = 0.12$ . В этих составах величины коэффициента Зеебека при комнатной температуре находятся в интервале  $230 - 190 \mu\text{V K}^{-1}$ .

На рис. 6 приведены температурные зависимости термоэлектрической эффективности  $Z$  для твердых растворов  $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$  с термоэлектрическими свойствами, близкими к свойствам образцов, на которых были проведены измерения ГМК. В образце с низкой концентрацией электронов при замещениях атомов  $\text{Sb} \rightarrow \text{Bi}$  и  $\text{Se} + \text{S} \rightarrow \text{Te}$ , когда  $x = 0.08$  и  $y = z = 0.06$ , термоэлектрическая эффективность возрастает в области низких температур 80–220 К (кривая 1 на рис. 6) по сравнению с образцом с большим количеством замещенных атомов (кривая 2 на рис. 6). Увеличение количества замещенных атомов при низких концентрациях носителей заряда в твердом растворе приводит к снижению величины  $Z$  из-за снижения подвижности, которое происходит с ростом числа рассеивающих центров, несмотря на увеличение эффективной массы [7] (кривая 2 на рис. 6).

В образцах с высокими концентрациями электронов увеличение  $Z$  при температурах вблизи и выше комнатной (до 350 К) наблюдалось в составах с замещениями атомов в больших количествах, чем в составах, оптимальных для низких температур (кривые 3 и 4 на рис. 6). При температуре 350 К в этих образцах произведение  $ZT \approx 1$ , что указывает на высокую эффективность рассматриваемых твердых растворов. На рост эффективности образцов с оптимальными свойствами для интервала температур 300–350 К оказывает влияние увеличение эффективной массы  $m/m_0$  наряду с низкой решеточной теплопроводностью  $\kappa_L$  [7].



**Рис. 6.** Температурные зависимости термоэлектрической эффективности  $Z$  в твердых растворах  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$ ,  $n, 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ : (1)  $x = 0.08$ ,  $y = z = 0.06$ ,  $\alpha = 0.4$ , (2)  $x = 0.2$ ,  $y = z = 0.06$ ,  $\alpha = 0.5$ , (3)  $x = 0.16$ ,  $y = z = 0.12$ ,  $\alpha = 2.8$ , (4)  $x = 0.12$ ,  $y = z = 0.09$ ,  $\alpha = 2.7$ .

Результаты исследований ГМК и термоэлектрической эффективности твердых растворов  $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$  позволяют оценить влияние изменений параметров эллипсоидов постоянной энергии на величину  $Z$ . Увеличение эффективности  $Z$  в области низких температур (до 200 К) наблюдается в составах с малым замещением атомов ( $x = 0.08$  и  $y = z = 0.06$ ) при низких концентрациях носителей (кривая 1 на рис. 6). В образце такого же состава (табл. 2, № 1) обнаружена более слабая анизотропия поверхности постоянной энергии по сравнению с другими исследованными образцами и эллипсоиды постоянной энергии близки к эллипсоидам вращения вокруг оси  $Z'$ .

В интервале температур 300–350 К эффективность  $Z$  возрастает при оптимальных концентрациях электронов с увеличением количества замещенных атомов в твердых растворах ( $x = 0.16$ ,  $y = z = 0.12$  и  $x = 0.12$ ,  $y = z = 0.09$ ) (кривые 3 и 4 на рис. 6) по сравнению с составами, эффективными при низких температурах (кривые 1 и 2 на рис. 6).

Рост  $Z$  с увеличением числа замещенных атомов и концентрации электронов в твердых растворах сопровождается вытягиванием эллипсоидов постоянной энергии по оси  $Z$  и характеризуется изменением формы поверхности постоянной энергии.

Таким образом, в результате исследований гальваномагнитных и термоэлектрических свойств показано, что изменение анизотропии поверхности постоянной энергии оказывает влияние на термоэлектрическую эффективность в твердых растворах  $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$  в зависимости от концентрации носителей заряда, состава и температуры. Установленная зависимость между величиной термоэлектрической эффективности  $Z$  и анизотропией поверхности постоянной энергии в твердых растворах определяется изменением формы и ориентации главных компонентов тензора эффективных масс  $m_1$ ,  $m_2$ ,  $m_3$  и угла поворота  $\theta$ .

## Список литературы

- [1] Н.Х. Абрикосов, Л.Д. Иванова, Т.Е. Свечникова, Г.А. Иванов, А.С. Парахин, В.К. Вороб. Изв. АН СССР. Неорганические материалы **25**, 5, 745 (1989).
- [2] В.А. Семенюк, Л.Д. Иванова, Т.Е. Свечникова. Изв. АН СССР. Неорганические материалы **31**, 1, 32 (1995).
- [3] В.А. Кутасов, Л.Н. Лукьянова. ФТТ **38**, 8, 2366 (1996).
- [4] Г.Т. Алексеева, М.В. Ведерников, П.П. Константинов, В.А. Кутасов. ФТП **30**, 5, 918 (1996).
- [5] M.H. Ettenberg, W.A. Jesser, F.D. Rosi. Proc. XV Int. Conf. on Thermoelectrics. Pasadena, CA, USA (1996). P. 52.
- [6] L.N. Luk'yanova, V.A. Kutasov, P.P. Konstantinov. Proc. of the XIX Int. Conf. on Thermoelectrics. Cardiff, UC (2000). P. 391.
- [7] Л.Н. Лукьянова, В.А. Кутасов, П.П. Константинов. Сб. докл. IX Межгосударственного семинара „Термоэлектрики и их применения“. Санкт-Петербург 68 (2004).
- [8] H. Köhler, W. Haigis, A. Middendorf. Phys. Stat. Sol. (b) **78**, 2, 637 (1976).
- [9] J.R. Drabble, R.D. Groves, R. Wolfe. Proc. Phys. Soc. **71**, 3, 430 (1958).
- [10] L.P. Caywood, G.R. Miller. Phys. Rev. **2**, 8, 3210 (1970).
- [11] В.А. Кутасов, Л.Н. Лукьянова, П.П. Константинов. ФТТ **41**, 2, 187 (1999).
- [12] В.М. Грабов, В.А. Куликов, А.С. Парахин, В.И. Бочегов, Т.В. Дензанова. Сб. докл. VIII Межгосударственного семинара „Термоэлектрики и их применения“. Санкт-Петербург, 110 (2002).
- [13] Г.А. Иванов, В.М. Грабов. ФТП **29**, 5, 1040 (1995).
- [14] Е.В. Олешко, В.Н. Корольшин. ФТТ **27**, 9, 2856 (1985).
- [15] Л.Н. Лукьянова, В.А. Кутасов, В.В. Попов, П.П. Константинов. ФТТ **46**, 8, 1366 (2004).
- [16] R.B. Mallinson, J.A. Rayne, R.W. Ure. Phys. Lett. **24a**, 713 (1967).
- [17] В.А. Кутасов, Л.Н. Лукьянова, П.П. Константинов. ФТТ **42**, 11, 1985 (2000).