

Особенности поведения эффективной массы и подвижности в твердых растворах n -(Bi, Sb)₂(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 26 января 2006 г.)

Исследованы термоэлектрические свойства многокомпонентных твердых растворов $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$ с замещениями атомов в обеих подрешетках Bi_2Te_3 . Учтено изменение механизмов рассеяния носителей заряда при замещениях атомов $\text{Sb} \rightarrow \text{Bi}$, Se , $\text{S} \rightarrow \text{Te}$ в твердых растворах на основании данных, полученных при исследовании гальваномагнитных эффектов в слабых магнитных полях. Рассчитаны подвижность с учетом вырождения μ_0 , эффективная масса плотности состояний m/m_0 и теплопроводность кристаллической решетки κ_L . Проведен анализ величин μ_0 , m/m_0 и κ_L в зависимости от состава, концентрации носителей заряда и температуры в исследуемых твердых растворах.

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

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

Твердые растворы $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$ n -типа являются многокомпонентными неизоморфными термоэлектрическими материалами с замещениями атомов в обеих подрешетках Bi_2Te_3 . Замещения атомов в подрешетках основного соединения оказывают влияние на процессы рассеяния электронов и фононов, что приводит к изменению свойств, определяющих термоэлектрическую эффективность Z . Влияние механизмов рассеяния на величину Z с учетом данных, полученных при исследовании гальваномагнитных эффектов, может быть выявлено при анализе величин подвижности μ_0 , эффективной массы плотности состояний m/m_0 и теплопроводности кристаллической решетки κ_L в зависимости от температуры, состава и концентрации носителей заряда [1–4].

Использование в качестве примесного соединения Bi_2S_3 , которое имеет орторомбическую решетку (в отличие от Bi_2Se_3 и Sb_2Te_3 , кристаллизующихся, как и Bi_2Te_3 , в решетке тетрадимита), создает большие искажения вокруг замещаемых атомов по сравнению с замещениями $\text{Sb} \rightarrow \text{Bi}$ и $\text{Se} \rightarrow \text{Te}$. Искажения кристаллической решетки способствуют увеличению рассеяния фононов и, следовательно, ведут к уменьшению κ_L [5,6], что является одной из причин, обеспечивающих повышение эффективности Z .

Таким образом, особенности поведения температурных и концентрационных зависимостей подвижности μ_0 , эффективной массы m/m_0 и решеточной теплопроводности κ_L при различных замещениях атомов в твердых растворах n - $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$ могут быть использованы при разработке составов, обладающих оптимальной термоэлектрической эффективностью в различных интервалах рабочих температур — как ниже, так и выше комнатной.

1. Термоэдс и электропроводность

Исследование термоэлектрических свойств твердых растворов $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$ было проведено на составах с $0 \leq x \leq 0.2$, $0.06 \leq y \leq 0.15$, $0 \leq z \leq 0.15$, полученных методом направленной кристаллизации с прецизионной регулировкой температуры в процессе роста. Введение избыточного количества Te по сравнению со стехиометрическим составом обеспечивало получение образцов с низкими концентрациями электронов, которые являются оптимальными для области низких температур (< 240 К). Для получения образцов с высокими концентрациями электронов применялось легирование галогенидом CdCl_2 .

Температурные зависимости коэффициента термоэдс α и электропроводности σ в образцах $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$ и $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ с низкими и высокими концентрациями электронов приведены на рис. 1, 2. На рис. 1 также представлены данные по α и σ в твердых растворах $90 \text{ mol.}\% \text{Bi}_2\text{Te}_3 + 5 \text{ mol.}\% \text{Sb}_2\text{Te}_3 + 5 \text{ mol.}\% \text{Sb}_2\text{Se}_3$ [7] (кривые 5, 11) и $(\text{Bi}_{0.8}\text{Sb}_{0.2})_2\text{Te}_3$ [8] (кривые 6, 12). Эти составы также рассматриваются как перспективные для использования при температурах ниже комнатной.

В образцах с низкими концентрациями электронов максимум зависимости α от T смещается в область низких температур до 270 К в составах с замещениями атомов $\text{Sb} \rightarrow \text{Bi}$, Se , $\text{S} \rightarrow \text{Te}$ (кривые 1, 2 на рис. 1) и $\text{Sb} \rightarrow \text{Bi}$, $\text{Se} \rightarrow \text{Te}$ (кривая 3 на рис. 1). В образце $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ (кривая 4 на рис. 1) практически при том же суммарном замещении атомов, что и в составах $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$, величине α_{max} соответствует температура около 300 К. Ранее при исследовании твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ [1] с низкими концентрациями электронов при $y = 0.3$ и 0.36 смещения максимума

температурной зависимости термоэдс в область низких температур не наблюдалось.

В табл. 1 представлены угловые коэффициенты $s_\alpha = d \ln \alpha / d \ln T$, рассчитанные для линейных участков зависимостей α от T в интервалах температур 80–150 К (рис. 1) и 150–240 К (рис. 2).

Величины угловых коэффициентов s_α в образцах, оптимизированных для низких температур, составляют 0.65–0.5, а в образцах с оптимальными составами и концентрациями электронов для температур 300–450 К изменяются в интервале 1.5–1.25. Величины s_α также уменьшаются с ростом содержания замещенных атомов в твердых растворах как с низкими, так и с высокими

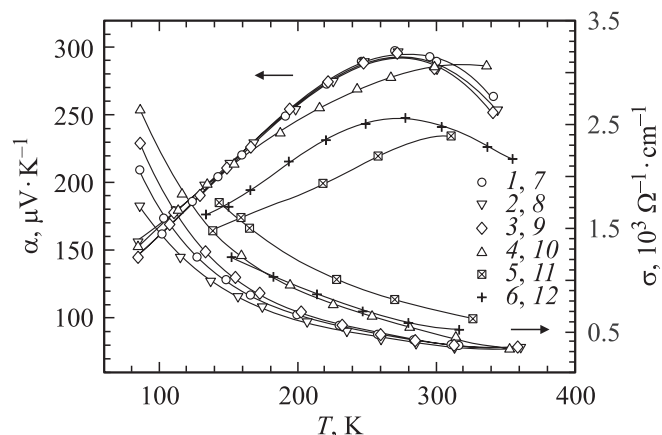


Рис. 1. Температурные зависимости коэффициента термоэдс α (1–6) и электропроводности σ (7–12) в твердых растворах $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$, 1, 7 — $x = 0.08$, $y = z = 0.06$; 2, 8 — $x = 0.16$, $y = z = 0.06$; 3, 9 — $x = 0.2$, $y = 0.06$, $z = 0$; 4, 10 — $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$; 5, 11 — 90 mol.% Bi_2Te_3 + 5 mol.% Sb_2Te_3 + 5 mol.% Sb_2Se_3 [7]; 6, 12 — $(\text{Bi}_{0.8}\text{Sb}_{0.2})_2\text{Te}_3$ [8].

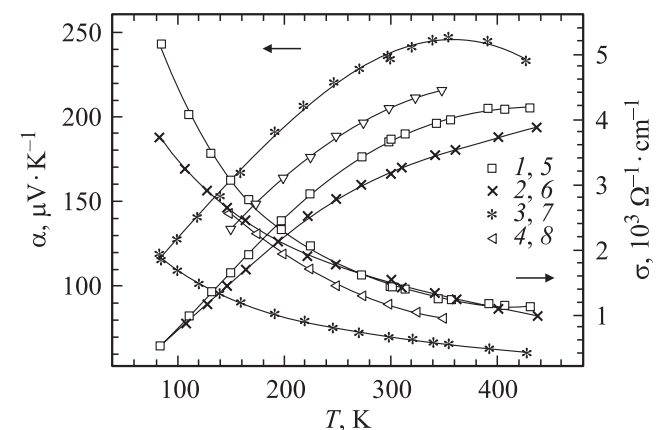


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента термоэдс α (1–4) и электропроводности σ (5–8) в твердых растворах $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$, оптимизированных для температур 300–450 К. 1, 5 — $x = 0$, $y = z = 0.09$; 2, 6 — $x = 0$, $y = z = 0.15$; 3, 7 — $x = 0.16$, $y = z = 0.12$; 4, 8 — $x = 0$, $y = 0.3$, $z = 0$.

Таблица 1. Угловые коэффициенты температурных зависимостей термоэдс $s_\alpha = d \ln \alpha / d \ln T$ в твердых растворах $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$

Номер рисунка	Номер кривой	x	y	z	s_α
1	1	0.08	0.06	0.06	0.66
1	2	0.16	0.06	0.06	0.55
1	3	0.2	0.06	0	0.66
1	4	0	0.3	0	0.52
1	5 [7]	0.1	0.15	0	0.43
1	6 [8]	0.4	0	0	0.51
2	1	0	0.09	0.09	1.55
2	2	0	0.15	0.15	1.26
2	3	0.16	0.12	0.12	1.47
2	4	0	0.3	0	1.45

концентрациями электронов (табл. 1). Как следует из табл. 1, в составах $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ наблюдается большее по сравнению с многокомпонентными твердыми растворами ослабление температурных зависимостей термоэдс, что можно объяснить изменением процессов рассеяния носителей заряда при различных замещениях атомов. Уменьшение s_α в твердом растворе $(\text{Bi}_{0.8}\text{Sb}_{0.2})_2\text{Te}_3$ [8] может быть связано с большим содержанием замещенных атомов по сравнению с другими образцами. Температурные зависимости электропроводности σ (рис. 1, 2) ослабевают с ростом концентрации электронов и содержания замещенных атомов в твердых растворах вследствие снижения подвижности при увеличении числа рассеивающих центров и дополнительного рассеяния на атомах легирующей примеси.

Характер изменения коэффициента термоэдс и электропроводности определяет поведение параметра мощности $\alpha^2\sigma$ в твердых растворах в различных температурных интервалах (рис. 3). В образцах с низкими концентрациями электронов на температурной зависимости параметра $\alpha^2\sigma$ не наблюдается максимума, наличие которого характерно для твердых растворов с более высокими концентрациями электронов (рис. 3). По-видимому, при низких концентрациях электронов положение максимума на зависимости $\alpha^2\sigma$ от T смещается к более низким температурам. Аналогичные изменения $\alpha^2\sigma$ в зависимости от T наблюдались в твердых растворах системы $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ ($y = 0.12$ – 0.36), при этом величина $\alpha^2\sigma$ в составах с замещениями атомов $\text{Se} \rightarrow \text{Te}$ выше, чем при замещениях $\text{Sb} \rightarrow \text{Bi}$ и Se , $\text{S} \rightarrow \text{Te}$ вследствие более высокой подвижности μ_0 [1].

Увеличение $\alpha^2\sigma$ в низкотемпературной области в образцах с низкими концентрациями электронов связано с высокой подвижностью, поскольку в этой области концентраций электронов при значениях коэффициента термоэдс около $\alpha = 285$ – $295 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ начинается заполнение второй дополнительной зоны в зоне проводимости твердых растворов на основе Bi_2Te_3 . Кроме

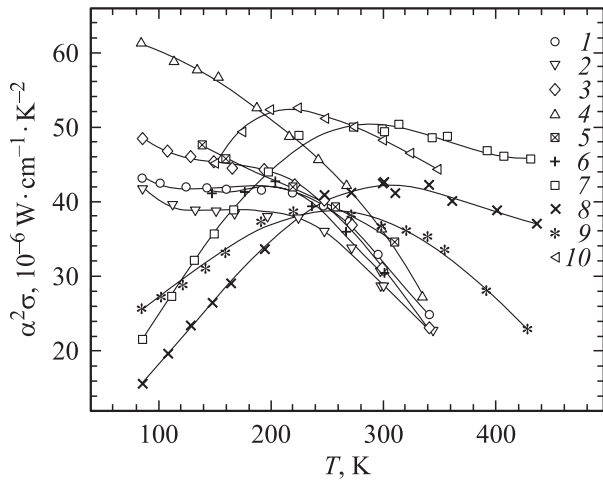


Рис. 3. Температурные зависимости параметра мощности $\alpha^2\sigma$ в твердых растворах $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$. 1 — $x = 0.08$, $y = z = 0.06$; 2 — $x = 0.16$, $y = z = 0.06$; 3 — $x = 0.2$, $y = 0.06$, $z = 0$; 4 — $x = 0$, $y = 0.3$, $z = 0$; 5 — 90 mol.% Bi_2Te_3 + 5 mol.% Sb_2Te_3 + 5 mol.% Sb_2Se_3 [7]; 6 — $(\text{Bi}_{0.8}\text{Sb}_{0.2})_2\text{Te}_3$ [8]; 7 — $x = 0$, $y = z = 0.09$; 8 — $x = 0$, $y = z = 0.15$; 9 — $x = 0.16$, $y = z = 0.12$; 10 — $x = 0$, $y = 0.3$, $z = 0$.

того, росту параметра $\alpha^2\sigma$ способствует ослабление температурной зависимости термоэдс (табл. 1). Увеличение числа замещенных атомов $\text{Sb} \rightarrow \text{Bi}$ и $\text{Se, S} \rightarrow \text{Te}$ в твердых растворах приводит к уменьшению параметра $\alpha^2\sigma$ для всех исследованных концентраций электронов.

Температурные зависимости термоэдс α и электропроводности σ были использованы для определения усредненной эффективной массы m/m_0 и подвижности μ_0 , рассчитанной с учетом вырождения носителей заряда. Расчеты m/m_0 и μ_0 были выполнены с учетом изменений механизмов рассеяния в твердых растворах $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$, связанных с замещениями атомов в подрешетках Bi_2Te_3 .

2. Механизмы рассеяния

Основными механизмами рассеяния в твердых растворах на основе Bi_2Te_3 являются рассеяние на акустических фононах, на ионизированных примесях и на атомах вторых компонентов твердых растворов, которым соответствует параметр рассеяния r , близкий к -0.5 , в случае однозонной модели энергетического спектра с изотропным рассеянием носителей заряда. Изменения параметра r вследствие влияния рассеяния на атомах Sb , Se и S , дополнительного рассеяния на атомах легирующей примеси и влияния второй дополнительной зоны в зоне проводимости твердых растворов были учтены с привлечением данных, полученных из исследований гальваномагнитных коэффициентов (ГМК), и данных о коэффициенте термоэдс [4]. Методика, предложенная в [4], применялась для исследования механизмов рассе-

яния широкого круга твердых растворов n - и p -типа на основе халькогенидов висмута и сурьмы [1,9,10].

Расчетные значения параметра рассеяния r_{eff} и приведенный уровень Ферми η были получены на основании данных о параметре вырождения $\beta_d(r, \eta)$ [4] совместно с данными о коэффициенте термоэдс $\alpha(r, \eta)$. Параметр вырождения $\beta_d(r, \eta)$ в твердых растворах $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$ был определен в рамках многодолинной модели энергетического спектра с изотропным рассеянием носителей заряда на основе экспериментальных данных по ГМК (компонентам тензоров удельного сопротивления ρ_{ii} , магнетосопротивления ρ_{ijkl} и эффекта Холла ρ_{ijk}), измеренным в слабых и промежуточных магнитных полях. В результате расчетов r_{eff} , приведенных по данным измерений ГМК в магнитных полях 25 и 28 кОе, было показано, что значения эффективного параметра рассеяния слабо зависят от состава и концентрации носителей заряда в $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$ и составляют (-0.7) – (-0.8) для исследованных составов (табл. 2).

В отличие от n - $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$ в составах n - $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ [11,12] и p - $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ [13] величина r_{eff} изменялась от -0.35 до -0.8 в зависимости от концентрации, состава и температуры. Полученные особенности поведения величины эффективного параметра рассеяния в твердых растворах $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$ при различных замещениях атомов в подрешетках теллурида висмута ($\text{Se} \rightarrow \text{Te}$; $\text{Sb} \rightarrow \text{Bi}$, $\text{Se} \rightarrow \text{Te}$ и $\text{Sb} \rightarrow \text{Bi}$, $\text{Se, S} \rightarrow \text{Te}$) указывают на изменения механизмов рассеяния носителей заряда.

3. Эффективная масса и подвижность

Величины концентрации носителей заряда в твердых растворах $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$, необходимые для определения усредненной эффективной массы m/m_0 и подвижности носителей заряда с учетом вырождения μ_0 , были определены по данным, полученным при исследовании ГМК, в соответствии с выражением, применимым

Таблица 2. Параметры вырождения β_d , рассеяния r_{eff} и приведенный уровень Ферми η в образцах твердых растворов $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$ с различными концентрациями электронов

N_0 п/п	T, K	x	y	z	β_d	r_{eff}	η	$n,$ 10^{18}cm^{-3}
1	300	0.08	0.06	0.06	0.36	-0.74	-1.38	2.3
	80				0.46	-0.74	0.72	1.8
2	300	0.4	0.06	0.06	0.3	-0.76	-1.36	2.5
	80				0.6	-0.68	0.96	1.8
3	300	0.2	0.15	0.15	0.4	-0.72	-0.84	5
	80				0.49	-0.74	1.54	3
4	300	0.08	0.06	0.06	0.19	-0.72	0.02	11.5
	80				0.46	-0.82	2.58	10

для анизотропных материалов [4] (табл. 2),

$$n = \frac{A(r_{\text{эф}}, \eta) [(\rho_{11}\rho_{1133}/\rho_{123}^2)\beta_d(r_{\text{эф}}, \eta)]^{-1}}{\rho_{123}e}$$

$$= \frac{A(r_{\text{эф}}, \eta)}{\rho_{123}e} \frac{4u}{(1+u)^2}, \quad (1)$$

где $A(r_{\text{эф}}, \eta)$ — Холл-фактор, ρ_{11} , ρ_{1133} , ρ_{123} — компоненты тензоров сопротивления, магнетосопротивления и эффекта Холла соответственно, u — один из параметров многодолинной модели энергетического спектра, определяющих форму поверхности постоянной энергии. Одинаковые величины концентрации, полученные для экспериментальных ГМК и с помощью параметра u (1), подтверждают высокую точность определения параметров эллипсоидов постоянной энергии [4] и свидетельствуют о применимости многодолинной модели для исследования многокомпонентных твердых растворов $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$. Измерения ГМК в твердых растворах $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$ показали, что концентрация электронов в рассматриваемом интервале температур возрастает с ростом T приблизительно на 20%, как и в твердых растворах $p\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ [10].

Температурные зависимости m/m_0 и μ_0 были определены в соответствии с методикой, применявшейся в [9,10], с учетом изменений механизмов рассеяния в твердых растворах $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$.

Как и при исследовании твердых растворов $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ [1,9] и $p\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ [10], в составах $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$ наблюдается увеличение эффективной массы m/m_0 с ростом концентрации носителей и увеличением содержания замещенных атомов в подрешетках Bi_2Te_2 . Величина m/m_0 возрастает при переходе от образцов с низкими концентрациями электронов (около $2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) различного состава (кривые 1–3 на рис. 4) к образцам с высокими концентрациями электронов (кривые 5–8 на рис. 4). В составе $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ ($y = 0.3$, $n \approx 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) эффективная масса выше, чем в $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$, за счет небольшого роста концентрации электронов и изменения состава твердого раствора (соответственно кривые 4 и 1–3 на рис. 4).

Увеличение эффективной массы m/m_0 при переходе от образцов с низкими (кривые 1–4 на рис. 4) к образцам с высокими концентрациями электронов (кривые 5–8 на рис. 4) можно объяснить заполнением дополнительной зоны в зоне проводимости твердых растворов. Эффективная масса возрастает при увеличении содержания замещенных атомов $\text{Sb} \rightarrow \text{Bi}$ (кривые 1, 2 на рис. 4) и при замещениях $\text{S} \rightarrow \text{Te}$ (кривые 6, 5 на рис. 4) в образцах с близкими концентрациями электронов.

Немонотонный характер изменения температурных зависимостей эффективной массы в $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$ приводит к тому, что в степенной зависимости $m/m_0 \sim T^s$ показатель степени s является функцией температуры, как и в

исследованных ранее системах $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ [9] и $p\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ [10].

Характер концентрационных и температурных зависимостей m/m_0 определяется аналогичными зависимостями отношений компонент тензора эффективных масс m_i/m_j и связан с различной анизотропией поверхности постоянной энергии твердых растворов. На величину m/m_0 также оказывают влияние изменение процессов рассеяния носителей заряда вследствие заполнения дополнительной зоны в зоне проводимости твердых растворов и анизотропия рассеяния носителей заряда [1,9].

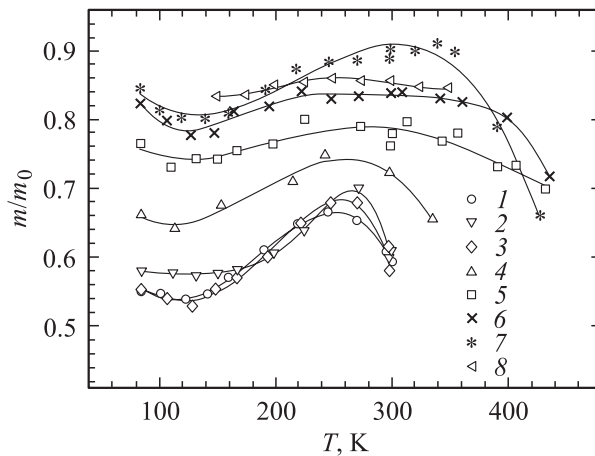


Рис. 4. Температурные зависимости эффективной массы m/m_0 в твердых растворах $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$, n , 10^{19} cm^{-3} : 1 — 0.2 ($x = 0.08$, $y = z = 0.06$); 2 — 0.2 ($x = 0.16$, $y = z = 0.06$); 3 — 0.2 ($x = 0.2$, $y = 0.06$, $z = 0$); 4 — 0.3 ($x = z = 0$, $y = 0.3$); 5 — 1.2 ($x = 0$, $y = z = 0.09$); 6 — 1.45 ($x = 0$, $y = z = 0.15$); 7 — 1 ($x = 0.16$, $y = z = 0.12$); 8 — 1.1 ($x = z = 0$, $y = 0.3$).

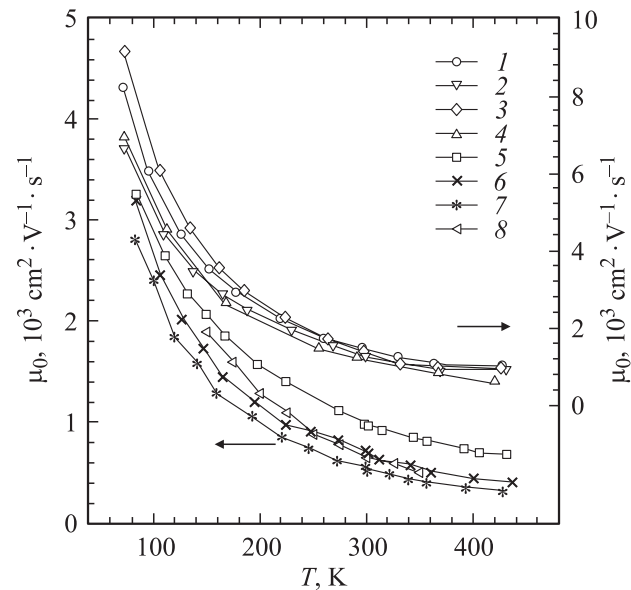


Рис. 5. Температурные зависимости подвижности μ_0 в твердых растворах $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$. Номера кривых соответствуют рис. 4.

Таблица 3. Угловые коэффициенты температурных зависимостей подвижности, рассчитанной с учетом вырождения носителей заряда $s_{\mu 0} = d \ln \mu_0 / d \ln T$ в твердых растворах $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$

Номер кривой на рис. 5	x	y	z	$s_{\mu 0}$	
				80–150 K	150–240 K
1	0.08	0.06	0.06	1.25	
2	0.16	0.06	0.06	1.17	0.54
3	0.2	0.06	0	1.6	0.72
4	0	0.3	0	1.57	1.3
5	0	0.09	0.09	1.4	1.47
6	0	0.15	0.15	1.26	0.76
7	0.16	0.12	0.12	1.68	1.03
8	0	0.3	0	1.62	0.76

На рис. 5 приведены температурные зависимости подвижности μ_0 , рассчитанные с учетом вырождения носителей заряда. В образцах с низкими концентрациями электронов (кривые 1–4 на рис. 5), при которых влияния второй дополнительной зоны практически не наблюдается, наиболее высокая подвижность имеет место в составе с замещениями атомов $\text{Sb} \rightarrow \text{Bi}$ и $\text{Se} \rightarrow \text{Te}$ (кривая 3 на рис. 5). Высокая подвижность в этом образце при $x = 0.2$ $y = 0.06$ связана с отсутствием атомов серы в твердом растворе, поскольку дополнительное рассеяние на атомах S приводит к уменьшению подвижности.

При исследовании концентрационных зависимостей подвижности следует обратить особое внимание на определение концентрации носителей заряда в образцах твердых растворов n - $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$. Расчет концентрации носителей заряда без учета анизотропии исследуемых материалов и отсутствие учета изменений механизмов рассеяния по сравнению с акустическим механизмом ($r = -0.5$) могут привести к увеличению подвижности с ростом концентрации носителей заряда [14]. Расчет подвижности в n - $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$ ($x = 0$, $y = z = 0.15$) для параметра рассеяния $r = -0.5$ показал, что величины μ_0 возрастают от 600 до 690 $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ при 295 K и от 2570 до 2690 $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ при 80 K с ростом концентрации электронов в образцах от 1.2 до 1.45 $\cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. При учете изменений механизмов рассеяния с помощью r_{eff} подвижность μ_0 и угловые коэффициенты температурных зависимостей $|s_{\mu 0}| = d \ln \mu_0 / d \ln T$ уменьшаются с ростом концентрации носителей и увеличением содержания замещенных атомов в твердых растворах вследствие увеличения числа рассеивающих центров (табл. 3).

Как и температурная зависимость эффективной массы, зависимость $\ln \mu_0$ от $\ln T$ не является линейной для всего температурного интервала, где наблюдается примесная проводимость, и может быть представлена в виде $T^s(T)$. Аналогичный характер температурной зависимости подвижности наблюдался в твердых растворах на основе Bi_2Te_3 n - и p -типа [9,10].

При низких концентрациях электронов подвижность μ_0 уменьшается с увеличением количества атомов Sb при одинаковом содержании атомов Se и S (кривые 1, 2 на рис. 5). Более высокая подвижность μ_0 в образце с замещениями $\text{Sb} \rightarrow \text{Bi}$ и $\text{Se} \rightarrow \text{Te}$ указывает на более слабое рассеяние электронов атомами Sb и Se, чем атомами S (кривые 1–3 на рис. 5). В образцах с высокой концентрацией электронов подвижность уменьшается при увеличении содержания атомов S в твердом растворе (кривые 5, 6 на рис. 5). Замещения атомов в обеих подрешетках Bi_2Te_3 приводят к дальнейшему уменьшению подвижности (кривая 7 на рис. 5).

При высоких концентрациях электронов в твердом растворе $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ ($y = 0.3$) (кривая 8 на рис. 5) подвижность и угловые коэффициенты температурных зависимостей подвижности $s_{\mu 0}$ (табл. 3) выше, чем в многокомпонентных твердых растворах с замещениями атомов в обеих подрешетках Bi_2Te_3 с близким общим содержанием замещенных атомов.

4. Теплопроводность кристаллической решетки

Для твердых растворов $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$ при замещениях атомов в обеих подрешетках ($\text{Sb} \rightarrow \text{Bi}$ и Se , $\text{S} \rightarrow \text{Te}$) характерно уменьшение полной теплопроводности κ и ослабление зависимости κ от T , связанное с большими искажениями кристаллической решетки по сравнению с замещениями атомов только в катионной подрешетке Bi_2Te_3 [5–7].

Расчет теплопроводности кристаллической решетки κ_L проводился по формуле

$$\kappa_L = \kappa - \kappa_e, \tag{2}$$

где $\kappa_e = L(r_{\text{eff}}, \eta)\sigma T$ — электронная теплопроводность.

При определении числа Лоренца в твердых растворах $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$ учитывались изменения механизма рассеяния в выражении

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

Замена r на r_{eff} в (3) дает возможность более корректно учесть величину электронной теплопроводности κ_e , чем в случае $r = -0.5$, что особенно важно для исследуемых материалов, в которых электронная составляющая теплопроводности составляет около 10–15% от полной теплопроводности.

Расчеты числа Лоренца для $r = -0.5$ в твердых растворах $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$ для образцов с высокими концентрациями носителей заряда показывают, что значения $L|_{r=-0.5}$ могут быть отрицательными, что не позволяет оценить решеточную теплопроводность в соответствии с выражением (2).

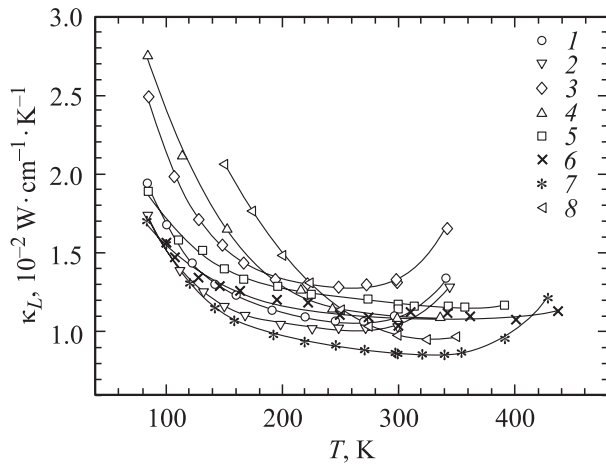


Рис. 6. Температурные зависимости решеточной теплопроводности κ_L в твердых растворах $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$. Номера кривых соответствуют рис. 4.

Решеточная теплопроводность κ_L (рис. 6) в твердых растворах $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$ снижается, и зависимость $\kappa_L(T)$ ослабевает по сравнению с составами $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ (кривая 3) и особенно по сравнению с твердым раствором $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ (кривая 4), в котором нет замещений в катионной подрешетке. С увеличением количества замещенных атомов Sb при равном содержании атомов Se и S в твердых растворах (кривые 1, 2 на рис. 6) величина κ_L уменьшается. Такое изменение κ_L при замещениях атомов в обеих подрешетках Bi_2Te_3 можно объяснить увеличением вклада добавочного теплового сопротивления при введении нейтральных атомов, которые участвуют в образовании твердого раствора замещения. Дополнительные искажения кристаллической решетки Bi_2Te_3 при замещениях атомов Se, S \rightarrow Te по сравнению с замещениями Se \rightarrow Te приводят к уменьшению величины κ_L в связи с различием ковалентных радиусов атомов S и Se [6].

В твердых растворах $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$ с повышением температуры величина $\kappa - \kappa_e$ возрастает вследствие влияния собственной проводимости, и выражение (2) имеет вид

$$\kappa_L = \kappa - \kappa_e - \kappa_{np}, \quad (44)$$

где κ_{np} — теплопроводность за счет влияния собственной проводимости, обусловленная биполярной диффузией.

При низких концентрациях электронов, оптимальных для $T < 240$ K, влияние собственной проводимости проявляется при температурах вблизи комнатной (кривые 1–4 на рис. 6). Рост концентрации носителей и содержания замещенных атомов кроме снижения величины κ_L приводит к увеличению температуры, при которой наблюдается собственная проводимость (кривые 5–8 на рис. 6). В составе с $y = z = 0.15$ (кривая 6 на рис. 6) влияние собственной проводимости

отсутствует в области исследованных температур, что связано с возрастанием ширины запрещенной зоны E_g в твердом растворе $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$ при замещениях Se, S \rightarrow Te [15].

Рассмотренные особенности поведения эффективной массы m/m_0 и подвижности μ_0 совместно с данными по теплопроводности кристаллической решетки κ_L могут быть использованы для анализа термоэлектрической эффективности в твердых растворах $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$ в зависимости от состава, концентрации носителей заряда и температуры [2–4,13].

Список литературы

- [1] В.А. Кутасов, Л.Н. Лукьянова, П.П. Константинов. ФТТ **42**, 1985 (2000).
- [2] L.N. Luk'yanova, V.A. Kutasov, P.P. Konstantinov. In: Proc. of the XIX Int. Conf. on Thermoelectrics. Cardiff, U. K. (2000). P. 391.
- [3] Л.Н. Лукьянова, В.А. Кутасов, П.П. Константинов. В сб.: Докл. IX Межгосударственного семинара „Термоэлектрики и их применения“. СПб (2004). С. 68.
- [4] Л.Н. Лукьянова, В.А. Кутасов, П.П. Константинов, В.В. Попов. ФТТ **48**, 607 (2006).
- [5] В.А. Кутасов, Л.Н. Лукьянова. ФТТ **38**, 2366 (1996).
- [6] Г.Т. Алексеева, М.В. Ведерников, П.П. Константинов, В.А. Кутасов. ФТП **30**, 918 (1996).
- [7] Н.Х. Абрикосов, Л.Д. Иванова, Т.Е. Свечникова, С.Н. Чижевская, Г.А. Иванов, Г.А. Парахин, В.К. Воронин, Т.Е. Свечникова, С.Н. Чижевская, Г.А. Иванов, Г.А. Парахин, В.К. Воронин. Неорганические материалы **25**, 745 (1989).
- [8] A.I. Anykhin, S.Ya. Skipidarov, O.V. Sokolov. Proc. of the XII Int. Conf. on Thermoelectrics. Yokogama, Japan (1993). P. 97.
- [9] В.А. Кутасов, Л.Н. Лукьянова, П.П. Константинов. ФТТ **41**, 187 (1999).
- [10] Л.Н. Лукьянова, В.А. Кутасов, В.В. Попов, П.П. Константинов. ФТТ **46**, 1366 (2004).
- [11] В.А. Кутасов, Л.Н. Лукьянова. ФТТ **26**, 2501 (1984).
- [12] В.А. Кутасов, Л.Н. Лукьянова. ФТТ **28**, 899 (1986).
- [13] Л.Н. Лукьянова, В.А. Кутасов, П.П. Константинов. ФТТ **47**, 224 (2005).
- [14] V.A. Kutasov, L.N. Luk'yanova. Phys. Stat. Sol. (b) **154**, 669 (1989).
- [15] Ч.Д. Бекдурдыев, Б.М. Гольцман, В.А. Кутасов, А.В. Петров. ФТТ **16**, 2121 (1974).