

УДК 537.324

© 1990

## ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x-y}\text{Se}_x\text{S}_y$ С УЧЕТОМ ЭФФЕКТИВНОГО ПАРАМЕТРА РАССЕЯНИЯ

*Г. Н. Иконникова, В. А. Кутасов, Л. Н. Лукьянова*

Проведен анализ экспериментальных температурных зависимостей коэффициента термоэдс  $\alpha$ , электропроводности  $\sigma$  и теплопроводности  $\kappa$  в твердых растворах  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x-y}\text{Se}_x\text{S}_y$  ( $x=0.12, y=0$ ;  $x=0.3, y=0$ ;  $x=0, y=0.12$ ;  $x=0.09, y=0.045$ ) с учетом эффективного параметра рассеяния  $r_s$  в области температур 77—300 К. Для  $r_s$  определены произведения  $(m/m_0)^{3/2} \mu_0$ , эффективная масса  $m/m_0$ , подвижность  $\mu_0$  и электропроводность  $\sigma_0$  с учетом вырождения, теплопроводность кристаллической решетки  $\kappa_p$ . Полученные изменения угловых коэффициентов температурных зависимостей величин  $d \ln \alpha / d \ln T$ ,  $d \ln \sigma_0 / d \ln T$ ,  $d \ln (m/m_0)^{3/2} \mu_0 / d \ln T$ ,  $d \ln \kappa_p / d \ln T$  могут быть связаны с изменением вклада электрон-фононного взаимодействия в различных температурных интервалах.

Термоэлектрические материалы на основе халькогенидов висмута и сурьмы представляют значительный интерес для использования в преобразователях энергии различного назначения, что приводит к необходимости их дальнейшего исследования.

При анализе термоэлектрических свойств обычно используется величина, непосредственно определяющая термоэлектрическую эффективность материала  $z$

$$z \sim (m/m_0)^{3/2} \mu_0 / \kappa_p, \quad (1)$$

$m/m_0$  — эффективная масса,  $\mu_0$  — подвижность носителей заряда с учетом вырождения,  $\kappa_p$  — теплопроводность кристаллической решетки. Произведение  $(m/m_0)^{3/2} \mu_0$  можно определить из данных, полученных при измерении коэффициента термоэдс  $\alpha$  и электропроводности  $\sigma$ . При этом основным механизмом рассеяния обычно считается рассеяние на акустических колебаниях кристаллической решетки [1], для которого параметр рассеяния  $r = -0.5$  ( $r$  — показатель степени в энергетической зависимости времени релаксации  $\tau \sim \varepsilon^r$ ). Другие механизмы рассеяния (рассеяние на атомах вторых компонентов твердого раствора, т. е. на нейтральных примесях, и рассеяние на сердцевине ионизированных примесях) не приводят к значительным изменениям величины  $r$  вследствие большой диэлектрической проницаемости материала.

Однако из проведенных нами исследований [2, 3] коэффициента термоэдс и гальваномагнитных эффектов, измеренных в слабом магнитном поле, следовало, что экспериментальным температурным зависимостям  $\alpha$  соответствует величина  $r$ , отличающаяся от  $-0.5$ , что привело к необходимости определения величины параметра рассеяния, названного эффективным  $r_s$ . Полученные значения  $r_s$  изменялись от  $-0.38$  до  $-0.8$  в зависимости от состава твердого раствора, температуры и концентрации носителей заряда, что не противоречит утверждениям, согласно которым для сложных механизмов рассеяния величина параметра  $r$  не отличается значительно от  $r = -0.5$ .

Таким образом, исходя из имеющихся данных для  $r$ , проводился анализ температурных зависимостей термоэлектрических характеристик: коэффициента термоэдс  $\alpha$ , электропроводности  $\sigma$  и теплопроводности  $\kappa$ . Эти зависимости рассматривались для твердого раствора  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x-y}\text{Se}_x\text{S}_y$  при следующих значениях  $x$  и  $y$ :

- 1)  $x = 0.12, y = 0$ , 2)  $x = 0.03, y = 0.3$ , 3)  $x = 0, y = 0.12$ ,
- 4)  $x = 0.09, y = 0.045$ .

На рис. 1 представлены экспериментальные зависимости коэффициента термоэдс  $\alpha$  от  $\ln T$ . Обычно такие зависимости  $\alpha = f(T)$  в области темпера-

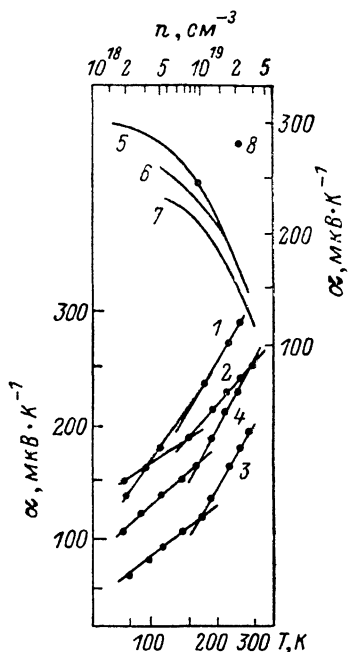


Рис. 1. Температурные (1—4) и концентрационные при 300 К (5—7) зависимости коэффициента термоэдс  $\alpha$  в твердых растворах  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x-y}\text{Se}_x\text{S}_y$ .

$x, y$ : 1, 5 — 0.12, 0; 2, 6 — 0.3, 0; 3, 7 — 0, 0.12; 4 — 0.15, 0.075; 8 — 0.15, 0 [°]. Для  $\alpha = f(n)$  масштаб по оси справа.

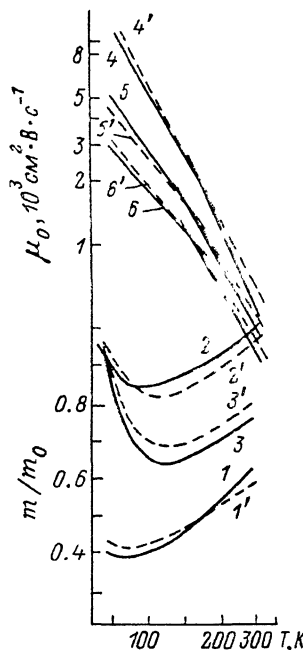


Рис. 2. Температурные зависимости эффективной массы  $m/m_0$  (1—3, 1'—3') и подвижности носителей заряда  $\mu_0$  (4—6, 4'—6'), полученные из данных по гальваномагнитным эффектам (1—3, 4—6) и коэффициенту термоэдс  $\alpha$  и электропроводности  $\sigma$  (1'—3', 4'—6') в твердых растворах  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x-y}\text{Se}_x\text{S}_y$ .

$x, y$ : 1, 4, 1', 4' — 0.12, 0; 2, 5, 2', 5' — 0.3, 0; 3, 6, 3', 6' — 0, 0.12.

тур 80—300 К рассматривают как линейные [1]. Отклонения от линейности в области низких температур объясняют влиянием вырождения, а в области высоких температур — наступлением собственной проводимости. Функция  $\alpha = f(\ln T)$ , близкая к линейной для интервала температур 80—300 К, наблюдалась только для образца твердого раствора  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.88}\text{Se}_{0.12}$  (рис. 1, кривая 1) с низкой концентрацией носителей заряда ( $n = 1.5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ). Концентрация носителей заряда  $n$  была определена по установленной зависимости  $\alpha = f(n)$  (рис. 1), где величина  $n$  рассчитывалась по формуле

$$n = AB_{\perp} / e \rho_{123}, \quad (3)$$

$A = A(r, \eta)$  — Холл-фактор;  $B$  — параметр анизотропии  $B_{\perp} = [(\rho_{11}\rho_{1133} / \rho_{123}^2 + 1)\beta]^{-1}$ ;  $\rho_{11}, \rho_{123}, \rho_{1133}$  — компоненты тензоров удельного сопротивления, эффекта Холла и магнетосопротивления. Параметр вырождения  $\beta$  в случае изотропного времени релаксации выражается через интегралы Ферми  $F_r(\eta)$  в виде

$$\beta(r, \eta) = (2r + 3/2)^2 F_{2r+1/2}^2(\eta) / (r + 3/2) (3r + 3/2) F_{r+1/2}(\eta) F_{3r+1/2}(\eta), \quad (4)$$

где

$$F_r(\eta) = \int_0^{\infty} [x^r / e^{x-\eta} + 1] dx,$$

$\eta$  — приведенный уровень Ферми. Определенные таким образом концентрации носителей заряда в образцах твердых растворов (рис. 1, кривые 2—4) составляли от  $5 \cdot 10^{18}$  до  $1.8 \cdot 10^{19}$  см $^{-3}$  (см. таблицу). Для этих образцов зависимость  $\alpha = f(\ln T)$  не является линейной функцией во всем температурном интервале 80—300 К. Здесь можно выделить два линейных участка: от 80 до 150—160 К и от 160—300 К, т. е. ниже и выше температуры Дебая ( $T_D = 155$  К для  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ).

Концентрация носителей заряда  $n$   
и эффективный параметр рассеяния  $r_s$   
( $T = 77$  К) в твердых растворах  
 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x-y}\text{Se}_x\text{S}_y$

$x$	$y$	$r_s$	$n, 10^{19}$ см $^{-3}$
0.12	0	-0.39	0.2
0.3	0	-0.69	0.5
0	0.12	-0.7	1.8
0.15	0.075	-0.76	0.6

Использование эффективного параметра рассеяния  $r_s$  при анализе свойств твердых растворов позволяет установить связь между температурными изменениями ширины запрещенной зоны  $E_g$  и эффективной массы  $m/m_0$  (рис. 2). Поскольку температурная зависимость определяется теми же эффектами, что и  $E_g = f(T)$  (т. е. тепловым расширением кристалла и гармоническими колебаниями кристаллической решетки), то между изменениями  $E_g$  и  $m/m_0$  от температуры наблюдается определенная корреляция. Известно, что для твердых растворов температурный коэффициент расширения запрещенной зоны является отрицательным ( $dE_g/dT < 0$ ) и с увеличением содержания второго компонента  $dE_g/dT$  возрастает от  $0.9 \cdot 10^{-4}$  эВ/К для  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  до  $9 \cdot 10^{-4}$  эВ/К для твердого раствора  $\text{Bi}_2\text{Te}_{1.8}\text{Se}_{1.2}$  [5]. Аналогичный характер изменения  $dE_g/dT$  наблюдается и в твердом растворе, содержащем  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . Корреляция между величинами  $dE_g/dT$  и  $dm/dT$  проявляется в замедлении роста или уменьшении эффективной массы с ростом температуры при увеличении содержания второго компонента в твердом растворе (рис. 2, кривые 1—3).

При анализе зависимости электропроводности с учетом вырождения  $\sigma_0$  и произведения  $(m/m_0)^{3/2}\mu_0$  от температуры также наблюдались изменения угловых коэффициентов для различных температурных интервалов.

Электропроводность с учетом вырождения  $\sigma_0$  определялась для  $r_s$  в виде (рис. 3)

$$\sigma_0 = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\Gamma(r + 3/2) F_{1/2}(\eta)}{F_{r+1/2}(\eta)}, \quad (5)$$

где  $(\Gamma + 3/2)$  — гамма-функция

$$\Gamma(t) = \frac{1}{t} \int_0^{\infty} x^t \exp(-x) dx = \frac{\Gamma(t+1)}{t}. \quad (6)$$

При таком определении  $\sigma_0$  величины угловых коэффициентов  $d \ln \sigma_0 / d \ln T$  согласуются с данными, полученными для  $d \ln \mu_0 / d \ln T$ , когда подвижность  $\mu_0$  определялась из гальваномангнитных измерений и термоэдс.

Произведение  $(m/m_0)^{3/2}\mu_0$  определялось в виде

$$(m/m_0)^{1/2} \mu_0 = \sigma \Gamma (r + 3/2) / 2e (2\pi kT/h^2)^{3/2} F_{r+1/2} (\eta). \quad (7)$$

Изменения угловых коэффициентов  $d \ln (m/m_0)^{1/2} \mu_0 / d \ln T$  в температурных интервалах 80—160 и 160—300 К (рис. 3, кривые 6—8) наблюдались в большей степени в образцах с высокими концентрациями носителей заряда, чем при низкой концентрации (кривая 5).

Используя зависимости коэффициента термоэдс  $\alpha$  от концентрации носителей  $n$  в твердых растворах, можно разделить произведение  $(m/m_0)^{1/2} \mu_0$  и рассчитать величины эффективной массы  $m/m_0$  и подвижности  $\mu_0$ . Значения  $m/m_0$  и  $\mu_0$  полученные из произведения  $(m/m_0)^{1/2} \mu_0$ , сравнивались

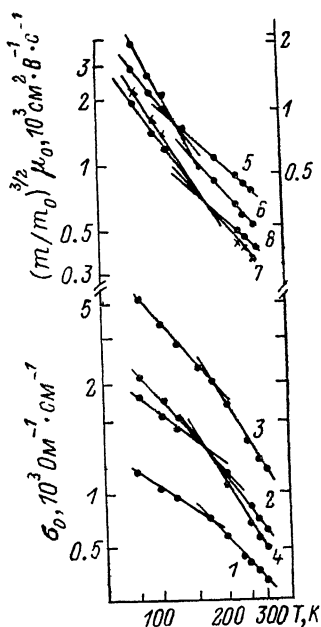


Рис. 3. Температурные зависимости электропроводности  $\sigma_0$  (1—4) и  $(m/m_0)^{1/2} \mu_0$  (5—8) в твердых растворах  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{ySe}_x\text{S}_y$ .

$x, y$ : 1, 5 — 0.12, 0; 2, 6 — 0.3, 0; 3, 7 — 0, 0.12; 4, 8 — 0.15, 0.075. Для кривой 5 масштаб по оси справа.

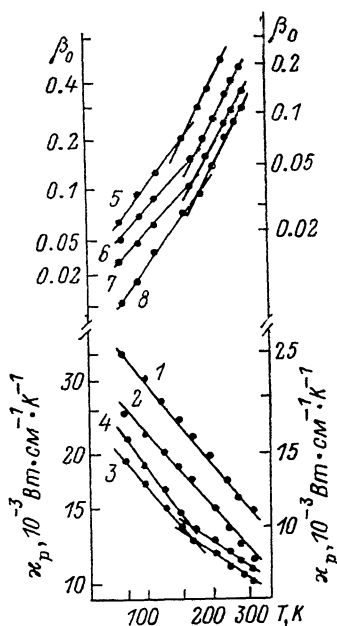


Рис. 4. Температурные зависимости теплопроводности кристаллической решетки  $\chi_p$  (1—4) и параметра  $\beta_0$  (5—8) в твердых растворах  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{ySe}_x\text{S}_y$ .

Обозначения кривых те же, что и на рис. 3. Для кривых 1, 5 масштаб по оси справа.

с величинами  $m/m_0$  и  $\mu_0$ , рассчитанными из данных по гальваномагнитным эффектам и термоэдс (рис. 2, кривые 1'—3', 4'—6'). Согласие между эффективной массой  $m/m_0$  и подвижностью  $\mu_0$ , полученными двумя различными способами, указывают на возможность определения  $m/m_0$  и  $\mu_0$  только из экспериментальных величин коэффициента термоэдс  $\alpha$  и электропроводности  $\sigma$ , когда установлена зависимость  $\alpha = f(n)$ .

Экспериментальные величины теплопроводности  $\chi$  использовались для оценок теплопроводности кристаллической решетки  $\chi_p$  (рис. 4). Электронная теплопроводность  $\chi_s$  рассчитывалась по закону Видемана—Франца. При определении числа Лоренца  $L(r, \eta)$  учитывался эффективный параметр рассеяния

$$\chi_s = L\sigma T, \quad \chi_p = \chi - \chi_s, \quad (8)$$

$$L(r, \eta) = \left(\frac{k}{e}\right)^2 \left[ \frac{(r+7/2)}{(r+3/2)} \frac{F_{r+3/2}(\eta)}{F_{r+1/2}(\eta)} - \frac{(r+5/2)^2}{(r+3/2)^2} \frac{F_{r+3/2}^2(\eta)}{F_{r+1/2}^2(\eta)} \right]. \quad (9)$$

Для полученных таким образом температурных зависимостей  $\chi_p$  также были характерны различные угловые коэффициенты  $s = d \ln \chi_p / d \ln T$  в низко- и высокотемпературных областях. Величины  $s$  в твердых раство-

рах составляют  $-0.4$ ,  $-0.6$  (для  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  при  $r = -0.5$   $s \approx -1$ ), что связано с увеличением вклада добавочного теплового сопротивления при введении нейтральных атомов, участвующих в образовании твердого раствора замещения.

Данные по температурным зависимостям  $(m/m_0)^{3/2}\mu_0$  и  $\alpha_p$  позволяют рассчитать безразмерный параметр  $\beta_0$ , определяющий произведение  $zT$ , от которого зависит КПД термогенератора или холодильный коэффициент термоэлектрического охлаждающего устройства

$$\beta_0 = \frac{2(2\pi)^{3/2}k^{7/2}}{h^3e} \frac{(m/m_0)^{3/2}\mu_0}{\alpha_p} T^{7/2}. \quad (10)$$

Изменения величин  $d \ln \beta_0 / d \ln T$  в низко- и высокотемпературной областях составляют от 1.3, 1.4 до 1.8, 1.9 соответственно (рис. 4).

Таким образом, проведенный анализ термоэлектрических характеристик с использованием эффективного параметра рассеяния позволяет установить дополнительные особенности температурных зависимостей ( $\alpha$ ,  $\sigma_0$ ,  $(m/m_0)^{3/2}\mu_0$ ,  $\alpha_p$ ,  $\beta_0$ ) по сравнению с общепринятым анализом, который проводят только при учете акустического рассеяния. Эти особенности приводят к изменению угловых коэффициентов температурных зависимостей исследуемых величин и могут быть связаны с изменением механизма рассеяния с температурой (при  $T < T_D$  и  $T > T_D$ ), что проявляется в увеличении вклада электрон-фононного взаимодействия.

#### Список литературы

- [1] Гольцман Б. М., Кудинов В. А., Смирнов И. А. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . М.: Наука, 1972. 320 с.
- [2] Кутасов В. А., Лукьянова Л. Н. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 8. С. 2501—2504.
- [3] Кутасов В. А., Лукьянова Л. Н. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 3. С. 899—902.
- [4] Testardi L. R., Bierly J. N., Donahoe F. J. // J. Phys. Chem. Sol. 1962. V. 23. P. 1209—1217.
- [5] Greenway D. L., Harbeke G. // J. Phys. Chem. Sol. 1965. V. 26. P. 1585—1604.
- [6] Kaibe H., Tanaka J., Sakata M., Nishida I. // J. Phys. Chem. Sol. 1989. V. 50. N 9. P. 945—950.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе АН СССР  
Ленинград

Поступило в Редакцию  
29 мая 1990 г.