Анализ термоэлектрической эффективности твердых растворов n-$(Bi, Sb)_2$ $(Te, Se, S)_3$ в рамках модели с изотропным механизмом рассеяния

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

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

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

(Поступила в Редакцию 13 апреля 2000 г.)

Проведены исследования термоэлектрических свойств в твердых растворах n-типа $Bi_2Te_{3-y}Se_y$ ($y = 0.12, 0.3, 0.36$), $Bi_{2-x}Sb_xTe_{3-y}Se_y$ ($x = 0.08$ и 0.12, $y = 0.24$ и 0.36), $Bi_2Te_{3-z}S_z$ ($z = 0.12, 0.21$) в температурном интервале 80–300 K в зависимости от концентрации носителей заряда.

Установлено, что наибольшая величина термоэлектрической эффективности Z наблюдалась в твердом растворе $Bi_2Te_{3-y}Se_y$ ($y = 0.3$), содержащем избыточный Te, при оптимальных концентрациях носителей заряда ($0.35 \cdot 10^{19}\,cm^{-3}$) в области температур 80–250 K. Увеличение Z в твердом растворе $Bi_2Te_{3-y}Se_y$ по сравнению с $Bi_{2-x}Sb_xTe_{3-y}Se_y$ и $Bi_2Te_{3-z}S_z$ определяется высокой подвижностью μ_0, ростом эффективной массы m/m_0 при уменьшении температуры, низкой величиной теплопроводности кристаллической решетки κ_L и слабой анизотропией поверхности постоянной энергии в модели с изотропным рассеянием носителей заряда.

Твердые растворы на основе n-Bi_2Te_3 широко используются в качестве n-ветви многокаскадных модулей, обеспечивающих охлаждение до температур ниже 150 K, что требует разработки высокоэффективных термоэлектрических материалов с низкими концентрациями носителей ($n = (3-4) \cdot 10^{18}\,cm^{-3}$), которые являются оптимальными для низкотемпературной области [1,2]. Поэтому анализ параметра β, определяющего произведение ZT, от которого зависит КПД термогенератора или холодильный коэффициент термоэлектрического охлаждающего устройства, является актуальной задачей

$$ZT \sim \beta = \frac{2(2\pi)^{3/2}}{h^3 e} k_0^{7/2} \left(\frac{m}{m_0}\right)^{3/2} \mu_0 T^{5/2} \kappa_L^{-1}, \quad (1)$$

где Z — термоэлектрическая эффективность, m, μ_0, κ_L — эффективная масса плотности состояний, подвижность с учетом вырождения и теплопроводность кристаллической решетки соответственно. Величины, входящие в выражение (1), связаны с параметрами поверхности постоянной энергии и механизмами рассеяния носителей заряда, что дает возможность установить связь между термоэлектрической эффективностью и этими параметрами в зависимости от температуры, концентрации носителей заряда и состава твердого раствора.

1. Многодолинная модель

Твердые растворы $(Bi, Sb)_2$ $(Te, Se, S)_3$ (пространственная группа $R\bar{3}m$) обладают сильной анизотропией кинетических эффектов (исключение составляет коэффициент термоэдс), что связано с особенностями кристаллической структуры и характером химических связей. Для описания поверхностей постоянной энергии таких материалов используется многодолинная модель энергетического спектра [3,4], в которой установлена зависимость между компонентами тензоров сопротивления ρ_{ii}, эффекта Холла ρ_{ijk}, магнетосопротивления ρ_{ijk1} и параметрами, определяющими форму эллипсоидов постоянной энергии u, v, w. Параметры u, v, w связаны с компонентами тензора обратных эффективных масс $\overleftrightarrow{\alpha}$

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

Угол поворота главных осей (θ) эллипсоидов постоянной энергии относительно кристаллографических осей определяется выражением

$$\operatorname{tg} 2\theta = 2\alpha_{23}/(\alpha_{22} - \alpha_{33}). \quad (3)$$

Тензор обратных эффективных масс $\overleftrightarrow{\alpha}$ по отношению к кристаллографическим осям определен следующим образом:

$$\overleftrightarrow{\alpha} = m_0 \overleftrightarrow{T}(\theta) \overleftrightarrow{m}^{-1} \overleftrightarrow{T}^{-1}(\theta). \quad (4)$$

Связь между эффективной массой плотности состояний и компонентами тензора эффективных масс в многодолинной модели имеет вид

$$m = N^{2/3}(m_1 m_2 m_3)^{1/3}, \quad (5)$$

где N — число долин, m_1, m_2, m_3 — главные компоненты тензора эффективных масс.

При исследовании влияния анизотропии поверхности постоянной энергии на величину термоэлектрической эффективности в модели с анизотропным рассеянием носителей заряда [1,2] было показано, что в твердых растворах $Bi_2Te_{3-y}Se_y$ ($0.12 \leqslant y \leqslant 0.36$) при оптимальных концентрациях носителей, близких к концентрации заполнения второй зоны в зоне проводимости, рассеяние носителей близко к изотропному в интервале температур

$80 < T < 150$ K. Поэтому при оптимальных концентрациях для указанной области температур рассеяние носителей можно рассматривать как изотропное. В таком случае время релаксации зависит только от энергии в виде степенной функции

$$\tau = \tau_0 E^{r_{\text{eff}}}, \qquad (6)$$

где τ_0 — множитель, не зависящий от энергии, r_{eff} — эффективный параметр рассеяния [5], интегрально учитывающий, кроме основного механизма рассеяния на акустических колебаниях кристаллической решетки, влияние других возможных механизмов рассеяния (примесное, межзонное).

2. Термоэдс и электропроводность

Исследование термоэлектрических свойств твердых растворов $(Bi, Sb)_2(Te, Se, S)_3$ было проведено на образцах, полученных методом направленной кристаллизации (вертикального зонного выравнивания). Необходимые концентрации носителей в твердом растворе $Bi_2Te_{3-y}Se_y$ ($y = 0.12$–0.36) были получены при добавлении избыточного Te. В твердом растворе $Bi_{2-x}Sb_xTe_{3-y}Se_y$ ($x = 0.08$ и 0.12, $y = 0.24$ и 0.36) кроме избытка Te использовался $CdCl_2$. Легирование $Bi_2Te_{3-z}S_z$ ($z = 0.12$, 0.21) проводилось при введении в твердый раствор $CdCl_2$.

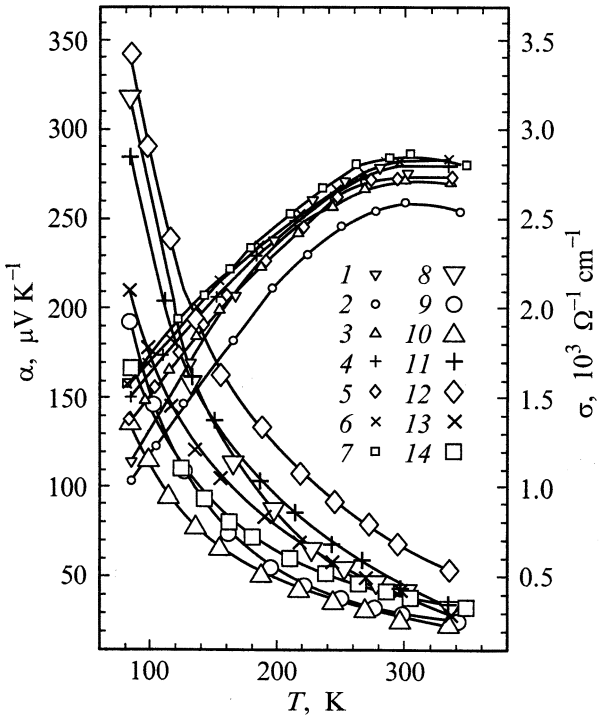

Рис. 1. Температурные зависимости коэффициента термоэдс α (*1–7*) и электропроводности σ (*8–14*) в твердых растворах $Bi_2Te_{3-y}Se_y$, n, 10^{19} cm^{-3}: ($y = 0.12$) *1, 8* — 0.35, *2, 9* — 0.8; ($y = 0.21$) *3, 10* — 0.65; ($y = 0.3$) *4, 11* — 0.35, *5, 12* — 0.8; ($y = 0.36$) *6, 13* — 0.35, *7, 14* — 0.9.

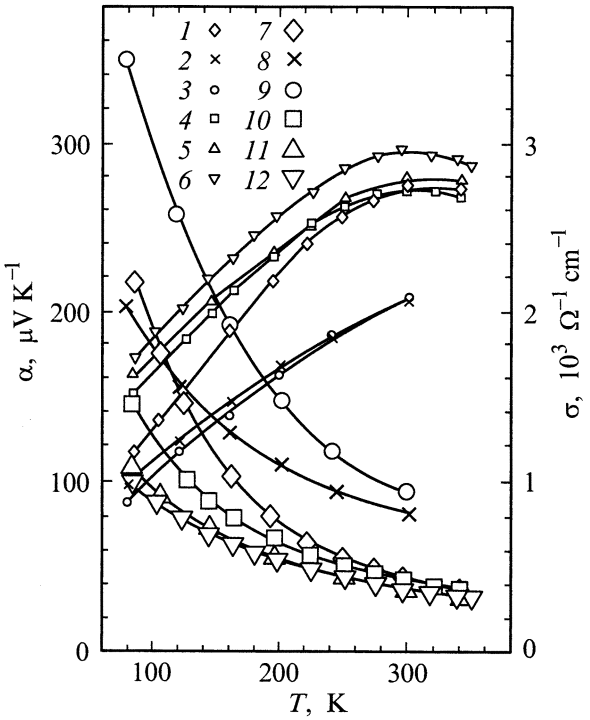

Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента термоэдс α (*1–6*) и электропроводности σ (*7–12*) в твердых растворах $(Bi, Sb)_2(Te, Se, S)_3$. $Bi_{2-x}Sb_xTe_{3-y}Se_y$, n, 10^{19} cm^{-3}: ($x = 0.08$, $y = 0.24$) *1, 7* — 0.7; ($x = 0.12$, $y = 0.36$) *2, 8* — 0.4; *3, 9* — 0.7. $Bi_2Te_{3-z}S_z$, n, 10^{19} cm^{-3}: ($z = 0.12$) *4, 10* — 0.4, *5, 11* — 0.7; ($z = 0.21$) *6, 12* — 0.9.

На рис. 1, 2 приведены экспериментальные температурные зависимости коэффициента термоэдс α и электропроводности σ, которые были использованы для определения произведения $(m/m_0)^{3/2}\mu_0$, входящего в выражение (1), с учетом r_{eff}.

$$\mu_0\left(\frac{m}{m_0}\right)^{3/2} = \frac{\sigma\Gamma(r+3/2)}{2e(2\pi m_0 k_0 T/h^2)^{3/2}F_{r+1/2}(\eta)}, \qquad (7)$$

где $F(r, \eta)$ и $\Gamma(r + 3/2)$ — интеграл Ферми и гамма-функция, η — приведенный уровень Ферми.

Как следует из рис. 1, 2, температурная зависимость коэффициента термоэдс α ослабевает в низкотемпературной области ($80 < T < 150$ K) с ростом количества замещенных атомов и при увеличении концентрации носителей заряда от 0.25 до $0.9 \cdot 10^{19}$ cm^{-3} в исследованных твердых растворах. На ослабление зависимости $\alpha = f(T)$ указывает снижение угловых коэффициентов $s_1 = d\ln\alpha/d\ln T$ (см. табл. 1 и рис. 1, 2).

Температурные зависимости электропроводности σ в области низких температур также ослабевают (угловые коэффициенты $|s_2| = d\ln\sigma_0/d\ln T$ уменьшаются, где σ_0 — электропроводность с учетом вырождения, рассчитанная для r_{eff}, табл. 1) с ростом концентрации n и увеличением количества замещенных атомов в твердом растворе (рис. 1, 2) вследствие увеличения числа рассеивающих центров.

Зависимости параметра $(m/m_0)^{3/2}\mu_0$ от температуры представлены на рис. 3. В области низких температур в твердом растворе $Bi_2Te_{3-y}Se_y$ ($y = 0.12$–0.36) наблюдалось снижение величин $(m/m_0)^{3/2}\mu_0$ с ростом концентрации носителей заряда n, связанное с уменьшением подвижности μ_0 (кривые *1, 4, 6* и *2, 5, 7* на рис. 3). При увеличении концентрации n от 0.25 до $0.9 \cdot 10^{19}\,\mathrm{cm}^{-3}$ в твердых растворах в соответствии с нашими данными, полученными ранее [12], подвижность μ_0 уменьшается значительно сильнее, чем величина $(m/m_0)^{3/2}\mu_0$. Такой характер изменения величины $(m/m_0)^{3/2}\mu_0$ от n определяется концентрационной зависимостью усредненной эффективной массы m/m_0, согласно которой m/m_0 возрастает не только с увеличением концентрации носителей [6], но и при уменьшении температуры от 120 до 80 K [2].

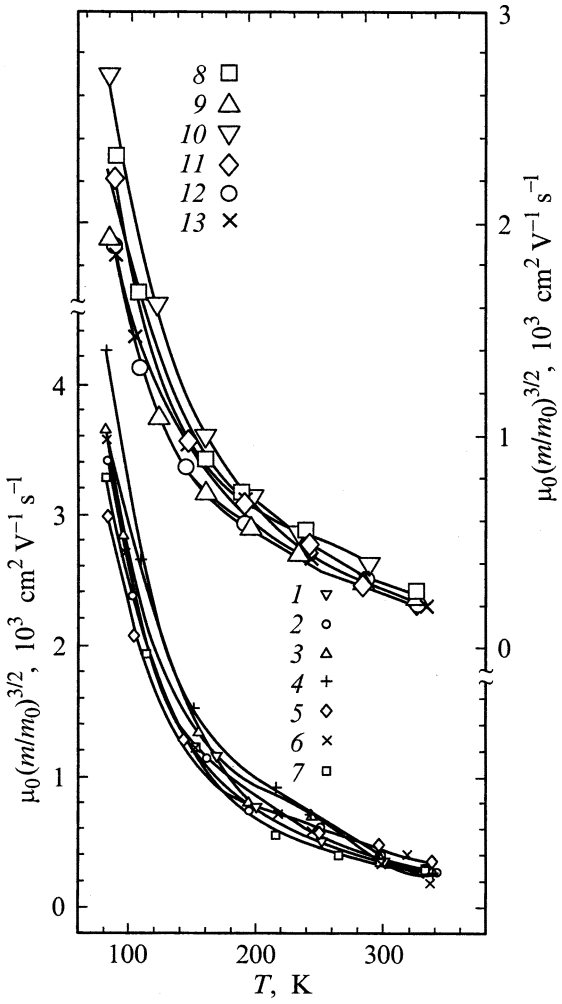

Рис. 3. Температурные зависимости параметра $(m/m_0)^{3/2}\mu_0$ в твердых растворах $(Bi, Sb)_2(Te, Se, S)_3$. $Bi_2Te_{3-y}Se_y$, n, $10^{19}\,\mathrm{cm}^{-3}$: ($y = 0.12$) *1* — 0.35, *2* — 0.8; ($y = 0.21$) *3* — 0.65; ($y = 0.3$) *4* — 0.35, *5* — 0.8; ($y = 0.36$) *6* — 0.35, *7* — 0.9. $Bi_{2-x}Sb_xTe_{3-y}Se_y$, n, $10^{19}\,\mathrm{cm}^{-3}$: ($x = 0.08$, $y = 0.24$) *8* — 0.7; ($x = 0.12$, $y = 0.36$) *9* — 0.4; *10* — 0.7. $Bi_2Te_{3-z}S_z$, n, $10^{19}\,\mathrm{cm}^{-3}$: ($z = 0.12$) *11* — 0.4, *12* — 0.7; ($z = 0.21$) *13* — 0.9.

Таблица 1. Угловые коэффициенты температурных зависимостей $s_1 = d\ln\alpha/d\ln T$, $|s_2| = d\ln\sigma_0/d\ln T$, $|s_3| = d\ln\big((m/m_0)^{3/2}\mu_0\big)/d\ln T$, $|s_4| = d\ln\kappa_L/d\ln T$, $s_5 = d\ln\beta/d\ln T$ в твердых растворах $Bi_{2-x}Sb_xTe_{3-y-z}Se_yS_z$ для $T < 150$ K

$Bi_2Te_{3-y}Se_y$							
y		$n\,10^{19}$, cm^{-3}	s_1	$\lvert s_2\rvert$	$\lvert s_3\rvert$	$\lvert s_4\rvert$	s_5
0.12		0.35	0.86	1.65	1.7	0.75	1.61
		0.8	0.83	1.55	1.66	0.75	1.36
0.21		0.65	0.69	1.51	1.61	0.75	1.56
0.3		0.35	0.55	1.61	1.75	0.73	1.56
		0.65	0.53	1.51	1.57	0.7	1.5
0.36		0.35	0.5	1.42	1.63	0.72	1.52
		0.9	0.48	1.34	1.55	0.71	1.45
z		$Bi_2Te_{3-z}S_z$					
0.12		0.3	0.76	1.38	1.49	0.55	1.5
		0.7	0.58	1.08	1.35	0.49	1.47
0.21		0.9	0.67	0.93	1.26	0.46	1.35
x	y	$Bi_{2-x}Sb_xTe_{3-y}Se_y$					
0.08	0.24	0.7	0.51	1.19	1.4	0.67	1.66
0.12	0.36	0.4	0.46	0.99	1.22	0.71	1.68
		0.7	0.43	0.87	1.03	0.69	1.61

Наибольшее значение параметра $(m/m_0)^{3/2}\mu_0$ для низкотемпературной области наблюдалось в твердом растворе $Bi_2Te_{3-y}Se_y$ ($x = 0.3$) (кривая *4* на рис. 3). Образцу с концентрацией $n \approx 0.35 \cdot 10^{19}\,\mathrm{cm}^{-3}$ соответствует также высокий угловой коэффициент $|s_3| = d\ln(m/m_0)^{3/2}\mu_0/d\ln T$ (см. табл. 1).

В образцах твердого раствора $Bi_2Te_{3-z}S_z$ наблюдалось большее снижение параметра $(m/m_0)^{3/2}\mu_0$ при увеличении концентрации n по сравнению с $Bi_2Te_{3-y}Se_y$ (кривые *8* и *9* на рис. 3). Снижение $(m/m_0)^{3/2}\mu_0$ происходит вследствие значительного уменьшения подвижности с ростом n и снижением m/m_0 с уменьшением температуры от 200 до 80 K. В твердых растворах $Bi_{2-x}Sb_xTe_{3-y}Se_y$ при низких температурах слабое снижение $(m/m_0)^{3/2}\mu_0$ (в отличие от $Bi_2Te_{3-z}S_z$) при увеличении концентрации n от 0.4 до $0.7 \cdot 10^{19}\,\mathrm{cm}^{-3}$ определяется температурной зависимостью эффективной массы, m/m_0, которая возрастает с уменьшением температуры [6–8].

3. Теплопроводность кристаллической решетки

Экспериментальные величины теплопроводности κ использовались для расчета теплопроводности кристаллической решетки κ_L (рис. 4). Для определения электронной теплопроводности κ_e при расчете числа Лоренца $L(r_{\mathrm{eff}}, \eta)$ учитывался эффективный параметр рассеяния

$$L = \left(\frac{k}{e}\right)^2 \left[\frac{(r+7/2)F_{r+5/2}(\eta)}{(r+3/2)F_{r+1/2}(\eta)} - \frac{(r+5/2)^2F^2_{r+3/2}(\eta)}{(r+3/2)^2F^2_{r+1/2}(\eta)}\right]. \quad (8)$$

Использование r_{eff} позволяет учесть не только изменение механизмов рассеяния в твердых растворах, но косвенно и влияние сложной зонной структуры на теплопроводность кристаллической решетки (с помощью концентрационной и температурной зависимости r_{eff} [5]).

Решеточная теплопроводность κ_L слабо уменьшается в твердом растворе $Bi_2Te_{3-y}Se_y$ с увеличением y от 0.12 до 0.36 при сравнении образцов с низкими концентрациями носителей (кривые *1, 4, 6* на рис. 4). Слабое изменение κ_L от количества замещенных атомов Te связано с тем, что небольшого количества атомов Se достаточно для поглощения практически всех коротковолновых фононов, в результате чего увеличение атомов Se не может приводить к значительному снижению κ_L [9]. При более высоких концентрациях носителей снижение κ_L при увеличении y в твердом растворе $Bi_2Te_{3-y}Se_y$ еще более ослабевает (кривые *1* и *2, 4* и *5, 6* и *7* на рис. 4), так как при большой концентрации введенных примесных атомов области искажений кристаллической решетки могут перекрываться. Угловые коэффициенты $|s_4| = d\ln\kappa_L/d\ln T$ (см. табл. 1) также слабо уменьшаются с ростом y в твердом растворе $Bi_2Te_{3-y}Se_y$.

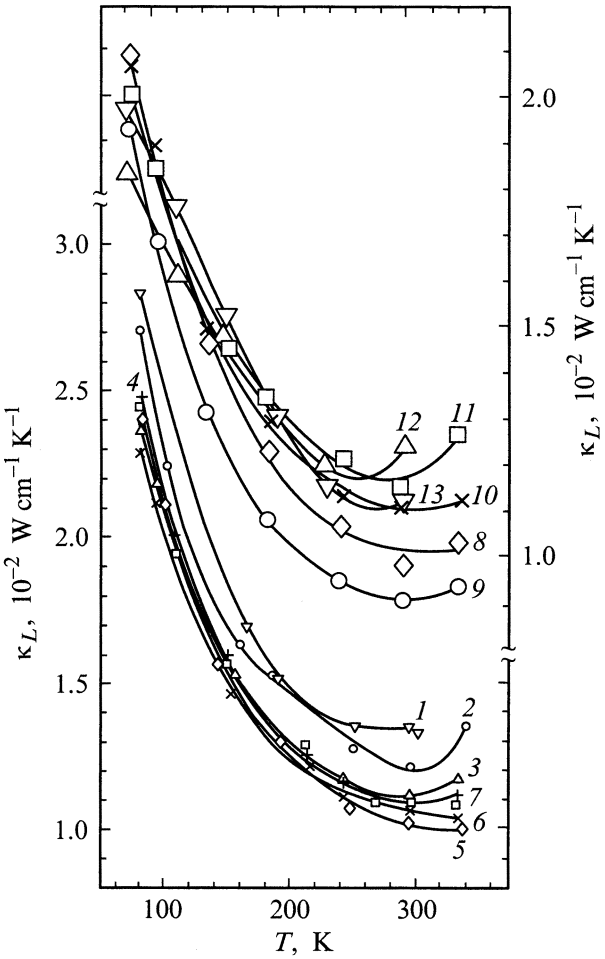

Рис. 4. Температурные зависимости теплопроводности кристаллической решетки κ_L в твердых растворах $(Bi, Sb)_2(Te, Se, S)_3$. Обозначения образцов на рис. 4 в соответствии с рис. 3.

В твердом растворе $Bi_2Te_{3-z}S_z$ (кривые *8–13* на рис. 4) величины κ_L и угловые коэффициента $|s_4|$ снижаются по сравнению с $Bi_2Te_{3-y}Se_y$ (кривые *1–7*). Снижение κ_L происходит вследствие того, что атомы S сильнее рассеивают фононы, чем Se, при этом искажения кристаллической решетки Bi_2Te_3 больше при замещении S $\rightarrow$ Te, чем при замещении Se $\rightarrow$ Te из-за различия ковалентных радиусов атомов S и Se [9].

В твердых растворах $Bi_{2-x}Sb_xTe_{3-y}Se_y$ (кривые *8–10* на рис. 4), где замещение атомов (Sb $\rightarrow$ Bi, Se $\rightarrow$ Te) происходит в обеих подрешетках Bi_2Te_3, наблюдается дальнейшее снижение κ_L по сравнению с твердыми растворами $Bi_2Te_{3-y}Se_y$ и $Bi_2Te_{3-z}S_z$, где замещение атомов происходит только в одной из подрешеток (кривые *8–10* на рис. 4). Такое уменьшение κ_L может быть связано с изменением концентрации "антиструктурного" Bi при образовании твердого раствора $Bi_{2-x}Sb_xTe_{3-y}Se_y$ [9].

Уменьшение κ_L с ростом концентрации носителей в твердом растворе $Bi_2Te_{3-y}Se_y$, содержащем избыточный Te, связано с рассеянием фононов на заряженных примесях при увеличении числа рассеивающих центров. Уменьшение κ_L в твердых растворах $Bi_{2-x}Sb_xTe_{3-y}Se_y$ и $Bi_2Te_{3-z}Se_z$, содержащих кроме избыточного Te в качестве легирущей добавки $CdCl_2$, объясняется более сильным рассеянием на заряженных примесях. Снижение κ_L при увеличении концентрации носителей также может быть связано с влиянием второй зоны в зоне проводимости твердых растворов [10] вследствие дополнительного переноса тепла носителями двух типов, но одного знака.

4. Термоэлектрическая эффективность

Данные по температурным зависимостям $(m/m_0)^{3/2}\mu_0$ и κ_L позволяют рассчитать параметр β (рис. 5), наибольшее значение которого при низких температурах наблюдалось в твердом растворе $Bi_2Te_{3-y}Se_y$ ($y = 0.3$) при оптимальной для низких температур концентрации $n = 0.35 \cdot 10^{19}\,\text{cm}^{-3}$ (кривая *4* на рис. 5). Увеличение параметра β, а следовательно, и величины термоэлектрической эффективности Z (кривая *4* на рис. 6) при $x = 0.3$, связано с высокой подвижностью, увеличением эффективной массы при уменьшении температуры в области $T < 150\,\text{K}$ и низкой величиной решеточной теплопроводности κ_L (кривая *4* на рис. 4). Слабое снижение κ_L при $y = 0.36$ не компенсирует уменьшение параметра $(m/m_0)^{3/2}\mu_0$, что приводит к уменьшению величины β и, следовательно, термоэлектрической эффективности Z (кривые *6* на рис. 5, 6).

Следует отметить, что в твердых растворах $(Bi, Sb)_2(Te, Se, S)_3$ угловые коэффициенты температурных зависимостей всех исследованных величин (см. табл. 1) различаются для низко- ($T < 150\,\text{K}$) и высокотемпературных областей ($150 < T < 250\,\text{K}$), что может быть связано с изменением вклада электрон-

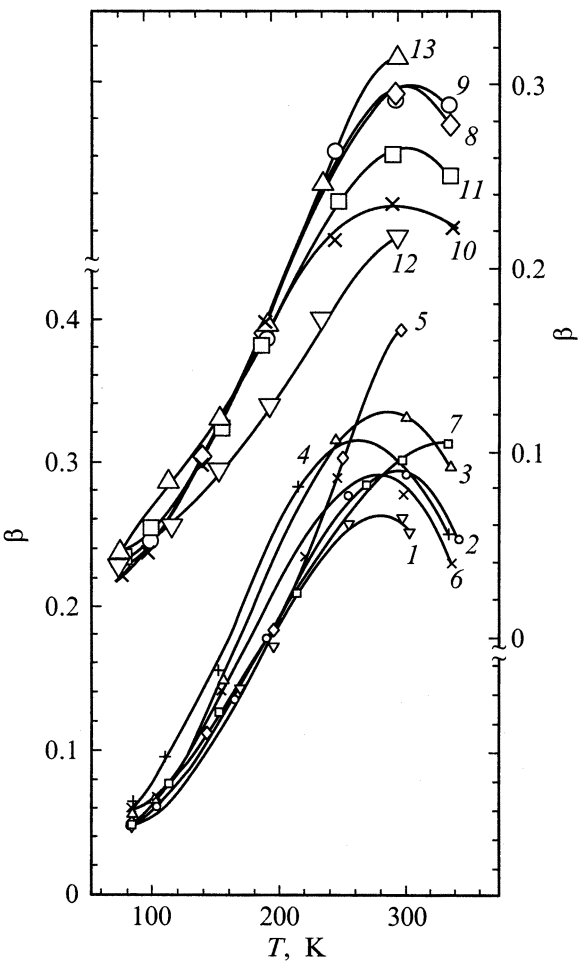

Рис. 5. Температурные зависимости параметра β в твердых растворах $(Bi, Sb)_2$ $(Te, Se, S)_3$. Обозначения образцов на рис. 5 в соответствии с рис. 3.

фононного взаимодействия в различных температурных интервалах [11]. Уменьшение углового коэффициента $s_5 = d \ln \beta / d \ln T$ при низких температурах по сравнению с высокими приводит к увеличению термоэлектрической эффективности.

Несмотря на снижение κ_L (кривые *8–13* на рис. 4), в твердых растворах $Bi_2Te_{3-z}S_z$ $(z = 0.12, 0.21)$ и $Bi_{2-x}Sb_xTe_{3-y}Se_y$ $(x = 0.08,\ y = 0.24)$ параметр β и термоэлектрическая эффективность Z (кривые *8–13* на рис. 5, 6) существенно ниже, чем в $Bi_2Te_{3-y}Se_y$, вследствие значительного уменьшения подвижности.

5. Параметры эллипсоидов постоянной энергии

Выражение (5) совместно с отношениями эффективных масс m_i/m_j [4] дает возможность определить главные оси эллипсоидов постоянной энергии (m_1, m_2, m_3) по отношению к кристаллографическим осям. Для этого были использованы данные по температурным зависимостям отношений компонентов тензоров эффективных масс m_i/m_j в твердых растворах $(Bi, Sb)_2$ $(Te, Se, S)_3$, полученные нами ранее [7,8]. При расчете m_i ось Z или (*3*) была направлена по оси третьего порядка, оси X (*1*) направлены вдоль осей второго порядка (бинарные направления), оси Y (*2*) лежат в плоскостях отражения (биссекторные направления).

В табл. 2 приведены отношения компонентов тензоров эффективных масс m_1, m_2, m_3 в твердых растворах $(Bi, Sb)_2$ $(Te, Se, S)_3$ при $T = 77$ и 150 K, рассчитанные в соответствии с (5). Величины угла поворота (θ) главных осей эллипсоидов относительно кристаллографических осей (в табл. 2 не приведены) составляют 40–44° для всех твердых растворов, кроме $Bi_2Te_{3-y}Se_y$ $(y = 0.12)$ с низкой концентрацией $n = 0.25 \cdot 10^{19}\ cm^{-3}$, где $\theta \approx 22°$, что указывает на отсутствие влияния второй зоны в зоне проводимости твердого раствора [10]. По данным m_2 и m_3 из табл. 2 были построены проекции на плоскость ZY

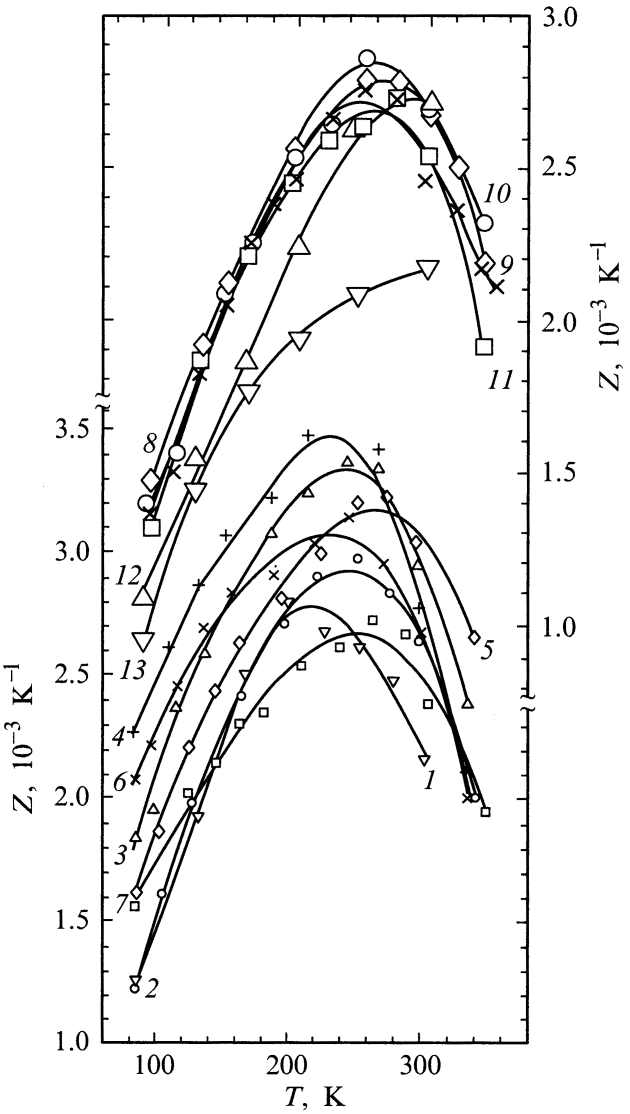

Рис. 6. Температурные зависимости термоэлектрической эффективности Z в твердых растворах $(Bi, Sb)_2$ $(Te, Se, S)_3$. Обозначения образцов на рис. 6 в соответствии с рис. 3.

Таблица 2. Параметры эллипсоидов постоянной энергии в твердых растворах n-$(Bi, Sb)_2$ $(Te, Se, S)_3$

$Bi_2Te_{3-y}Se_y$					
№	y	$n \cdot 10^{19}$, cm^{-3}	$T = 77, 150$ K		
			m_1	m_2	m_3
1	0.12	0.25	0.041	0.22	0.23
			0.043	0.23	0.2
2		0.7	0.027	0.94	0.17
			0.03	1.14	0.16
3	0.3	0.4	0.119	0.49	0.4
			0.067	0.85	0.3
4		1.1	0.055	1.26	0.25
			0.056	2.15	0.11
	x	y	$Bi_{2-x}Sb_xTe_{3-y}Se_y$		
5	0.2	0.3	1.1	0.05	0.34	0.2
				0.051	0.46	0.24
6	0.4	0.6	0.8	0.017	0.17	0.07
				0.015	0.15	0.05
	z		$Bi_2Te_{3-z}S_z$		
7	0.12		0.4	0.049	0.48	0.41
				0.615	0.52	0.23
8			1.3	0.068	0.83	0.17
				0.04	1.2	0.08
9	0.21		0.4	0.06	0.48	0.51
				0.04	1	0.21

Примечание. Для каждой концентрации носителей в верхних строках приведены значения $m_{,1}$, m_2, m_3 при 77 K, в нижних — при 150 K.

одного из шести эквивалентных эллипсоидов постоянной энергии для зоны проводимости твердых растворов $(Bi, Sb)_2$ $(Te, Se, S)_3$ (рис. 7).

В исследованных материалах наибольшее сжатие эллипсоидов наблюдается в бинарном направлении (X). В твердом растворе $Bi_2Te_{3-y}Se_y$ при $T = 77$ K для низких концентраций носителей эллипсоиды слабо вытянуты относительно оси Y' с учетом поворота на угол θ относительно биссекторной кристаллографической оси Y (эллипсоиды *1, 3*, сплошные линии на рис. 7). С понижением температуры эллипсоиды вытягиваются по оси Y' (по биссекторной оси Y с поворотом на угол θ), оставаясь сжатыми по бинарной оси X' (эллипсоиды *1, 3*, штриховые линии на рис. 7). При указанных концентрациях носителей анизотропия рассеяния в твердом растворе $Bi_2Te_{3-y}Se_y$, согласно данным [1,2], незначительная. Аналогичная ориентация эллипсоидов и слабое вытягивание по оси Y' характерны и для твердого раствора $Bi_2Te_{3-z}S_z$ при низких концентрациях ($0.4 \cdot 10^{19}$ cm^{-3}) (эллипсоиды *7, 8* на рис. 7). Однако анизотропия рассеяния в $Bi_2Te_{3-z}S_z$ выше, чем в $Bi_2Te_{3-y}Se_y$ при близких концентрациях носителей.

С увеличением концентрации ($n \geqslant 0.7 \cdot 10^{19}$ cm^{-3}) эллипсоиды становятся более вытянутыми по оси Y', оставаясь сжатыми по бинарной оси X' (эллипсоиды *2, 4, 8, 9* на рис. 7). Такое изменение параметров эллипсоидов, полученное в модели с изотропным рассеянием носителей заряда, указывает на увеличение анизотропии поверхности постоянной энергии.

Следует отметить, что для высоких концентраций n в твердом растворе $Bi_{2-x}Sb_xTe_{3-y}Se_y$ наблюдалось меньшее вытягивание эллипсоидов по Y' (эллипсоиды *5, 6* на рис. 7) по сравнению с $Bi_2Te_{3-y}Se_y$ и $Bi_2Te_{3-z}S_z$. Таким образом, вытягивание эллипсоидов в зоне проводимости $Bi_{2-x}Sb_xTe_{3-y}Se_y$ происходит при более высоких концентрациях носителей, чем в $Bi_2Te_{3-y}Se_y$ и $Bi_2Te_{3-z}S_z$, что связано с изменением массовых параметров m_1, m_2, m_3 (см. табл. 2) в зависимости от концентрации и состава твердого раствора и влиянием анизотропии рассеяния носителей.

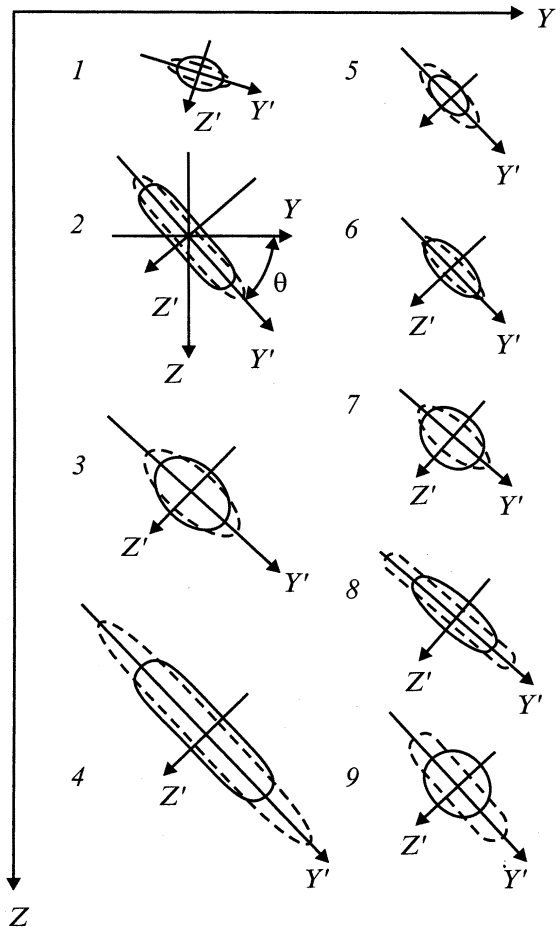

Рис. 7. Проекции одного из шести эквивалентных эллипсоидов постоянной энергии на плоскость отражения YZ для зоны проводимости твердых растворов $(Bi, Sb)_2$ $(Te, Se, S)_3$ при $T = 77$ K (сплошные линии) и $T = 150$ K (штриховые линии). $Bi_2Te_{3-y}Se_y$, n, 10^{19} cm^{-3}: ($y = 0.12$) *1* — 0.25, *2* — 0.7; ($y = 0.3$) *3* — 0.4, *4* — 1.1. $Bi_{2-x}Sb_xTe_{3-y}Se_y$, n, 10^{19} cm^{-3}: ($x = 0.2$, $y = 0.3$) *5* — 1.1; ($x = 0.4$, $y = 0.6$) *6* — 0.8. $Bi_2Te_{3-z}S_z$, n, 10^{19} cm^{-3}: ($z = 0.12$) *7* — 0.4, *8* — 1.3; ($z = 0.21$) *9* — 0.4.

6. Анизотропия параметров эллипсоидов постоянной энергии и термоэлектрическая эффективность

Результаты исследований термоэлектрической эффективности Z и данные об изменениях параметров эллипсоидов постоянной энергии для твердых растворов $(Bi, Sb)_2$ $(Te, Se, S)_3$ позволяют провести совместный анализ этих величин. Наибольшие величины Z наблюдались в твердом растворе $Bi_2Te_{3-y}Se_y$ ($y = 0.3$), содержащем избыточный Te (кривая *4* на рис. 6) при оптимальных концентрациях носителей ($0.35 \cdot 10^{19}\,cm^{-3}$) не только для низкотемпературной области, но и при более высоких температурах вплоть до 250 K. При таких концентрациях n для твердого раствора $Bi_2Te_{3-y}Se_y$ применима однозонная модель зоны проводимости [10], эллипсоиды постоянной энергии слабо вытянуты относительно оси Y с поворотом на угол θ и анизотропия рассеяния носителей является более низкой по сравнению с твердыми растворами при $y = 0.12$ и 0.36. При более высоких концентрациях носителей, когда величина Z уменьшается (кривая *5* на рис. 6), параметры формы эллипсоидов изменяются (эллипсоиды вытягиваются), анизотропия поверхности постоянной энергии увеличивается и анизотропия рассеяния носителей также возрастает.

В твердом растворе $Bi_2Te_{3-z}S_z$ при достаточно низких концентрациях носителей ($n = 0.4 \cdot 10^{19}\,cm^{-3}$) термоэлектрическая эффективность Z (кривая *11* на рис. 6) ниже, чем в $Bi_2Te_{3-y}Se_y$, при этом значительных изменений в параметрах формы эллипсоидов в этих твердых растворах не наблюдалось (эллипсоиды *3* и *7* на рис. 7, табл. 2). Такое снижение величины Z можно объяснить различием в анизотропии рассеяния носителей в $Bi_2Te_{3-y}Se_y$ и $Bi_2Te_{3-z}S_z$. В результате исследования гальваномагнитных свойств твердых растворов $Bi_2(Te, Se, S)_3$ в модели с анизотропным рассеянием [1,2] было показано, что в $Bi_2Te_{3-y}Se_y$ ($y = 0.3$) в области температур $80 \leqslant T \leqslant 150$ K при концентрации $n = 0.35 \cdot 10^{19}\,cm^{-3}$ величины отношений компонентов тензора времени релаксации составляют: $\tau_{22}/\tau_{11} \approx (0.95-1.2)$ и $\tau_{33}/\tau_{11} \approx (0.65-0.9)$ при изменении T от 80 до 150 K. Близкая к 1 величина отношения τ_{22}/τ_{11} указывает на слабую анизотропию рассеяния в твердом растворе $Bi_2Te_{3-y}Se_y$ ($y = 0.3$) как в биссекторном, так и в бинарном направлениях. Незначительное различие в отношениях τ_{22}/τ_{11} и τ_{33}/τ_{11} (не более 30%) связано со слабой анизотропией в плоскости отражения (YZ). В твердом растворе $Bi_2Te_{3-z}S_z$ ($z = 0.21$, $n = 0.4 \cdot 10^{19}\,cm^{-3}$, $80 \leqslant T \leqslant 150$ K) отношение $\tau_{22}/\tau_{11} \approx (0.2-0.5)$, что говорит о более высокой анизотропии рассеяния по сравнению с $Bi_2Te_{3-y}Se_y$ в бинарном направлении. Таким образом, на величину термоэлектрической эффективности в исследованных твердых растворах большее влияние оказывает увеличение анизотропии рассеяния носителей заряда, чем изменение параметров формы эллипсоидов постоянной энергии.

Список литературы

[1] M.V. Vedernikov, V.A. Kutasov, L.N. Luk'yanova, P.P. Konstantinov. Proc. of the XVII Int. Conf. Thermoelectrics. Nagoya, Japan (1998). P. 121.
[2] В.А. Кутасов, Л.Н. Лукьянова, П.П. Константинов. ФТТ **41**, *2*, 187 (1999).
[3] J.R. Drabble, R.D. Groves, R. Wolfe. Proc. Phys. Soc. **71**, *3*, 430 (1958).
[4] L.P. Caywood, G.R. Miller. Phys. Rev. **2**, *8*, 3210 (1970).
[5] В.А. Кутасов, Л.Н. Лукьянова. ФТТ **26**, *8*, 2501 (1984).
[6] В.А. Кутасов, Л.Н. Лукьянова. ФТП **23**, *4*, 652 (1989).
[7] V.A. Kutasov, L.N. Luk'yanova. Phys. Stat. Sol. (b) **154**, 669 (1989).
[8] В.А. Кутасов, Л.Н. Лукьянова. ФТТ **29**, *10*, 2966 (1987).
[9] Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3. Наука, М. (1972). 320 с.
[10] H. Kohker, W. Haigis, A. von Middendorf. Phys. Stat. Sol. (b) **78**, *2*, 637 (1976).
[11] Г.Н. Иконникова, В.А. Кутасов, Л.Н. Лукьянова. ФТТ **32**, *11*, 3350 (1990).