

Термоэлектрические свойства многокомпонентных твердых растворов на основе халькогенидов висмута и сурьмы n -типа в области примесной и смешанной проводимости

© В.А. Кутасов, Л.Н. Лукьянова

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

E-mail: v.kutasov@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 17 апреля 2006 г.)

Исследуются термоэлектрические свойства твердых растворов $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$ в интервале температур 300–450 К. Показано, что с увеличением количества атомов, участвующих в замещениях в обеих подрешетках при образовании твердого раствора, максимум температурной зависимости термоэда и минимум температурной зависимости теплопроводности сдвигаются в область более высоких температур, что обусловлено увеличением ширины запрещенной зоны.

С ростом концентрации носителей в образцах твердого раствора одного состава наблюдается смещение начала смешанной проводимости в область более высоких температур, в результате чего происходит дополнительное уменьшение теплопроводности при фиксированной температуре.

Наблюдавшиеся температурные зависимости термоэлектрических свойств в твердых растворах $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$ приводят к сдвигу максимума термоэлектрической эффективности в область более высоких температур при увеличении количества атомов, участвующих в замещении.

Работа частично поддержана проектом РФФИ № 04-02-17612а.

PACS: 72.20.Pa, 72.80.Jc

1. Введение

Твердые растворы халькогенидов висмута и сурьмы являются термоэлектрическими материалами, которые могут использоваться в температурном интервале от 77 до 620 К. Эти материалы применяются как в охлаждающих и стабилизирующих температуру устройствах, так и в термоэлектродвигателях. Такой широкий круг применений этих материалов определяется возможностью управления термоэлектрическими свойствами как за счет изменения состава твердого раствора, так и концентрации носителей заряда. Наибольший интерес в этом направлении представляют материалы n -типа на основе теллурида висмута, в которых в качестве второй компоненты используются как изоморфные (Sb_2Te_3 , Bi_2Se_3), так и неизоморфные (Bi_2S_3 , Sb_2S_3 , Sb_2Se_3) соединения. Границы растворимости этих соединений в Bi_2Te_3 существенно отличаются — от 10 mol.% Bi_2S_3 и Sb_2S_3 до 100 mol.% Bi_2Se_3 и Sb_2Te_3 [1]. Исследования областей растворимости со стороны Bi_2Te_3 в сложных (многокомпонентных) твердых растворах замещения показали [2], что в материалах, общая формула которых может быть представлена в виде $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$, при замещении атомов Te атомами Se и S (при $y = z$) растворимость серы возрастает более чем на 50% по сравнению с этой величиной в $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-z}\text{S}_z$. Это обстоятельство позволило существенно расширить область исследуемых составов, чему способствовала также возможность изменять отношение y/z в твердых растворах. Поскольку масса атома серы (а также его ковалентный радиус) значительно отличаются от этих величин для атома

теллура, в твердых растворах при замещениях $\text{S} \rightarrow \text{Te}$ наряду с очевидными изменениями параметров решетки a и c наблюдались изменения таких параметров, как подвижность и эффективная масса носителей заряда, а также теплопроводность кристаллической решетки [3]. Эти изменения были более резкими при малых значениях z , зависимость термоэлектрической эффективности Z от состава твердого раствора при 300 К имела максимум, величина которого не отличалась от максимума Z в хорошо известной системе $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ [1]. Однако максимум Z в $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-z}\text{S}_z$ находился при $z = 0.06-0.09$, в то время как максимум Z в $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ располагался при значительно большей концентрации атомов Se — при $y = 0.3$. Изменения параметров, определяющих величину Z , при замещениях атомов Se, $\text{S} \rightarrow \text{Te}$ при 300 К приводят к максимуму $Z = (3.0-3.1) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ при $y + z = 0.24$. Дальнейшее увеличение числа атомов, участвующих в замещении при образовании твердого раствора $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$, обуславливает уменьшение параметра мощности $\alpha^2\sigma$ (α — коэффициент термоэда, σ — электропроводность) и увеличение теплопроводности кристаллической решетки κ_L до $x + y > 0.45$. Увеличение κ_L обусловлено упорядочением в пяти-слойном пакете $\text{Te}^{(1)}-\text{Bi}-\text{Te}^{(2)}-\text{Bi}-\text{Te}^{(1)}$, возникающем при замещении всех атомов $\text{Te}^{(2)}$ атомами S и Se [3]. Это упорядочение в системе твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ приводило к увеличению ширины запрещенной зоны E_g при изменении концентрации Se в интервале $0 < y < 1$ [1]. Расчет величины E_g в системе твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$ на основании измеренных температурных зависимостей электропро-

водности, коэффициента термоэдс и теплопроводности в области примесной и смешанной проводимости показал [4], что для $y = z = 0.3$ при 300 К значение $E_g = 0.2$ эВ, а величина температурного коэффициента $dE_g/dT = -0.8 \cdot 10^{-4}$ эВ/К. С учетом высоких значений Z и величины E_g при 300 К в работе [5] исследовались температурные зависимости параметров, определяющих термоэлектрическую эффективность в интервале температур 300–450 К. Этот интервал представляет интерес для термогенераторов, использующих естественные и технические источники низкопотенциального тепла. Результаты измерений температурных зависимостей электропроводности, теплопроводности и коэффициента термоэдс при этих температурах показали, что с ростом концентрации атомов Se и S в твердом растворе (изменялись образцы при $y = z = 0.15, 0.30$) значения максимума эффективности смещаются в область более высоких температур, а его величина уменьшается. При постоянном значении $y = z$ можно также изменять величину и положение максимума Z с помощью изменения концентрации легирующих примесей. Полученные в [5] значения эффективности указывали на перспективность исследований этих материалов для термогенераторов, использующих низкопотенциальное тепло. Дальнейшее усложнение состава твердых растворов на основе халькогенидов висмута и сурьмы возможно при замещении атомов также и в катионной подрешетке теллурида висмута (Sb – Bi). Учитывая результаты исследований твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$, атомы Sb вводят в соотношениях, соответствующих соединениям Sb_2Se_3 и Sb_2S_3 . Растворимость этих соединений при образовании твердых растворов $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$ позволяет исследовать составы в области $y + z = 0.9$, $x = 0.6$, где ширина запрещенной зоны может возрасти по сравнению с E_g в теллуриде висмута. Результаты исследований термоэлектрических свойств твердых растворов $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$, полученные при 300 К [3], показали, что зависимости $\alpha(\sigma)$ подобны наблюдавшимся в твердых растворах $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$, в которых замещение атомов осуществляется только в анионной подрешетке. Поведение зависимости теплопроводности кристаллической решетки от состава в $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$ имеет интересную особенность. Эта особенность заключается в отсутствии минимума κ_L , аналогичного такому минимуму в системе $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$ и связанного, как отмечалось выше, с наличием упорядочения в точке $y + z = 1$. В системе твердых растворов $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$ атомы Sb замещают атомы Bi в двух эквивалентных слоях квинтета, поэтому упорядочение квинтета в целом не происходит. Это обстоятельство приводит к уменьшению величины κ_L с ростом концентрации атомов Sb в твердом растворе по сравнению с образцами $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$. Такое уменьшение в образцах при $y = z = 0.3$, рассчитанное при одинаковых значениях концентрации носителей, составляет 15%, а при $y = z = 0.45$ дости-

гает 45%. Результаты представленных выше измерений термоэлектрических свойств стали основанием для дальнейших исследований системы твердых растворов $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$. В настоящей работе рассматриваются термоэлектрические свойства этой системы в интервале температур 300–450 К и анализируются ее перспективы в качестве возможного материала n -типа для утилизации низкопотенциального тепла с помощью термоэлектрогенераторов.

2. Методика эксперимента

Для исследования термоэлектрических свойств были приготовлены составы твердого раствора $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$ при $0 < y + z < 0.9$, $0 < x < 0.6$. В качестве исходных материалов использовались висмут, сурьма и теллур с чистотой 99.999%, а также селен и сера марки ВЧ. Легирование материалов осуществлялось с помощью хлористого кадмия, эффективный коэффициент распределения которого был близок к единице. Для получения образцов использовался один из методов направленной кристаллизации — вертикальное зонное выравнивание. Скорость кристаллизации и градиент температуры на фронте кристаллизации обеспечивали условия, при которых концентрационного переохлаждения не возникало. Этот метод позволял получать образцы, состоящие из нескольких монокристаллических блоков, плоскости спайности которых совпадали с направлением роста кристалла. Полученные в результате кристаллизации слитки длиной 110–130 и диаметром 7–9 мм разрезались с помощью электроискровой резки на образцы длиной 10–15 мм. Измерения электропроводности, теплопроводности и коэффициента термоэдс осуществлялись вдоль плоскостей спайности, по которым были направлены электрический ток и тепловой поток. Все измерения указанных параметров проводились на постоянном токе.

3. Результаты эксперимента и их обсуждение

Зависимости коэффициента мощности $\alpha^2\sigma$ от величины термоэдс α для различных составов системы $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$ приведены на рис. 1, из которого видно, что с увеличением количества атомов, участвующих в замещении при образовании твердого раствора, этот параметр уменьшается. Полученные зависимости обычно используются для расчета величины $(m/m_0)^{3/2}\mu_0$ (m и μ_0 — эффективная масса и подвижность носителей заряда с учетом вырождения, m_0 — масса свободного электрона), которая вместе с величиной теплопроводности кристаллической решетки κ_L используется при анализе зависимости термоэлектрической эффективности Z от величин, определяемых рассеянием носителей заряда и фононов, а также особенностями зонной структуры материалов: $Z \sim (m/m_0)^{3/2}\mu_0\kappa_L^{-1}$. При расчете величин,

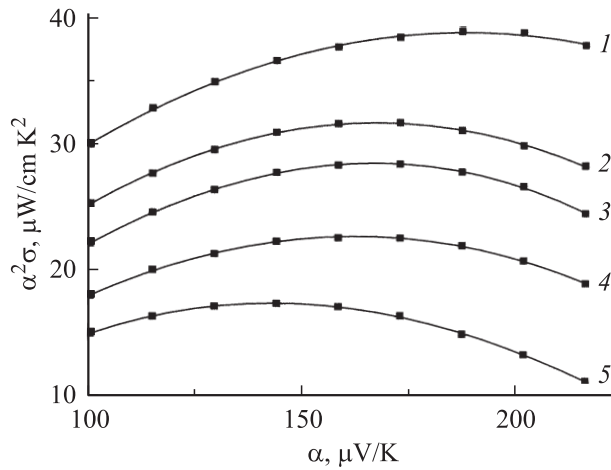


Рис. 1. Зависимость коэффициента мощности от коэффициента термоэдс в $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$ при 300 К. 1 — $x = 0.12$, $y = z = 0.09$, 2 — $x = 0.2$, $y = z = 0.15$, 3 — $x = 0.3$, $y = z = 0.225$, 4 — $x = 0.4$, $y = z = 0.3$, 5 — $x = 0.6$, $y = z = 0.45$.

входящих в это выражение, из α , σ и значений полной теплопроводности κ ($\kappa = \kappa_L + \kappa_e$, где κ_e — электронная теплопроводность, значение которой определялось по закону Видемана–Франца и составляло 10–15% от величины κ_L в области примесной проводимости) предполагалось, что основным механизмом рассеяния является рассеяние носителей на акустических колебаниях кристаллической решетки [1]. В этом случае значение параметра рассеяния $r = -0.5$ (r — показатель степени в зависимости времени релаксации от энергии: $\tau = \tau_0 e^r$). Величина $(m/m_0)^{3/2} \mu_0$ может быть рассчитана с помощью выражений для концентрации носителей n и коэффициента термоэдс α в случае произвольного вырождения

$$n = \frac{4(2\pi m k_0 T)^{3/2}}{\sqrt{\pi} h^3} F_{1/2}(\eta, r), \quad (1)$$

$$\alpha = \frac{k_0}{e} \left[\frac{(2r+5)}{(2r+3)} \right] \frac{F_{r+3/2}(\eta)}{F_{r+1/2}(\eta)} \quad (2)$$

и соотношения $\sigma = en\mu$, где μ — приведенный химический потенциал, $F_r(\eta)$ — функция Ферми

$$F_r(\eta) = \int_0^\infty x^r [\exp(x - \eta) + 1]^{-1} dx. \quad (3)$$

Представленные на рис. 2 зависимости $(m/m_0)^{3/2} \mu_0$ от α показывают, что с ростом количества атомов, участвующих в замещении, величина $(m/m_0)^{3/2} \mu_0$ уменьшается. В области малых значений x, y, z это уменьшение можно связать с зависимостью $(m/m_0)^{3/2} \mu_0 \sim m^{-1}$, наблюдавшейся в $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ до значений $y = 0.3$ [6]. При дальнейшем увеличении y эффективная масса изменяется незначительно, поэтому необходимо учитывать

влияние рассеяния носителей атомами Se, которое приводит к снижению подвижности. Аналогичный характер влияния атомов может наблюдаться и в более сложных твердых растворах при замещении в обеих подрешетках теллурида висмута. Из рис. 2 видно, что при $x = 0.6$, $y + z = 0.9$ значение $(m/m_0)^{3/2} \mu_0$ уменьшается более чем в 2 раза по сравнению с этой величиной при $x = 0.12$, $y + z = 0.18$.

На рис. 3 приведены зависимости теплопроводности кристаллической решетки от коэффициента термоэдс при 300 К для различных составов твердых растворов

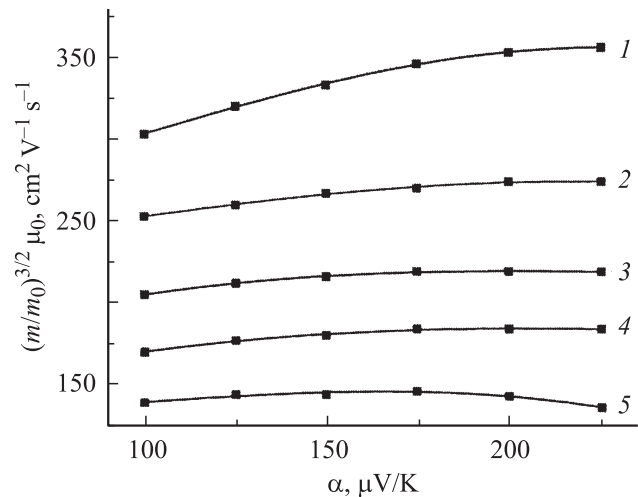


Рис. 2. Зависимость величины $(m/m_0)^{3/2} \mu_0$ от коэффициента термоэдс в $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$ при 300 К. 1–5 — то же, что на рис. 1.

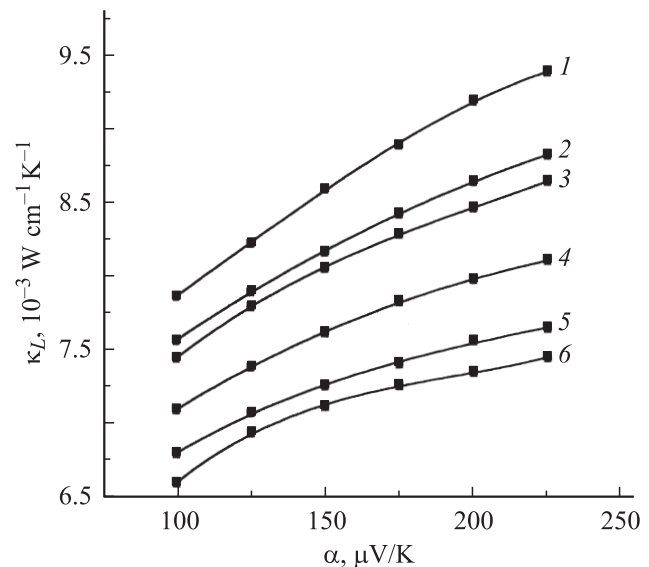


Рис. 3. Зависимость теплопроводности кристаллической решетки от коэффициента термоэдс в $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$ при 300 К. 1 — $x = 0.12$, $y = z = 0.09$, 2 — $x = 0.2$, $y = z = 0.15$, 3 — $x = 0.3$, $y = 0.3$, $z = 0.15$, 4 — $x = 0.3$, $y = z = 0.225$, 5 — $x = 0.4$, $y = z = 0.3$, 6 — $x = 0.6$, $y = z = 0.45$.

$\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$. Значения κ_L образцов всех исследованных составов при уменьшении термоэдс (т.е. при увеличении концентрации носителей заряда) уменьшаются, что обусловлено рассеянием фононов на заряженных примесях. Величина κ_L при равных значениях термоэдс уменьшается с ростом x, y, z , но при $x > 0.4$, $y + z > 0.6$ это уменьшение прекращается, что вызвано поглощением всех коротковолновых фононов в результате их рассеяния на атомах Sb, Se, S. Сравнение величин κ_L в составах с $y/z = 1$ и 2 показало, что большее количество атомов серы по сравнению с количеством атомов селена в составах при $y/z = 1$ обуславливает меньшую величину κ_L во всей исследованной концентрации носителей (кривые 3, 4 на рис. 3). Аналогичный характер зависимостей κ_L при таких отношениях y/z наблюдается и в области малых концентраций атомов Se и S, где возможно аддитивное действие примесей, когда вносимые ими тепловые сопротивления определяются только параметрами атомов, участвующих в замещении при образовании твердого раствора (отсутствует пересечение искаженных этими атомами областей кристалла) [1].

На рис. 4 представлены зависимости термоэлектрической эффективности Z от коэффициента термоэдс α для различных составов (при $y = z$) твердого раствора $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$ при 300 К. Из рис. 4 видно, что при постоянном значении α величины Z уменьшаются с ростом содержания атомов, участвующих в замещении (до $x = 0.6$, $y + z = 0.9$). Это обстоятельство ограничивает область составов, которые могут представлять интерес в рассматриваемом интервале температур.

Температурные зависимости электропроводности, коэффициента термоэдс и теплопроводности измерялись в интервале 300–450 К на составах, в которых значения термоэлектрической эффективности отличались от максимальных при 300 К не более чем на 30%. Это обстоятельство было обусловлено достаточно узким рабочим

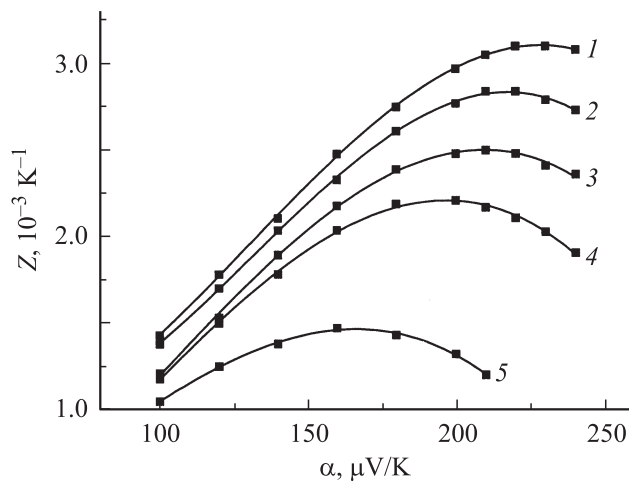


Рис. 4. Зависимость термоэлектрической эффективности от коэффициента термоэдс в $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$ при 300 К. 1–5 — то же, что на рис. 1.

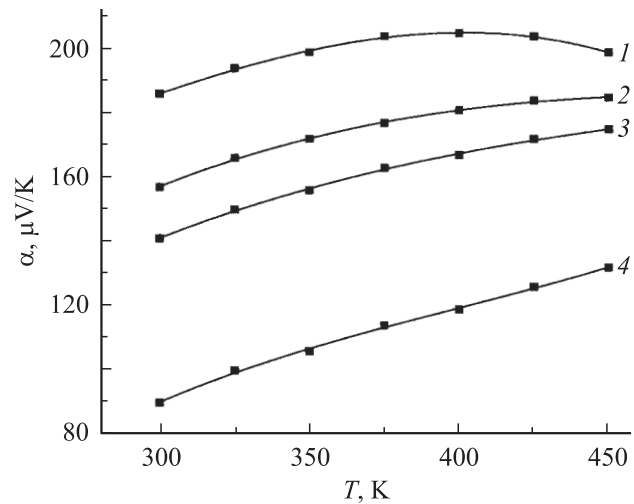


Рис. 5. Температурная зависимость коэффициента термоэдс в $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$. 1 — $x = 0.12$, $y = z = 0.09$, 2 — $x = 0.2$, $y = z = 0.15$, 3 — $x = 0.3$, $y = 0.3$, $z = 0.15$, 4 — $x = 0.4$, $y = z = 0.3$.

интервалом температур, в котором можно использовать материалы для утилизации тепла низкопотенциальных источников. Содержание атомов, участвующих в образовании твердых растворов, в образцах таких материалов не превышало $x = 0.4$, $y + z = 0.6$.

Величина термоэдс в твердых растворах халькогенидов висмута и сурьмы с ростом температуры возрастает в области примесной проводимости, достигает максимума при разных температурах, зависящих от состава раствора и концентрации носителей, и затем с наступлением смешанной проводимости уменьшается. Сравнение температурных зависимостей термоэдс образцов разных составов (рис. 5) при близких концентрациях носителей показывает, что температура максимума возрастает с увеличением количества атомов, участвующих в замещении при образовании твердого раствора (кривые 1, 3). Аналогичное смещение максимума α наблюдается в образцах одного состава с увеличением концентрации носителей заряда (кривые 1, 2).

На рис. 6 приведены температурные зависимости электропроводности, из которых видно, что с ростом температуры величины σ уменьшаются. Поскольку в области примесной проводимости концентрация носителей заряда в исследуемых материалах от температуры практически не зависит, температурная зависимость электропроводности определяется температурной зависимостью подвижности, которая с ростом температуры уменьшается из-за увеличивающегося рассеяния носителей на тепловых колебаниях решетки. Наклон кривых $\ln \sigma_0(\ln T)$ (σ_0 — значение электропроводности, рассчитанное с учетом вырождения при $r = -0.5$) уменьшается с увеличением количества атомов, участвующих в замещении при образовании твердого раствора. Указанное уменьшение наклонов кривых обусловлено

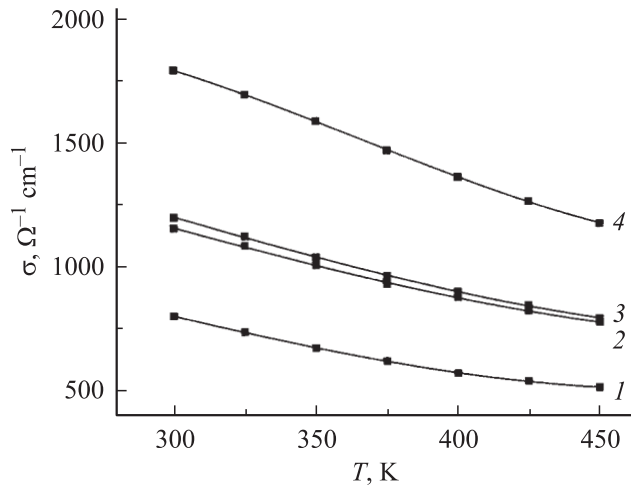


Рис. 6. Температурная зависимость электропроводности в $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$. 1–4 — то же, что на рис. 5.

тем, что атомы Sb, Se, S, действующие как нейтральные примеси, обуславливают дополнительное рассеяние носителей заряда. Подобный характер зависимости $\sigma(T)$ наблюдался и в других твердых растворах на основе халькогенидов висмута и сурьмы [1]. Смешанная проводимость на зависимостях $\sigma(T)$ проявляется в ослаблении изменения электропроводности с ростом температуры, которое обусловлено появлением неосновных носителей (кривая 1, на рис. 6).

Температурные зависимости полной теплопроводности κ образцов $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$ приведены на рис. 7, из которого видно, что характер изменения κ в указанном интервале температур существенно отличается от зависимости в примесной области, где κ уменьшается с ростом температуры. Это уменьшение κ обусловлено в основном увеличением рассеяния фононов на тепловых колебаниях решетке. Электронная теплопроводность κ_e составляет в этих материалах $\sim 15\text{--}20\%$ от величины теплопроводности кристаллической решетки и слабо зависит от температуры ($\kappa_e = L\sigma T$, $\sigma \sim T^{-s}$, где $s = 1.1\text{--}1.3$ в рассматриваемых твердых растворах). Представленные на рис. 7 кривые 1–3 имеют минимум, появление которого обусловлено биполярной диффузией носителей заряда и связанной с нею биполярной теплопроводностью κ_{np} . С увеличением содержания в Bi_2Te_3 компонентов твердого раствора (Sb_2Se_3 и Sb_2S_3) минимум κ смещается в область более высоких температур (кривые 1, 3), аналогичное смещение наблюдается и при увеличении концентрации носителей заряда в образцах одного состава твердого раствора (кривые 3, 4). Наряду с увеличением ширины запрещенной зоны на величину κ_{np} оказывает влияние и отношение подвижностей основных и неосновных носителей, которое может изменяться с температурой.

Таким образом, сопоставляя характер температурных зависимостей электропроводности, теплопроводности и коэффициента термоэдс в области смешанной про-

водимости в твердых растворах $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$, можно сделать вывод о том, что появление неосновных носителей приводит к уменьшению термоэдс и к росту полной теплопроводности, при этом существенного увеличения электропроводности не наблюдается.

Температурные зависимости термоэлектрической эффективности, приведенные на рис. 8, имеют максимум, который смещается в область высоких температур с увеличением содержания атомов, участвующих в замещении при образовании твердого раствора. Аналогичное смещение максимума Z происходит в твердом растворе одного состава при увеличении концентрации носителей заряда (кривые 1, 2). Следует отметить, что величина максимума с увеличением x, y, z уменьшается, поэтому при оптимизации материала для заданного температурного интервала необходимо использовать не только вариации состава твердого раствора, но и изменения концентрации носителей.

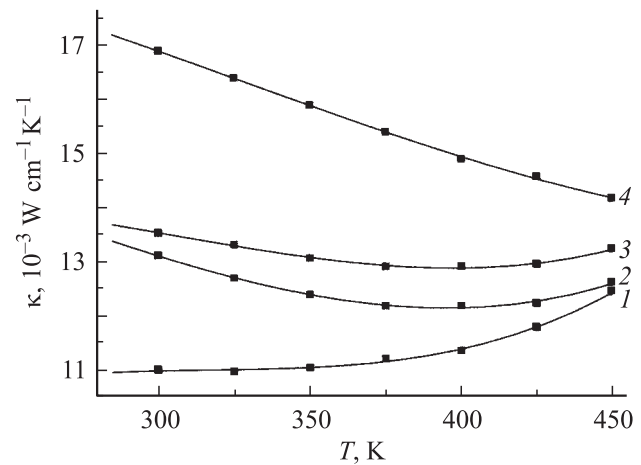


Рис. 7. Температурная зависимость теплопроводности в $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$. 1–4 — то же, что на рис. 5.

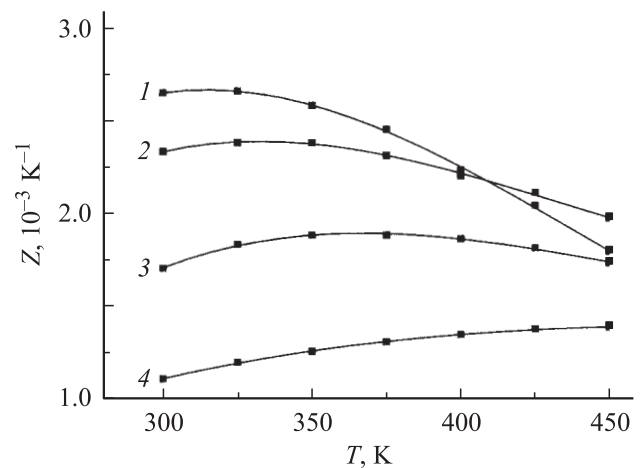


Рис. 8. Температурная зависимость термоэлектрической эффективности в $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$. 1–4 — то же, что на рис. 5.

4. Заключение

Сопоставляя температурные зависимости параметров, определяющих термоэлектрическую эффективность в многокомпонентных твердых растворах $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$, представленные в настоящей работе, и в $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$ по данным [5], необходимо отметить, что в интервале температур 300–450 К эти зависимости по характеру изменений существенно не отличаются. По-видимому, определяющим фактором является замещение атомов в анионной подрешетке, в которой совместное влияние атомов Se и S приводит к резкому уменьшению теплопроводности кристаллической решетки в области малых y и z . В то же время дополнительное уменьшение κ_L , обусловленное введением атомов Sb в катионную подрешетку, существует в области примесной проводимости $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$ во всем исследованном интервале составов. Следует отметить, что значения κ_L в области примесной проводимости в твердых растворах обеих систем твердых растворов при $y = 2z$ оказываются выше, чем значения κ_L при $y = z$. Данное обстоятельство свидетельствует в пользу того, что дополнительное введение Sb в $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$ не оказывает существенного влияния на относительный вклад атомов Se и S в тепловое сопротивление материалов при одинаковых концентрациях носителей заряда. Наблюдающееся в $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$ уменьшение электропроводности с повышением температуры происходит медленнее, чем в $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$, что связано с рассеянием носителей заряда, возникающим также и при замещении атомов в катионной подрешетке. Смещение минимума полной теплопроводности и максимума термоэдс в область более высоких температур при увеличении количества атомов, участвующих в образовании твердого раствора, наблюдается в обеих системах, что указывает на увеличение ширины запрещенной зоны. Средние значения термоэлектрической эффективности в интервале температур 300–450 К в этих системах при $y = z$ оказываются близкими и могут представлять интерес в качестве материалов для термоэлектрических преобразователей, использующих низкопотенциальное тепло.

Список литературы

- [1] Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 . Наука, М. (1972). 320 с.
- [2] Н.Х. Абрикосов, М.Л. Бегларян. Изв. АН СССР. Неорганические материалы **9**, 1529 (1973).
- [3] В.А. Кутасов, Л.Н. Лукьянова. ФТГ **38**, 2366 (1996).
- [4] Ч.Д. Бекдурдыев, Б.М. Гольцман, В.А. Кутасов, А.В. Петров. ФТГ **16**, 2121 (1974).
- [5] В.А. Кутасов, Л.Н. Лукьянова. Докл. IX Межгосударственного семинара „Термоэлектрики и их применения“. СПб (2004). С. 63.
- [6] Б.М. Гольцман, Г.Н. Иконникова, В.А. Кутасов, Ю.И. Равич. ФТГ **27**, 334 (1985).