

Эффективная масса, подвижность носителей заряда и решеточная теплопроводность в нанокompозитных термоэлектриках на основе халькогенидов висмута и сурьмы

© Л.Н. Лукьянова, А.А. Шабалдин, А.Ю. Самунин, О.А. Усов

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

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

Поступила в Редакцию 12 августа 2021 г.

В окончательной редакции 28 августа 2021 г.

Принята к публикации 28 августа 2021 г.

В термоэлектриках p -типа на основе халькогенидов висмута и сурьмы с избытком висмута эффективная масса плотности состояний m/m_0 возрастает в нанокompозитном и наноструктурированном твердых растворах по сравнению с базовым материалом, полученным методом направленной кристаллизации. Показано, что увеличение m/m_0 связано с ростом эффективного параметра рассеяния r_{eff} и усилением зависимости времени релаксации от энергии, что характерно для топологических изоляторов. Параметр материала β , пропорциональный термоэлектрической эффективности ZT , при температурах ниже комнатной возрастает сильнее в наноструктурированном составе, чем в нанокompозите с нановключениями SiO_2 вследствие роста m/m_0 и уменьшения решеточной теплопроводности κ_L . При дальнейшем повышении температуры наибольший рост параметра β в базовом материале связан с более высокой подвижностью.

Ключевые слова: халькогениды висмута и сурьмы, наноструктурированные твердые растворы, нанокompозит, эффективная масса.

DOI: 10.21883/FTP.2021.12.51693.09

1. Введение

При разработке высокоэффективных объемных термоэлектрических материалов на основе теллурида висмута, относящихся к топологическим изоляторам, в настоящее время большое внимание уделяется наноструктурированным и нанокompозитным материалам. В работах [1–3] рассматривается возможность повышения термоэлектрической эффективности в топологических термоэлектриках при более детальном подходе к наноструктурированию, поскольку в ТИ линейная дисперсия и связанная с ней непараболичность зонной структуры, вызванные сильным спин-орбитальным взаимодействием, приводят к увеличению энергетической зависимости спектрального распределения средних длин свободного пробега не только фононов, но и электронов.

Возможность повышения термоэлектрической эффективности в материалах на основе теллурида висмута за счет наноструктурирования объемной матрицы, в которую могут быть добавлены наночастицы металлов, полупроводников или нанокерамик в количестве нескольких весовых процентов от исходной матрицы, рассматривается в работах [4–7]. При такой методике формирования нанокompозитных термоэлектриков происходит повышение коэффициента Зеебека, связанное с фильтрацией энергии электронов на вновь сформированных интерфейсах за счет добавления наночастиц [5,7,9]. Повышение коэффициента Зеебека за счет изменения спектрального распределения длин свободного пробега электронов, когда размеры наноструктурированных зе-

рен и включений становятся сравнимыми с длиной свободного пробега электронов, обеспечивает увеличение параметра мощности, компенсируя снижение электропроводности в композитном термоэлектрике.

Однако основное влияние на повышение термоэлектрической эффективности, как правило, происходит за счет снижения решеточной теплопроводности, которое связано с усиленным рассеянием фононов на новых интерфейсах, а именно на границах нанокристаллических зерен и нановключений, а также при рассеянии фононов на дефектах. Наибольшее снижение решеточной теплопроводности наблюдается, когда длина свободного пробега сопоставима с размерами нанокристаллических зерен. Дополнительное снижение полной теплопроводности связано с уменьшением электронной части теплопроводности вследствие снижения электропроводности. Кроме того, снижение электронной теплопроводности и увеличение коэффициента Зеебека может происходить за счет уменьшения влияния биполярной диффузии, как показали теоретические расчеты при анализе транспортных свойств с использованием квантово-механических неравновесных функций Грина, проведенные в работе [10].

Настоящая работа посвящена исследованию температурных зависимостей эффективной массы плотности состояний m/m_0 , подвижности носителей заряда μ_0 , решеточной κ_L и электронной теплопроводности κ_e в твердых растворах $\text{Bi}_{2-x+a}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-b}$ (a и b определяют отклонение от стехиометрии), полученных горячим прессованием нанопорошков. Рассматривается также влия-

ние наноструктурирования и включения микрочастиц SiO_2 в наноструктурированную матрицу на параметр материала β , пропорциональный термоэлектрической эффективности.

2. Эффективный параметр рассеяния

Эффективная масса m/m_0 , подвижность μ_0 , решеточная κ_L и электронная теплопроводность κ_e в наноструктурированных и нанокompозитных твердых растворах $\text{Bi}_{0.45}\text{Sb}_{1.55}\text{Te}_{2.985}$ были определены из анализа термоэлектрических свойств [11] для интервала температур 80–500 К. Расчеты выполнены для эффективного параметра рассеяния r_{eff} в модели энергетического спектра с изотропным рассеянием носителей заряда по методике, применявшейся для объемных и пленочных термоэлектриков на основе Bi_2Te_3 в работе [12].

Эффективный параметр рассеяния r_{eff} и приведенный уровень Ферми η определяли из решения системы уравнений для коэффициента Зеебека $S(r_{\text{eff}}, \eta)$ и параметра вырождения $\beta_d(r_{\text{eff}}, \eta)$ методом наименьших квадратов (рис. 1). Выражения для S и β_d определяли через функции Ферми $F_{r+n}(\eta)$. В методике определения параметра вырождения β_d используются данные по гальваномагнитным эффектам, обработанным в многодолинной модели энергетического спектра [12].

Исследования показали, что параметр рассеяния $|r_{\text{eff}}|$ в выражении энергетической зависимости времени релаксации $\tau = \tau_0 E^r$, где параметр $r = r_{\text{eff}}$ и τ_0 не зависит от энергии, и r_{eff} увеличивается в наноструктурированном, особенно в нанокompозитном материале (рис. 1) по сравнению с базовым твердым раствором. Функции Ферми $F_{r+n}(\eta)$, где индекс $n = 0.5, 1.5, 2.5$, приведенные на (рис. 2), рассчитывали для соответствующих значений r_{eff} (рис. 1).

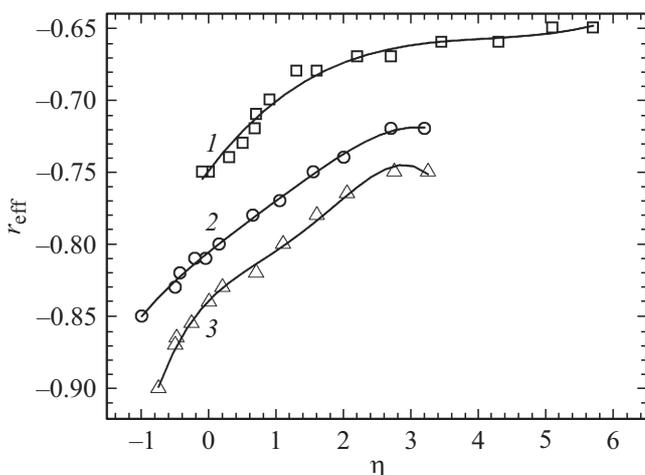


Рис. 1. Эффективный параметр рассеяния r_{eff} в зависимости от приведенного уровня Ферми η в базовом (1), наноструктурированном (2) и нанокompозитном (3) твердом растворе $\text{Bi}_{0.45}\text{Sb}_{1.55}\text{Te}_{2.985}$.

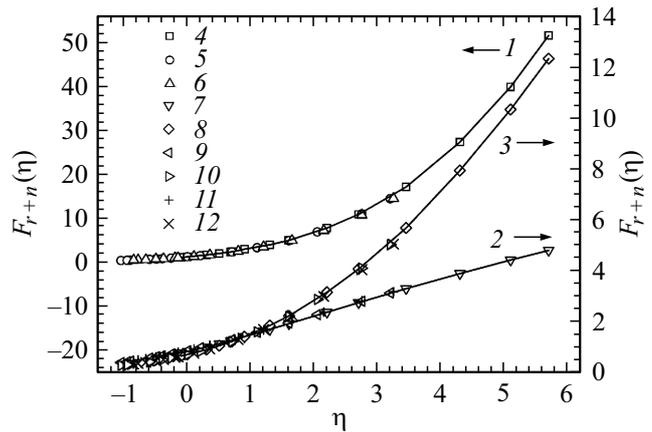


Рис. 2. Функции Ферми $F_{r+n}(\eta)$, где n : 1 — 2.5, 2 — 0.5, 3 — 1.5. 4, 7, 10 — базовый, 5, 8, 11 — наноструктурированный и 6, 9, 12 — нанокompозитный твердый раствор $\text{Bi}_{0.45}\text{Sb}_{1.55}\text{Te}_{2.985}$.

Рост эффективного параметра рассеяния определяет более резкую энергетическую зависимость времени релаксации в исследуемых твердых растворах и является одной из причин эффекта фильтрации носителей заряда при более широком энергетическом спектре электронов, чем фононов в топологических изоляторах, что приводит к росту коэффициента Зеебека [13–16].

3. Эффективная масса и подвижность

Эффективная масса плотности состояний m/m_0 возрастает в наноструктурированном и нанокompозитном материалах по сравнению с базовым твердым раствором во всем исследованном температурном интервале (рис. 3). Наибольшее увеличение m/m_0 наблюдалось в нанокompозите, в котором величина r_{eff} возрастает, что приводит к усилению зависимости времени релаксации от энергии (рис. 1, 3, кривые 1). Положение максимума на температурной зависимости $m/m_0(T)$ в нанокompозите находится вблизи комнатной температуры и смещается к более высоким температурам: до 320 К в наноструктурированном составе и до 360 К в базовом твердом растворе (рис. 3). При дальнейшем росте температуры эффективная масса снижается для всех образцов.

Наиболее высокая подвижность μ_0 была получена в базовом твердом растворе. В наноструктурированном составе, особенно в нанокompозите, величины μ_0 снижались, а наклоны температурных зависимостей $\mu_0(T)$ ослабевали (рис. 3, кривые 4–6). Такое снижение подвижности μ_0 в наноструктурированном и нанокompозитном материалах связано с рассеянием на объемных примесных дефектах и вследствие увеличения рассеивающих центров за счет границ зерен, а в нанокompозитном материале с дополнительным рассеянием на границах нановключений. Возможность повышения подвижности связана с коррекцией технологии формирования исследуемых термоэлектриков для получения

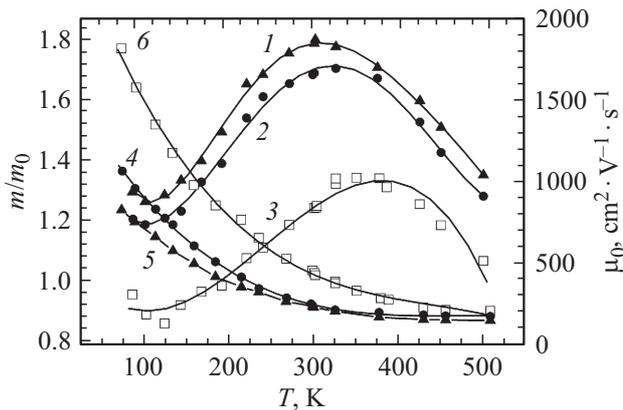


Рис. 3. Температурные зависимости эффективной массы плотности состояний m/m_0 (1–3) и подвижности носителей заряда μ_0 (4–6) в нанокompозите (1, 4), наноструктурированном (2, 5) и базовом (3, 6) твердом растворе $\text{Bi}_{0.45}\text{Sb}_{1.55}\text{Te}_{2.985}$.

нанозерен и наноклучений оптимальных размеров. По оценкам, проведенным в [17], наноструктурирование в ТИ становится наиболее эффективным при размерах зерен в несколько десятков нанометров.

4. Решеточная и электронная теплопроводность. Параметр материала

Температурные зависимости теплопроводности кристаллической решетки κ_L и электронной теплопроводности κ_e (рис. 4) были определены с учетом r_{eff} при расчете числа Лоренца $L(r_{\text{eff}}, \eta)$ с помощью функций Ферми $F_{r+n}(\eta)$, (рис. 2).

Как следует из рис. 4, кривые 1–3, начиная от температур вблизи комнатной и при более высоких температурах, значительно возрастает влияние биполярной диффузии. Поэтому для указанных температур представленные величины на рис. 4 (кривые 1–3) соответствуют сумме $\kappa_L + \kappa_{pn}$, где κ_{pn} — вклад в теплопроводность биполярной диффузии.

По сравнению с исходным термоэлектриком величины κ_L и κ_e становятся значительно меньше в наноструктурированном и нанокompозитном твердых растворах (рис. 4, кривые 5, 6). Такое снижение теплопроводности кристаллической решетки κ_L в твердых растворах $\text{Bi}_{0.45}\text{Sb}_{1.55}\text{Te}_{2.985}$ связано с интенсивным рассеянием фононов на межфазных и межкристаллитных границах и наноклучениях в нанокompозите.

Уменьшение электронной теплопроводности κ_e связано со снижением электропроводности и подвижности (рис. 3, 4, кривые 4–6). Большее снижение κ_e и подвижности μ_0 наблюдалось в нанокompозитном твердом растворе (рис. 3, 4, кривые 6) в низкотемпературном интервале вплоть до комнатной температуры.

Температурные зависимости m/m_0 , μ_0 и κ_L (рис. 3, 4) позволяют определить параметр $\beta \propto ZT$ (рис. 5):

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

При температурах $T < 300$ К параметр β выше в наноструктурированном твердом растворе (рис. 5, кривая 1) за счет роста эффективной массы m/m_0 и снижения решеточной теплопроводности κ_L (рис. 3, 4, кривые 2), чем в нанокompозите и базовом материале (рис. 3, 4, кривые 1, 3). При дальнейшем повышении температуры наибольший рост параметра β наблюдается в базовом твердом растворе вследствие более высокой подвижности и небольшого снижения величины $\kappa_L + \kappa_e$ при $T > 450$ К (рис. 3, 4, кривые 1). В отличие от низкотемпературной области небольшое увеличение β получено при температурах выше комнатной в нанокompозитном твердом растворе по сравнению с наноструктурированным составом, что связано с ростом эффективной массы m/m_0 , который компенсирует

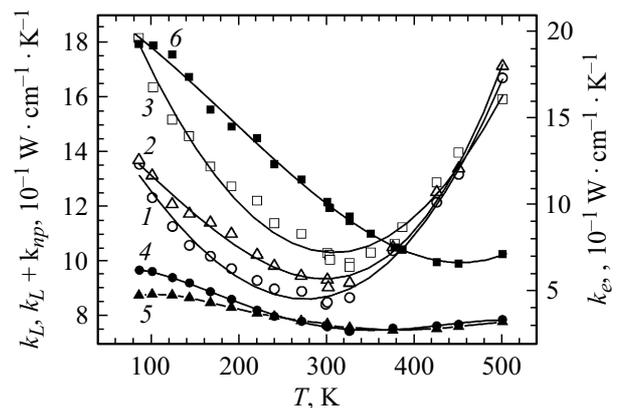


Рис. 4. Температурные зависимости теплопроводности кристаллической решетки κ_L (1–3) и электронной теплопроводности κ_e (4–6) в нанокompозите (1, 4), наноструктурированном (2, 5) и базовом (3, 6) твердом растворе $\text{Bi}_{0.45}\text{Sb}_{1.55}\text{Te}_{2.985}$.

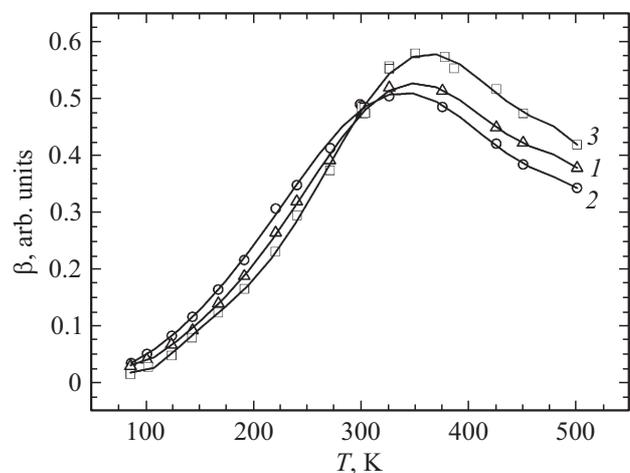


Рис. 5. Температурные зависимости параметра β в нанокompозите (1), наноструктурированном (2) и базовом (3) твердом растворе $\text{Bi}_{0.45}\text{Sb}_{1.55}\text{Te}_{2.985}$.

увеличение $\kappa_L + \kappa_e$ в нанокompозите (рис. 3, 4, кривые 2, 3). Характер поведения параметра β согласуется с величинами ZT , полученными в твердом растворе $\text{Bi}_{0.45}\text{Sb}_{1.55}\text{Te}_{2.985}$ [11]. В наноструктурированном твердом растворе увеличение $\langle ZT \rangle$ достигает 60% в интервале температур 80–320 К, а при температурах выше комнатной термоэлектрическая эффективность возрастает в базовом материале, полученном методом направленной кристаллизации и $ZT_{\text{max}} \approx 1$ при 390 К.

5. Заключение

В результате проведенных исследований в твердых растворах $\text{Bi}_{0.45}\text{Sb}_{1.55}\text{Te}_{2.985}$ были определены эффективная масса плотности состояний m/m_0 , подвижность μ_0 , решеточная κ_L и электронная теплопроводность κ_e для эффективного параметра рассеяния r_{eff} , определяющего энергетическую зависимость времени релаксации. Показано, что с ростом r_{eff} зависимость времени релаксации от энергии усиливается в нанокompозитном и наноструктурированном материале по сравнению с базовым твердым раствором.

Рост эффективной массы плотности состояний m/m_0 в области температур ниже комнатной в термоэлектрике $\text{Bi}_{0.45}\text{Sb}_{1.55}\text{Te}_{2.985}$ вместе со снижением теплопроводности кристаллической решетки κ_L приводит к большему увеличению параметра $\beta \propto ZT$ в наноструктурированном материале, чем в нанокompозите, в котором наблюдается дополнительное снижение подвижности при рассеянии носителей заряда на дефектах, образованных включениями SiO_2 . При температурах выше комнатной в интервале 300–500 К небольшое увеличение параметра β получено в нанокompозитном твердом растворе по сравнению с наноструктурированным составом вследствие роста эффективной массы m/m_0 . Однако при высоких температурах наибольший рост параметра β , связанный с более высокой подвижностью, наблюдается в базовом материале.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-08-00464).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] T.-H. Liu, J. Zhou, M. Li, Z. Ding, Q. Song, B. Liao, L. Fu, G. Chen. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, **115**, 879-885 (2018).
- [2] N. Xu, Y. Xu, J. Zhu. npj Quant. Mater., **2**, 51 (2017)
- [3] J.P. Heremans, V. Jovovic, E.S. Toberer, A. Saramat, K. Kurosaki, A. Charoenphakdee, S. Yamanaka, G.J. Snyder. Science, **321**, 554 (2008).

- [4] W. Xie, J. He, H.J. Kang, X. Tang, S. Zhu, M. Laver, S. Wang, J.R.D. Copley, C.M. Brown, Q. Zhang, T.M. Tritt. Nano Lett., **10**, 3283 (2010).
- [5] B. Madavali, H.S. Kim, K.H. Lee, S.J. Hong. J. Appl. Phys., **121**, 225104 (2017).
- [6] L.Q. Tan, J.F. Li, D.W. Liu, F. Li, Z.Y. Li, M. Zou, K. Wang. Adv. Funct. Mater., **23**, 4317 (2013).
- [7] Y.C. Dou, X.Y. Qin, D. Li, L.L. Li, T.H. Zou, Q.Q. Wang. J. Appl. Phys., **114**, 044906 (2013).
- [8] S. Seo, K. Lee, Y. Jeong, M.-W. Oh, B. Yoo. J. Phys. Chem. C, **119**, 18038 (2015).
- [9] T. Zou, X. Qin, Y. Zhang, X. Li, Z. Zeng, D. Li, J. Zhang, H. Xin, W. Xie, A. Weidenkaff. Sci. Rep., **5**, 17803 (2015).
- [10] S. Foster, N. Neophytou. Comp. Mater. Sci., **164**, 91 (2019)
- [11] А.А. Шабалдин, П.П. Константинов, Д.А. Курдюков, Л.Н. Лукьянова, А.Ю. Самунин, Е.Ю. Стовяга, А.Т. Бурков. ФТП, **53**, 6, 751 (2019).
- [12] L.N. Lukyanova, Yu.A. Boikov, Danilov, O.A. Usov, M.P. Volkov, V.A. Kutasov. Semicond. Sci. Technol., **30**, 015011 (2015).
- [13] G. Jiang, J. Yi, L. Miao, P. Tang, H. Huang, C. Zhao, S. Wen. Sci. Rep., **8**, 2355 (2018).
- [14] R.V. Gorbachev, A.K. Geim, M.I. Katsnelson, K.S. Novoselov, T. Tudorovskiy, I.V. Grigorieva, A.H. MacDonald, S.V. Morozov, K. Watanabe, T. Taniguchi, L.A. Ponomarenko. Nature Physics, **8**, 896 (2012).
- [15] D. Baldomir, D. Failde. Sci. Rep., **9**, 6324 (2019).
- [16] M.K. Jacobsen, R.S. Kumar, A.L. Cornelius, S.V. Sinogeiken, M.F. Nico. J. Phys.: Conf. Ser., **73** (9), 1154 (2012).
- [17] A.J. Minnich, M.S. Dresselhaus, Z.F. Ren, G. Chen. Energy Environ. Sci., **2**, 466 (2009).

Effective mass, charge carrier mobility, and lattice thermal conductivity in nanocomposite thermoelectrics based on bismuth and antimony chalcogenides

L.N. Lukyanova, A.A. Shabaldin, A.Yu. Samunin, O.A. Usov

loffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract In the *p*-type thermoelectrics based on bismuth chalcogenides and antimony with an excess bismuth, the density of states effective mass m/m_0 increases in nanocomposite and nanostructured solid solutions compared with the base material obtained by the direct crystallization method. It is shown that an increase in m/m_0 is associated with an increase in the effective scattering parameter r_{eff} and amplifying the relaxation time of energy, which is typical for topological insulators. The material parameter β , proportional to the thermoelectric efficiency of ZT , at temperatures below room increases stronger in nanostructured composition than in a nanocomposite with the inclusions of SiO_2 due to the growth of m/m_0 and decrease the lattice thermal conductivity κ_L . At high temperatures in the range of 300–500 to the greatest growth of the parameter β in the base material associated with higher mobility.