

Влияние анизотропии рассеяния носителей заряда на термоэлектрические свойства твердых растворов $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se,S})_3$

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

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

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

(Поступила в Редакцию 23 июля 2007 г.)

В твердых растворах на основе халькогенидов висмута и сурьмы $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se,S})_3$ n - и p -типа проводимости с различными замещениями атомов в подрешетках Bi_2Te_3 проведен анализ термоэлектрических и гальваномагнитных свойств. Показано, что увеличение термоэлектрической эффективности Z наблюдается в составах с низкой анизотропией рассеяния носителей заряда в плоскости отражения. При этом компонента тензора времени релаксации τ_{33} вдоль тригонального направления, перпендикулярного направлению роста кристаллов, уменьшается по сравнению с компонентами вдоль бинарного τ_{11} и бисекторного направлений τ_{22} .

Работа поддержана проектом РФФИ № 07-08-00191а.

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

1. Введение

Многокомпонентные твердые растворы $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se,S})_3$ n - и p -типа проводимости с замещениями атомов в подрешетках Bi и Te являются эффективными термоэлектриками для широкого интервала рабочих температур. Изменения составов и концентрации носителей заряда в твердых растворах позволяют получить материалы, обладающие высокой термоэлектрической эффективностью Z в широком интервале температур 80–450 К [1–4], что указывает на перспективность использования этих материалов в различных термоэлектрических устройствах.

Для рассматриваемых твердых растворов характерна анизотропия транспортных свойств: эффекта Холла ρ_{ijk} , магнетосопротивления ρ_{ijkl} и сопротивления ρ_{ij} . При исследовании гальваномагнитных свойств в твердых растворах $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se,S})_3$ [5–7] нами было показано, что изменения параметров эллипсоидальных поверхностей постоянной энергии, которые были определены в рамках многодолинной модели энергетического спектра с изотропным рассеянием носителей заряда, оказывают влияние на величину термоэлектрической эффективности Z . Однако рассматриваемые твердые растворы характеризуются не только анизотропией транспортных свойств, но и анизотропией рассеяния носителей заряда, что приводит к необходимости введения тензора времени релаксации $\vec{\tau}(\varepsilon)$ при анализе экспериментальных данных, полученных из гальваномагнитных эффектов.

2. Многодолинная модель с анизотропным рассеянием

В многодолинной модели энергетического спектра с изотропным рассеянием носителей заряда установле-

на зависимость между экспериментальными величинами гальваномагнитных коэффициентов (ГМК) (компонент тензоров магнетосопротивления ρ_{ijkl} , коэффициента Холла ρ_{ijk} и сопротивления ρ_{ij}) и параметрами, отвечающими за форму поверхности постоянной энергии (u, v, w) и механизмы рассеяния β_d [8–10]. Параметры u, v, w связаны с компонентами тензора обратных эффективных масс $\vec{\alpha}$ в виде

$$u = \alpha_{11}/\alpha_{22}, \quad v = \alpha_{33}/\alpha_{22}, \quad v - w = \alpha_{23}^2/\alpha_{22}^2. \quad (1)$$

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

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

В многодолинной модели с анизотропным рассеянием носителей компоненты тензора времени релаксации $\vec{\tau}(\varepsilon)$ можно представить в виде $\tau_{ij} = \varphi(\varepsilon)\tilde{\tau}_{ij}$, где $\varphi(\varepsilon)$ — изотропная функция, зависящая только от энергии ε , $\tilde{\tau}_{ij}$ — анизотропный множитель, не зависящий от энергии. Тогда изменения в выражениях (1), (2) сводятся к замене компонент тензора обратных эффективных масс α_{ij} на матричные произведения $(\alpha\tau)_{ij}$.

При этом между компонентами тензора масс $\vec{\alpha}$ для анизотропного и изотропного времени релаксации существуют соотношения [10]

$$\begin{aligned} \alpha'_{11} &= \gamma_1, & \alpha'_{22} &= c^2\gamma_2 + s^2\gamma_3 - sc(\gamma_4 - \gamma_5), \\ \alpha'_{33} &= s^2\gamma_2 + c^2\gamma_3 + sc(\gamma_4 - \gamma_5), \\ \alpha'_{23} &= sc(\gamma_2 - \gamma_3) + c^2\gamma_4 - s^2\gamma_5, \\ \alpha'_{32} &= sc(\gamma_2 - \gamma_3) + c^2\gamma_5 - s^2\gamma_4, \end{aligned} \quad (3)$$

где

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

$$\gamma_5 = \alpha_3 \tau_{32}, \quad c = \cos \Theta, \quad s = \sin \Theta. \quad (4)$$

В соответствии с соотношениями Онзагера $\alpha'_{23} = \alpha'_{32}$, тогда $\gamma_4 = \gamma_5$. Учитывая выражения (1)–(4), имеем

$$\gamma_2/\gamma_1 = (c^2 + s^2 v)/u + 2sc(v - w)^{1/2}u, \quad (5)$$

$$\gamma_3/\gamma_1 = (s^2 + c^2 v - 2sc(v - w)^{1/2})/u, \quad (6)$$

$$\gamma_4/\gamma_1 = (-sc(1 - v) + (c^2 + s^2)(v - w)^{1/2})/u, \quad (7)$$

т.е. анизотропия рассеяния носителей заряда может быть учтена при замене α_{ij} в (1), (2) на α'_{ij} из (3).

Отношения компонент тензора $\vec{\tau}(\epsilon)$ при низких температурах, когда учет анизотропии времени релаксации становится необходимым вследствие возрастающего вклада рассеяния на примесях, можно определить из выражений (1)–(7), поскольку рассеяние носителей заряда при комнатной температуре обычно рассматривают как изотропное [11].

Ориентация декартовой системы координат по отношению к кристаллографическим осям соответствует работам [5–7,9,10]. Ось Z, или (3), направлена по оси третьего порядка (C). Оси X, или (1), направлены по оси второго порядка (бинарные направления $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$), оси Y, или (2), лежат в плоскостях отражения (биссекторные направления $\langle 10\bar{1}0 \rangle$).

3. Гальваномагнитные свойства

Экспериментальные величины ρ_{ijk} , ρ_{ijkl} и ρ_{ij} , измеренные в промежуточных магнитных полях напряженностью $H = 25\text{--}28 \text{ кОе}$ при 80 и 300 К, были использованы для расчета параметров u , v и w в соответствии с (1), (2). Зависимости ГМК в твердых растворах $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$ и $p\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ от коэффициента термоэдс α , аналогичные зависимости от концентрации носителей заряда, приведены на рис. 1, 2. В табл. 1 и 2 приведены составы и величины коэффициента термоэдс α при 300 и 80 К для образцов, представленных на рис. 1 и 2. Каждому образцу на рис. 1 и 2 соответствует полный набор ГМК при $T = 80$ и 300 К для соответствующих значений коэффициента термоэдс.

С уменьшением коэффициента термоэдс, т.е. с увеличением концентрации носителей заряда, ГМК уменьшаются, а их температурные зависимости ослабевают. Наиболее резкое снижение ГМК наблюдается при комнатной температуре.

Соотношение между компонентами тензора магнетосопротивления $\rho_{1133} > \rho_{1122} > \rho_{1111}$, когда наименьшей является продольная компонента ρ_{1111} , и полученные изменения ГМК от концентрации носителей заряда и температуры наблюдаются как в теллуриде висмута, так и в многокомпонентных твердых растворах. Однако с

Таблица 1. Составы и величины коэффициента термоэдс α для образцов твердых растворов $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$

Номер образца	x	y	z	$\alpha, \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$		$\rho_{11}, 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$	
				300 К	80 К	300 К	80 К
1	0	0.3	0	305	157	45.73	7.97
2	0.14	0.07	0.09	296	156	43.98	9.76
3	0.08	0.06	0.06	281	140	19	2.2
4	0.4	0.06	0.06	278	145	26.6	4.99
5	0.2	0.15	0.15	243	116	19.5	6.61
6	0.2	0.15	0.15	186	86	18.7	5.37
7	0	0.15	0.15	152	65	6.3	2.3

Таблица 2. Составы и величины коэффициента термоэдс α для образцов твердых растворов $p\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$

Номер образца	x	y = z	$\alpha, \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$		$\rho_{11}, 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$	
			300 К	80 К	300 К	80 К
1	1.2	0.06	298	125	47.6	5.04
2	1.2	0.09	281	118	34.7	3.04
3	1.1	0.04	278	117	49.7	4.49
4	1.2	0.06	276	116	34.3	3.44
5	1.1	0.09	260	90	28.7	2.72
6	1.3	0.04	264	89	19.7	2.66
7	1.2	0.06	260	93	29	2.49

ростом количества замещенных атомов Sb и концентрации носителей заряда продольная компонента ρ_{1111} возрастает по сравнению с меньшей поперечной компонентой ρ_{1122} .

Характер изменения ГМК определяется как изменениями параметров поверхности постоянной энергии в зависимости от состава и концентрации носителей заряда, так и изменениями механизма рассеяния, в

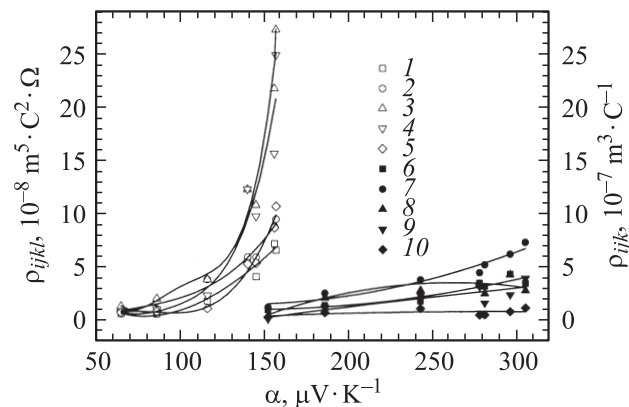


Рис. 1. Зависимости ГМК от коэффициента термоэдс α в твердых растворах $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$ при 77 К (1–5) и 300 К (6–10). 1, 6 — ρ_{123} ; 2, 7 — ρ_{312} ; 3, 8 — ρ_{1133} ; 4, 9 — ρ_{1122} ; 5, 10 — ρ_{1111} . Величины коэффициента термоэдс данных образцов представлены в табл. 1.

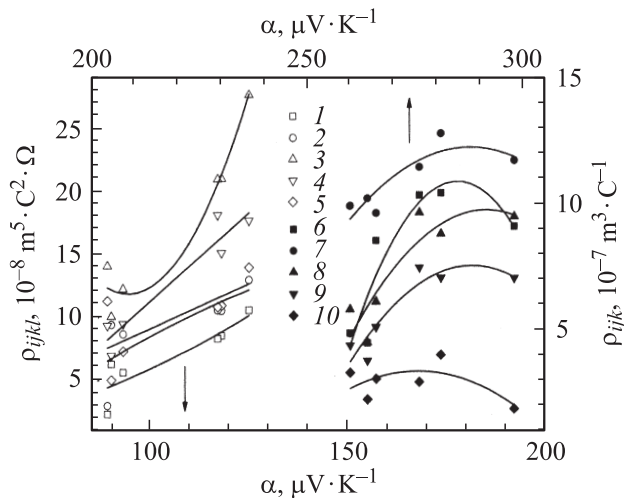


Рис. 2. Зависимости ГМК от коэффициента термоэдс α в твердых растворах $p\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ при 77 К (1–5) и 300 К (6–10). 1, 6 — ρ_{123} ; 2, 7 — ρ_{312} ; 3, 8 — ρ_{1133} ; 4, 9 — ρ_{1122} ; 5, 10 — ρ_{1111} . Величины коэффициента термоэдс данных образцов представлены в табл. 2.

частности анизотропией механизма рассеяния в твердых растворах [5–7].

Из данных о ГМК (рис. 1, 2) были рассчитаны отношения матричных произведений компонент тензора обратных эффективных масс (γ_2/γ_1 и γ_3/γ_1) и отношения диагональных компонент тензора времени релаксации τ_{22}/τ_{11} и τ_{33}/τ_{11} в соответствии с (1)–(7) для твердых растворов $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$ и $p\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$. Во всех исследованных твердых растворах наблюдается изменение отношений τ_{22}/τ_{11} , τ_{33}/τ_{11} и, следовательно, анизотропии рассеяния при различных замещениях атомов ($\text{Sb} \rightarrow \text{Bi}$, $\text{Se}, \text{S} \rightarrow \text{Te}$) и концентрациях носителей заряда (табл. 3, 4).

4. Термоэлектрические свойства

Исследования термоэлектрических свойств твердых растворов $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$ [3,13,14] и $p\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ [3,15,16] позволили определить составы при различных замещениях атомов в подрешетках теллурида висмута и оптимизировать величины коэффициента термоэдс и концентрации носителей заряда для температур ниже и выше комнатной. Изменение составов и концентрации носителей заряда по сравнению с оптимальными значениями для рассматриваемых областей температур приводили к снижению термоэлектрической эффективности.

Для совместного анализа данных по анизотропии рассеяния носителей заряда (табл. 3, 4) и термоэлектрических свойств в твердых растворах $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$ и $p\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ были рассмотрены температурные зависимости термоэлектрической эффективности Z (рис. 3–5) в некоторых из

этих составов, для которых были проведены исследования ГМК.

Из анализа термоэлектрических свойств многокомпонентных твердых растворов $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$ следует, что при низких температурах (80–150 К) эффективными являются составы с замещениями атомов $\text{Sb} \rightarrow \text{Bi}$, $\text{Se}, \text{S} \rightarrow \text{Te}$ при $x = 0.14, 0.16$ и с малыми замещениями атомов $\text{Se}, \text{S} \rightarrow \text{Te}$ при $y = z = 0.07$ (рис. 3, кривые 2, 3). Следует отметить, что оптимальные концентрации электронов для низкотемпературной области, при которых наблюдается увеличение эффективности, соответствуют началу заполнения дополнительной зоны в зоне проводимости твердых растворов. Величины Z в многокомпонентных твердых растворах в интервале 80–150 К сравнимы со значениями Z , полученными в составах $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ ($y = 0.3, 0.36$) с оптимальными концентрациями электронов [3].

При температурах выше комнатной (до 360 К) повышение термоэлектрической эффективности наблюдается в составах с замещениями атомов только в анионной подрешетке Bi_2Te_3 при $y = z = 0.09$, и при более высоких температурах (около 450 К) увеличение эффективности получено в составе с большим количеством замещенных атомов $\text{Se}, \text{S} \rightarrow \text{Te}$ при $y = z = 0.15$ для более высоких концентраций электронов (рис. 4, кривые 2, 6).

Увеличение количества замещенных атомов S и рост концентрации электронов в твердых растворах обес-

Таблица 3. Отношения матричных произведений γ_i/γ_j и отношения компонент тензора времени релаксации τ_{22}/τ_{11} и τ_{33}/τ_{11} для твердых растворов $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$ при 77 К

Номер образца	x	$y = z$	γ_2/γ_1	γ_3/γ_1	τ_{22}/τ_{11}	τ_{33}/τ_{11}
1	0	0.3	2.65	1.87	0.825	1.6
2	0.14	0.07	3.43	0.045	1.25	0.4
3	0.08	0.06	3.15	1.45	1.1	1.2
4	0.4	0.06	1.53	0.25	0.9	1.25
5	0.2	0.15	0.345	0.035	0.35	2.0
6	0	0.15	2.80	0.04	0.75	0.45
7	0	0.15	2.12	0.095	1.35	0.4
8 [12]	0	0.3	1.9	0.17	0.95	0.65

Таблица 4. Отношения матричных произведений γ_i/γ_j и отношения компонент тензора времени релаксации τ_{22}/τ_{11} и τ_{33}/τ_{11} для твердых растворов $p\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ при 80 К

Номер образца	x	y	γ_2/γ_1	γ_3/γ_1	τ_{22}/τ_{11}	τ_{33}/τ_{11}
1	1.2	0.09	3.29	0.74	1.7	0.85
2	1.2	0.06	2.81	0.86	0.65	0.9
3	1.1	0.04	1.49	0.22	0.75	0.65
4	1.2	0.09	3.97	1.04	1.7	1.25
5	1.1	0.09	3.18	0.16	0.5	1.1
6	1.3	0.04	2.75	0.40	0.8	0.25
7	1.2	0.06	4.41	0.18	1.6	1.2

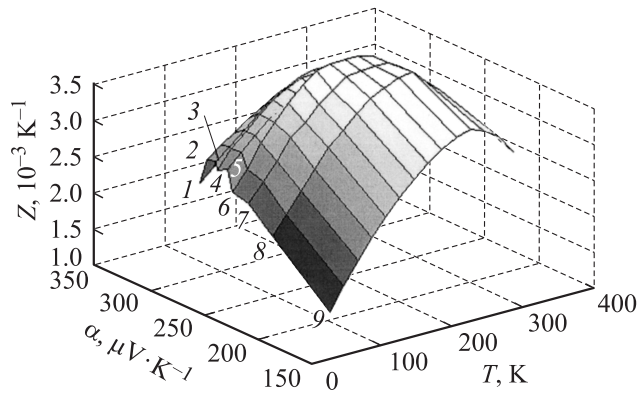


Рис. 3. Зависимости термоэлектрической эффективности Z от коэффициента термоэдс α , измеренного при 300 К, в твердых растворах $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$ для интервала температур 80–340 К. 1 — $x = 0$, $y = z = 0.3$; 2 — $x = 0.14$, $y = z = 0.07$; 3, 7 — $x = 0.16$, $y = z = 0.07$; 4 — $x = 0.08$, $y = z = 0.06$; 5 — $x = 0.16$, $y = z = 0.06$; 6 — $x = z = 0$, $y = 0.3$; 8 — $x = 0.16$, $y = z = 0.12$; 9 — $x = 0$, $y = z = 0.09$.

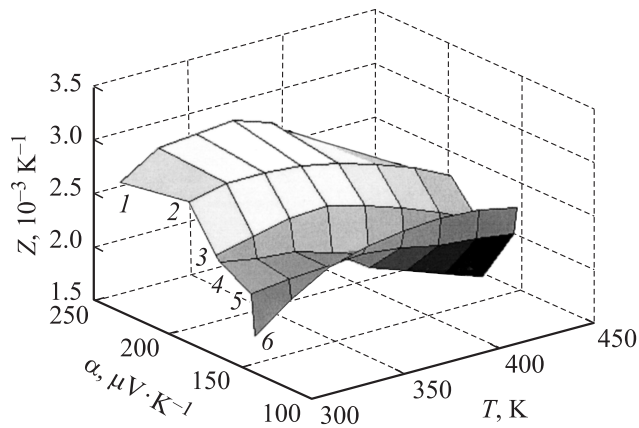


Рис. 4. Зависимости термоэлектрической эффективности Z от коэффициента термоэдс α , измеренного при 300 К, в твердых растворах $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$ для интервала температур 300–450 К. 1, 3, 5, 6 — $x = 0$, $y = z = 0.15$; 2 — $x = 0$, $y = z = 0.09$; 4 — $x = 0$, $y = z = 0.06$.

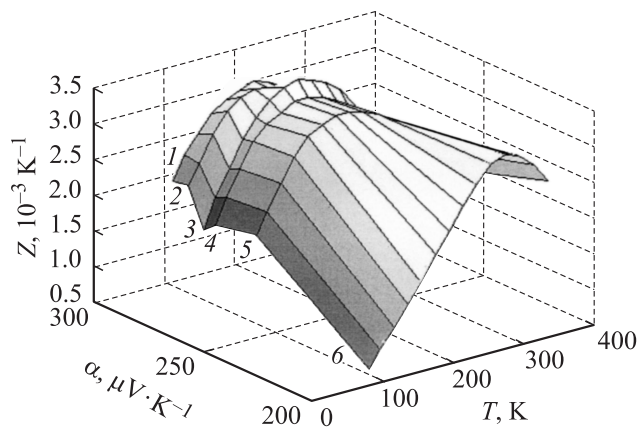


Рис. 5. Зависимости термоэлектрической эффективности Z от коэффициента термоэдс α , измеренного при 300 К, в твердых растворах $p\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$ для интервала температур 80–340 К. 1, 4, 5 — $x = 1.2$, $y = z = 0.06$; 2 — $x = 1.1$, $y = z = 0.06$; 3 — $x = 1.3$, $y = z = 0.07$; 6 — $x = 1.5$, $y = z = 0$.

печивают увеличение эффективности с повышением температуры, поскольку в таких составах возрастает ширина запрещенной зоны E_g ; следовательно, влияние неосновных носителей заряда проявляется при более высоких температурах [17].

В твердых растворах $p\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$ эффективность увеличивается при низких температурах (< 180 К) в составах $x = 1.1$ и 1.2 , $y = z = 0.06$ (рис. 5, кривые 1, 2).

Увеличение количества атомов Sb при $x = 1.3$ и $y = z = 0.07$ и концентрации носителей заряда по сравнению с оптимальными величинами для низких температур приводит к росту эффективности при более высоких температурах (рис. 5, кривая 3). Вблизи комнатной температуры эффективным является традиционный состав при $x = 1.5$ и $y = z = 0$ в интервале 300–350 К.

Детальный анализ особенностей изменений термоэлектрической эффективности Z в твердых растворах, которые наблюдаются при небольших изменениях составов твердых растворов и концентрации носителей, может быть выполнен при использовании совместных результатов исследований термоэлектрических и гальваномагнитных свойств.

Характер изменения величины Z в твердых растворах $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$ и $p\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$ можно объяснить изменениями соотношений между усредненной эффективной массой m/m_0 , подвижностью μ_0 и решеточной теплопроводностью κ_L в зависимости от состава, концентрации носителей заряда и температуры [3,13–16]. Использование многодолинной модели энергетического спектра с изотропным рассеянием носителей заряда позволяет связать изменения Z с изменениями анизотропии поверхности постоянной энергии в твердых растворах [5–7].

5. Анизотропия рассеяния носителей заряда и термоэлектрическая эффективность

В образцах $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$ с низкими концентрациями электронов при $x = 0.08$ $y = z = 0.06$ и $x = 0.14$ $y = z = 0.07$ (табл. 3, образцы № 2, 3) компоненты тензора времени релаксации вдоль биссекторного направления τ_{22} слабо возрастают по сравнению с компонентами вдоль бинарного направления τ_{11} . Незначительные различия между отношениями τ_{22}/τ_{11} и τ_{33}/τ_{11} можно объяснить тем, что анизотропия рассеяния электронов в плоскости отражения небольшая, особенно в составе при $x = 0.14$ (табл. 3, образец № 2). Соотношение между компонентами τ_{ij} в образце № 2 следующее: $\tau_{22} > \tau_{11} > \tau_{33}$.

В составе с меньшим количеством замещенных атомов Sb ($x = 0.08$) возрастает компонента τ_{33} вдоль тригонального направления по сравнению с составом при $x = 0.14$ (табл. 1, 3, образцы № 2, 3). Соотношение между компонентами τ_{ij} в образце № 1 имеет вид $\tau_{33} > \tau_{22} > \tau_{11}$, что указывает на изменение анизотропии

рассеяния носителей заряда в зависимости от количества замещенных атомов в твердых растворах.

Сравнение данных по анизотропии рассеяния носителей заряда с результатами исследования термоэлектрических свойств показывает, что термоэлектрическая эффективность Z выше в составе при $x = 0.14$, $y = z = 0.07$, чем в составе при $x = 0.08$, $y = z = 0.06$, в котором возрастает тригональная компонента τ_{33} (табл. 3, образцы № 2, 3; рис. 3, кривые 2, 4). Увеличение концентрации носителей заряда и изменение состава твердых растворов по сравнению с образцами № 2, 3 на рис. 3 приводит к уменьшению Z (рис. 3, кривые 5–9).

В твердом растворе $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ ($y = 0.3$) высокая термоэлектрическая эффективность при оптимальной концентрации электронов ($n = 3.5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) для низких температур ($< 220 \text{ K}$) также наблюдалась при слабой анизотропии рассеяния электронов [12].

В образце при $y = 0.3$ с концентрацией носителей ниже оптимальной для интервала температур 80–170 K анизотропия рассеяния возрастает, и компонента τ_{33} увеличивается по сравнению с компонентами τ_{22} и τ_{11} (табл. 3, образец № 1). В таком образце термоэлектрическая эффективность Z уменьшается (рис. 3, кривая 1).

Соотношения между компонентами τ_{ij} в твердых растворах $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$ ($y = z = 0.15$) (табл. 3, образец № 7), которые характеризуются высокой величиной Z при температурах выше комнатной, для образцов с оптимальными концентрациями носителей заряда (рис. 4, кривая 6) такие же, как и для составов, эффективных при низких температурах: $\tau_{22} > \tau_{11} > \tau_{33}$.

Исследования твердых растворов $p\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ с замещениями атомов ($\text{Sb} \rightarrow \text{Bi}$, $\text{Se} \rightarrow \text{Te}$) показали, что анизотропия рассеяния носителей заряда слабая в образцах при $x = 1.1$, $y = 0.04$ и $x = 1.2$, $y = 0.06$ с оптимальной концентрацией дырок для области низких температур (табл. 4, образцы № 2, 3). В таких образцах наблюдается высокая термоэлектрическая эффективность при низких температурах (рис. 5, кривые 1, 2).

Соотношение между компонентами τ_{ij} в твердых растворах $p\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ (табл. 4, образец № 2), обладающих высокой термоэлектрической эффективностью при низких температурах, имеет вид $\tau_{11} > \tau_{22} > \tau_{33}$.

При уменьшении концентрации дырок по сравнению с оптимальной величиной для низких температур ($< 200 \text{ K}$) изменяется соотношение между компонентами τ_{ij} . В образце № 1 из табл. 4 возрастает компонента вдоль биссекторного направления по сравнению с бинарным направлением: $\tau_{22} > \tau_{11} > \tau_{33}$. Увеличение концентрации дырок приводит к изменению анизотропии рассеяния (табл. 4, образцы № 4, 5, 7), при котором компоненты тензора времени релаксации вдоль тригонального направления возрастают по сравнению с бинарным направлением ($\tau_{33} > \tau_{11}$). Термоэлектрическая эффективность при таких изменениях компонент τ_{ij} уменьшается в образцах с низкими и высокими концентрациями носителей заряда по сравнению с оптимальными

величинами концентраций (коэффициента термоэдс) для низких температур (рис. 5, кривые 1, 5, 6).

При увеличении количества замещенных атомов Sb ($x = 1.3$) (табл. 4, образец № 6, рис. 5, кривая 3) в твердом растворе с высокой термоэлектрической эффективностью Z в интервале температур 180–240 K тригональная компонента τ_{33} уменьшается, как и для высокоэффективных твердых растворов для области температур $< 200 \text{ K}$.

Соотношение между компонентами τ_{ij} в твердых растворах $p\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ (табл. 4, образец № 2), обладающих высокой термоэлектрической эффективностью при низких температурах, когда $\tau_{11} > \tau_{22} > \tau_{33}$, отличается от аналогичного соотношения для эффективного состава $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$ (табл. 3, образцы № 2, 3), в котором компонента вдоль биссекторного направления больше, чем вдоль бинарного: $\tau_{22} > \tau_{11} > \tau_{33}$. Такие изменения компонент τ_{ij} приводят к изменению анизотропии рассеяния носителей заряда вдоль биссекторного и бинарного направлений в твердых растворах n - и p -типа.

6. Заключение

Таким образом, проведенные исследования термоэлектрических и гальваномагнитных свойств твердых растворов $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$ и $p\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ показывают, что изменение анизотропии рассеяния носителей заряда влияет на величину термоэлектрической эффективности Z . Повышение эффективности наблюдается в составах твердых растворов, оптимизированных по составу и концентрации носителей заряда для различных температурных интервалов, обладающих слабой анизотропией рассеяния носителей заряда в зеркальной плоскости, т.е. при небольших различиях биссекторной τ_{22} и бинарной τ_{11} компонент. При этом в твердых растворах n -типа $\tau_{22} > \tau_{11}$, в то время как в материалах p -типа $\tau_{11} > \tau_{22}$. В этих твердых растворах величина компоненты τ_{33} вдоль тригонального направления, перпендикулярного направлению роста кристаллов, остается меньше, чем компонент τ_{22} и τ_{11} .

Список литературы

- [1] M.N. Ettenberg, W.A. Jesser, F.D. Rosi. In: Proc. of the XV Int. Conf. on Thermoelectrics. Pasadena, CA, USA (1996). P. 52.
- [2] E. Müller, H. Süßmann. In: Proc. of the XVII Int. Conf. on Thermoelectrics. Nagoya, Japan (1998). P. 85.
- [3] V.A. Kutasov, L.N. Lukyanova, M.V. Vedernikov. In: Thermoelectrics Handbook macro to nano / Ed. D.M. Rowe. CRC, Taylor & Francis Group (2006). Ch. 37. P. 37.
- [4] Т.Е. Свечникова, Л.Е. Шелимова, П.П. Константинов, М.А. Кретова, Е.С. Авилов, В.С. Земсков, Х. Штыве, А. Зубер, Е. Мюллер. Неорган. материалы **41**, 1186 (2006).
- [5] L.N. Lukyanova, V.A. Kutasov, V.V. Popov, P.P. Konstantinov. In: Proc. of the XXIV Int. Conf. on Thermoelectrics. Clemson, SC, USA (2005). P. 426.

- [6] Л.Н. Лукьянова, В.А. Кутасов, В.В. Попов, П.П. Константинов. ФТТ **46**, 1366 (2004).
- [7] Л.Н. Лукьянова, В.А. Кутасов, В.В. Попов, П.П. Константинов. ФТТ **48**, 607 (2006).
- [8] J.R. Drabble, R.D. Groves, R. Wolfe. Proc. Phys. Soc. (London) **71**, 430 (1958).
- [9] L.P. Caywood, G.R. Miller. Phys. Rev. B **2**, 3209 (1970).
- [10] H.A. Asworth, J. Rayne. Phys. Rev. B **3**, 2646 (1971).
- [11] Б.А. Ефимова, В.И. Новиков, А.Г. Остроумов. ФТТ **4**, 302 (1962).
- [12] В.А. Кутасов, Л.Н. Лукьянова, П.П. Константинов. ФТТ **41**, 187 (1999).
- [13] Л.Н. Лукьянова, В.А. Кутасов, П.П. Константинов, В.В. Попов. ФТТ **48**, 1751 (2006).
- [14] Л.Н. Лукьянова, В.А. Кутасов. ФТТ **48**, 2164 (2006).
- [15] Л.Н. Лукьянова, В.А. Кутасов, П.П. Константинов. ФТТ **47**, 224 (2005).
- [16] L.N. Lukyanova, V.A. Kutasov, P.P. Konstantinov. In: Proc. of the VII European Workshop on Thermoelectrics. Krakov. Poland (2004). P. 147.
- [17] Ч.Д. Бекдурдыев, Б.М. Гольцман, В.А. Кутасов, А.В. Петров. ФТТ **16**, 2121 (1974).