

Термоэлектрическая эффективность твердых растворов с рассеянием фононов на нецентральных примесях

© Е.А. Гуриева, П.П. Константинов, Л.В. Прокофьева, Ю.И. Равич*, М.И. Федоров

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

* Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 23 июля 2002 г. Принята к печати 6 сентября 2002 г.)

Исследованы коэффициенты термоэдс, электро- и теплопроводности (S , σ и κ) тройного твердого раствора $\text{PbTe}_{1-x}\text{Se}_x$ с $x = 0.1$ и 0.3 и четверного $\text{PbTe}_{1-2x}\text{Se}_x\text{S}_x$ с $x = 0.025, 0.05, 0.1$ и 0.15 . Использовались поликристаллические образцы с концентрацией электронов $(0.5-5.0) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, качество контролировалось путем сопоставления экспериментальных и расчетных значений подвижности при 85 К. Значительное снижение подвижности и появление участка с аномальным ходом $\sigma(T)$ вблизи 77 К обнаружены для четверных сплавов с $x \gtrsim 0.1$, для состава с $x = 0.15$ отмечено также необычное поведение $\kappa(T)$. Согласно оценкам, в данном материале решеточная теплопроводность при температурах 80–300 К остается постоянной. Это означает, что с понижением температуры снижение рассеяния фононов на фононах полностью компенсируется возрастанием рассеяния на примесях. Обнаруженные аномалии в зависимостях $\sigma(T)$ и $\kappa(T)$ обсуждаются с учетом возможного выхода атомов серы в нецентральные положения в решетке. В диапазоне 80–300 К определена термоэлектрическая эффективность Z исследованных сплавов. Максимальную величину Z , несмотря на отмеченное снижение подвижности, имеет четверной состав с $x = 0.1$: при 300 К $Z_{\text{max}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ при концентрации $\sim 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, при 175 К $Z_{\text{max}} = 1.5 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, концентрация при этом снижается до $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Из полученных данных следует, что введение нецентральных примесей благоприятно для повышения Z при $T \lesssim 300 \text{ K}$.

В настоящее время возрастает интерес к созданию термоэлектрических охлаждающих устройств для интервала температур ниже комнатной. Успех в этом направлении будет в значительной степени определяться свойствами термоэлектрических материалов, которые могут быть использованы в такого рода приборах.

В соответствии с выражением, характеризующим связь безразмерной термоэлектрической добротности ZT , определяющей холодильный коэффициент, с параметрами термоэлектрического материала

$$ZT \propto \text{const}(m/m_0)^{3/2} \mu \kappa_L^{-1} T^{5/2},$$

понижение рабочих температур непосредственно приводит к уменьшению ZT . Поэтому для ослабления этой зависимости необходимо создавать в материале условия для достаточно крутого роста подвижности μ с понижением температуры и слабого уменьшения теплового сопротивления решетки ($1/\kappa_L$). Обычно для достижения этой цели используют твердые растворы. Именно так были существенно улучшены термоэлектрические свойства соединения Bi_2Te_3 . Разработка высокоэффективных термоэлектриков на основе тройных систем твердых растворов $(\text{BiSb})_2\text{Te}_3$ и $\text{Bi}_2(\text{TeSe})_3$ привела к созданию и широкому распространению термоэлектрических холодильников для диапазона комнатных температур. Сейчас стоит вопрос, в каком направлении надо изменять составы твердых растворов, чтобы обеспечить высокие значения Z в низкотемпературной области. Материал должен иметь низкую концентрацию носителей тока и характеризоваться оптимальным для данного темпера-

турного интервала рассеянием электронов и фононов на примесях.

В настоящей работе проводится исследование некоторых общих закономерностей, учет которых важен при поиске эффективных низкотемпературных материалов. В качестве объектов исследования выбраны твердые растворы на основе PbTe с электронным типом проводимости, при этом были приняты во внимание следующие соображения. Для приготовления данных материалов, пригодных для термоэлектрических применений, успешно используется металлокерамическая технология, позволяющая получать и надежно воспроизводить однородные поликристаллические образцы заданных состава и уровня легирования с оптимальными термоэлектрическими свойствами. Варьировать концентрацию носителей в этих материалах можно в широких пределах, включая и область слабого легирования, которая в данном случае является рабочей. Электрические и тепловые свойства PbTe и его сплавов с изоэлектронными примесями хорошо изучены [1–4], что облегчает контроль качества экспериментальных образцов и анализ получаемых результатов.

В работе использовались тройные твердые растворы $\text{PbTe}_{1-x}\text{Se}_x$ с $x = 0.1$ и 0.3 и четверные $\text{PbTe}_{1-2x}\text{Se}_x\text{S}_x$ с $x = 0.025, 0.05, 0.1$ и 0.15 . Первая система была одним из объектов, на которых впервые была продемонстрирована эффективность применения твердых растворов для повышения термоэлектрической добротности полупроводникового материала при комнатной температуре. На составе с $x = 0.3$ было получено максимальное для данных сплавов значение термоэлектрической доброт-

Таблица 1. Параметры образцов при $T = 85$ К

№ образца*	Состав	$n, 10^{18} \text{ см}^{-3}$	μ	μ_{imp}	μ_{calc}	μ_{calc}/μ
			$\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$			
1	PbTe	0.5	20125	—	—	—
2	PbTe _{0.95} Se _{0.025} S _{0.025}	0.5	16250	82000	16210	1.0
3	PbTe _{0.9} Se _{0.05} S _{0.05}	0.5	14000	40680	13480	0.96
4	PbTe _{0.8} Se _{0.1} S _{0.1}	0.63	7540	18100	9670	1.28
5	PbTe _{0.70} Se _{0.15} S _{0.15}	0.5	5000	13000	7850	1.57
6	PbTe _{0.9} Se _{0.01}	0.55	17270	47760	14230	0.82
7	PbTe _{0.7} Se _{0.3}	0.61	9530	14760	8620	0.90
8	PbTe _{0.9} Se _{0.05} S _{0.05}	2.0	8820	21700	10520	1.19
9	PbTe _{0.9} Se _{0.05} S _{0.05}	5.0	7500	13170	7170	0.96
10	PbTe _{0.8} Se _{0.1} S _{0.1}	2.0	5230	10630	7000	1.34
11	PbTe _{0.8} Se _{0.1} S _{0.1}	3.3	3750	8180	5640	1.5
12	PbTe _{0.9} Se _{0.1}	1.4	12500	31570	12780	1.02
13	PbTe _{0.9} S _{0.1}	0.49	9180	—	—	—
14	PbTe _{0.8} Se _{0.1} S _{0.1}	0.45	7360	—	—	—
15	PbTe _{0.8} Se _{0.1} S _{0.1}	3.8	3450	—	—	—
16	PbTe _{0.8} Se _{0.1} S _{0.1}	6.8	2920	—	—	—
17	PbTe _{0.8} Se _{0.1} S _{0.1}	16	1920	—	—	—
18	PbTe _{0.8} Se _{0.1} S _{0.1}	34	1000	—	—	—
19	PbTe _{0.8} Se _{0.1} S _{0.1}	52	820	—	—	—

Примечание. * Номера образцов в таблице соответствуют номерам кривых на рисунках.

ности $Z = 1.9 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$ при 300 К [5], для $x = 0.1$ полученное значение было несколько меньше. Вторая система твердых растворов интересна тем, что действие примесных атомов Se и S на рассеяние фононов в многокомпонентном материале не подчиняется аддитивному сложению [6]. Тепловое сопротивление решетки в нем оказывается больше полусуммы решеточных тепловых сопротивлений соответствующих тройных сплавов с концентрацией примесных атомов, равной их полной концентрации в четверном твердом растворе. В настоящей работе предстояло выяснить, как будут соотноситься между собой величины Z для тройных сплавов разного состава при $T < 300$ К, в какой степени эффект неаддитивного сложения примесных тепловых сопротивлений влияет на термоэлектрическую эффективность многокомпонентного твердого раствора и какова в связи с этим перспективность использования в охлаждающих устройствах твердых растворов сложного состава.

Оптимальная концентрация электронов порядка $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, при которой Z в данных материалах достигает максимума при $T < 300$ К, была получена за счет введения небольшого избытка свинца. Более высокие концентрации электронов создавались путем введения хлора. Исследования коэффициентов термоэдс, электро- и теплопроводности проводились в интервале 77–300 К. Параметры использованных образцов при 85 К приведены в табл. 1. Для получения свидетельства, что электронная подвижность не выходит за нижние пределы значений, характерных для рассматриваемых материалов, был выполнен расчет подвижности, обусловленной рассеянием на

нейтральных примесных центрах с использованием данных [2], и определено расчетное значение полной подвижности в предположении, что подвижность в сплавах, ограниченная рассеянием на фононах, равна подвижности в PbTe, приготовленном по той же технологии. Полагалось, что рассеяние электронов на изоэлектронных примесях замещения осуществляется короткодействующим потенциалом примесных атомов, причем константа взаимодействия, определенная ранее для одного состава рассматриваемых твердых растворов [2], сохраняет свое значение и для других составов данной системы. Для твердых растворов PbTe_{1-x}Se_x это значение составляло $9.5 \cdot 10^{-35} \text{ эрг/см}^3$, а для твердых растворов PbTe_{1-2x}Se_xS_x — $10.5 \cdot 10^{-35} \text{ эрг/см}^3$. Полученные результаты для электронной подвижности, представленные в табл. 1, для большинства твердых растворов удовлетворительно совпадают с данными экспериментами. Наибольшее расхождение (приблизительно в 1.3–1.5 раза) отмечается для четверных твердых растворов с $x \gtrsim 0.1$, электропроводность в которых с понижением температуры растет значительно слабее, чем в других материалах (рис. 1), а ее абсолютная величина заметно снижается, когда суммарная концентрация примесей достигает 20 ат% и выше. Для подтверждения, что этот результат не случаен, а является отражением свойств, присущих данным материалам, были проведены исследования температурного поведения электропроводности на дополнительной серии образцов с $x = 0.1$ и концентрацией электронов в диапазоне $4.5 \cdot 10^{17} - 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Результаты измерений (рис. 2) четко указали на су-

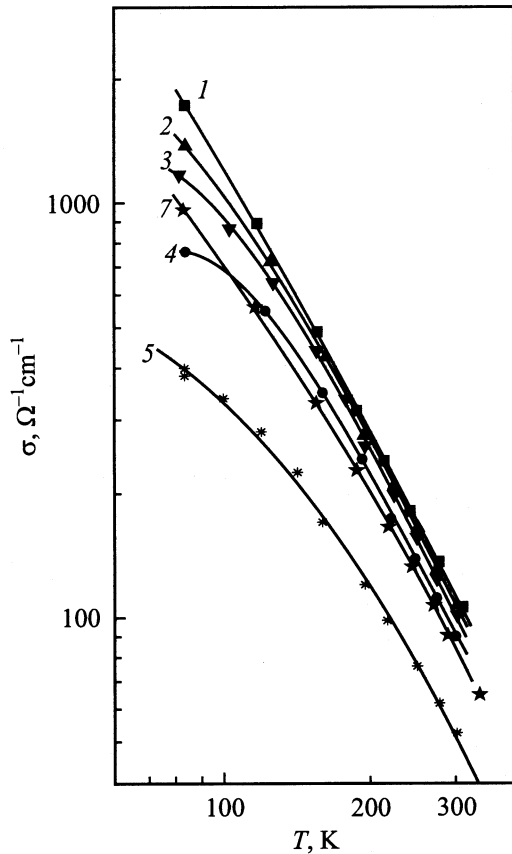


Рис. 1. Температурные зависимости электропроводности твердых растворов разного состава (см. табл. 1) с концентрацией электронов $\sim 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

уществование особенностей — появление участка возрастания сопротивления с понижением температуры в области, близкой к 77 К. С ростом концентрации электронов этот эффект ослабевает, и в образце с наиболее высокой концентрацией указанная особенность по крайней мере при температурах эксперимента не появляется. В образце с самой низкой концентрацией электронов эту особенность можно ожидать при температурах ниже 77 К. Хотя этот эффект невелик, он выходит за рамки возможных экспериментальных погрешностей.

Увеличение электропроводности с повышением температуры может вызываться различными причинами. При концентрации рассеивающих центров Se и S порядка 20 ат% приближение, в котором рассеяние на близкодйствующем потенциале каждого примесного атома рассматривается независимо, по-видимому, следует заменить представлением о рассеянии электронов хаотическим потенциальным рельефом. Случайным рельефом с характерным размером порядка 0.03 эВ были объяснены рост и максимум функции $\sigma(T)$ в PbTe, легированном 12–20 ат% индия, с концентрацией электронов порядка 10^{18} см^{-3} [7,8]. Однако в твердом растворе $\text{PbTe}_{0.8}\text{Se}_{0.1}\text{S}_{0.1}$ рост $\sigma(T)$ наблюдается в ши-

роком интервале концентраций носителей (см. рис. 2), соответствующем области изменения химического потенциала от 0.03 эВ до величины порядка 0.15 эВ [1,9]. При столь высоком значении химического потенциала энергия электронов почти не растет с повышением температуры и исчезает причина, по которой электроны при нагревании меньше рассеиваются потенциальным рельефом.

Кроме того, обсуждаемый эффект не наблюдается в твердых растворах, содержащих только Se, хотя содержание Se в них доходит до 30 ат%. Таким образом, рост функции $\sigma(T)$ связан с такими свойствами примеси S, которыми не обладает Se. Ионы серы имеют меньший радиус, чем ионы Se и тем более Te, места которого в решетке они занимают. Относительно малый размер ионов S может приводить к нецентральному положению этой примеси относительно узла решетки при низких температурах. Имеется несколько альтернативных нецентральных положений примеси, между которыми происходят туннельные переходы. В результате возникают туннельные состояния [10–12], имеющие близко расположенные энергетические уровни. Такие туннельные состояния обладают рядом специфических свойств, в частности они рассеивают носители подобно примесям, вызывающим эффект Кондо [13–16]. При эффекте Кондо удельное сопротивление логарифмически растет при убывании температуры.

Другим эффектом, также связанным с нецентральным положением примесей, является возникновение неупорядоченной дипольной структуры [17]. Неупорядоченная дипольная структура вызывает еще более сильно выра-

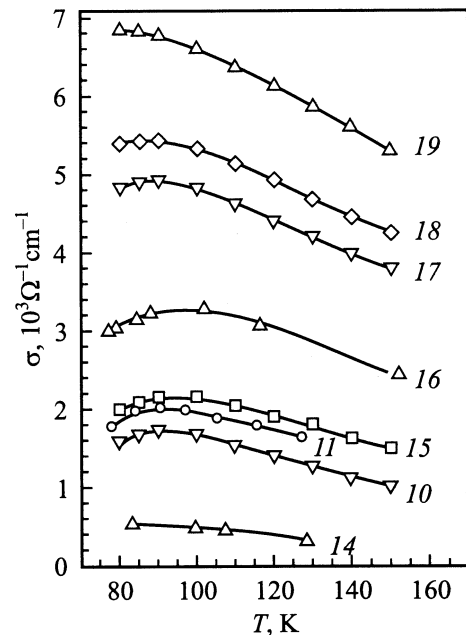


Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности твердого раствора $\text{PbTe}_{0.8}\text{Se}_{0.1}\text{S}_{0.1}$ с концентрацией электронов $4.5 \cdot 10^{17} - 5.2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (см. табл. 1).

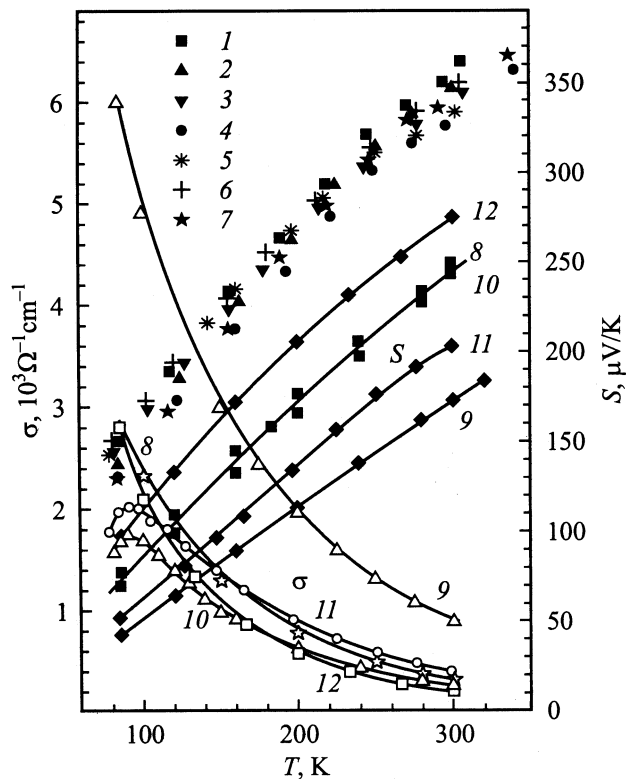


Рис. 3. Температурные зависимости электропроводности и термоэдс в твердых растворах $\text{PbTe}_{1-x}\text{Se}_x$ и $\text{PbTe}_{1-2x}\text{Se}_x\text{S}_x$ при разной концентрации электронов (см. табл. 1).

женное низкотемпературное рассеяние носителей, чем эффект Кондо. Таким образом, нецентральное положение ионов S может качественно объяснить наблюдаемый участок роста электропроводности как функции температуры в твердых растворах $\text{PbTe}_{1-2x}\text{Se}_x\text{S}_x$ при больших значениях x .

Вернемся к полученным экспериментальным результатам. Температурные зависимости коэффициентов электропроводности, термоэдс и теплопроводности твердых растворов и $n\text{-PbTe}$ и рассчитанные по экспериментальным данным значения термоэлектрической эффективности Z представлены на рис. 1 и 3–5. Близость концентраций в образцах разного состава с наименьшим уровнем легирования и отсутствие заметных различий в эффективных массах [18] приводят к отклонениям в величинах термоэдс, не превышающим 10% (кривые 1–7 на рис. 3). Количественные различия в электро- и теплопроводности этих образцов связаны с разными добавками изоэлектронных примесей и несколько отличными концентрациями электронов. При 300 К величины Z обсуждаемых выше составов, имеющих наименьшую концентрацию, за исключением четвертого твердого раствора с $x = 0.15$, близки и значительно превышают соответствующее значение Z в PbTe (пунктирные кривые на рис. 5). С понижением температуры в поведении Z для сплавов появляется отчетливая зависимость

от состава. Сопоставление экспериментальных данных в исследованном интервале температур позволяет сделать ряд заключений. В системе $\text{PbTe}_{1-x}\text{Se}_x$ наблюдается изменение оптимального состава: состав с $x = 0.3$ уже не является лучшим. Это связано с тем, что влияние примесей на подвижность заметно возрастает с понижением температуры. В твердом растворе с $x = 0.3$ оно оказывается слишком большим для наблюдаемого изменения теплопроводности решетки, поэтому максимум в зависимости отношения μ/κ_L от состава смещается в область меньших x . По этой причине меньшая добавка Se оказывается более выгодной, однако и она не приводит к наилучшим результатам. Максимальный выигрыш в Z получен в четверной системе на составах с 5–10 ат% Se и S, $Z_{\text{max}} = 1.5 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ наблюдается при 175 К. Термоэлектрическая эффективность твердого раствора $\text{PbTe}_{0.7}\text{Se}_{0.15}\text{S}_{0.15}$ при 300 К значительно ниже, что связано с более сильным, как отмечалось выше, снижением подвижности. Однако с понижением тем-

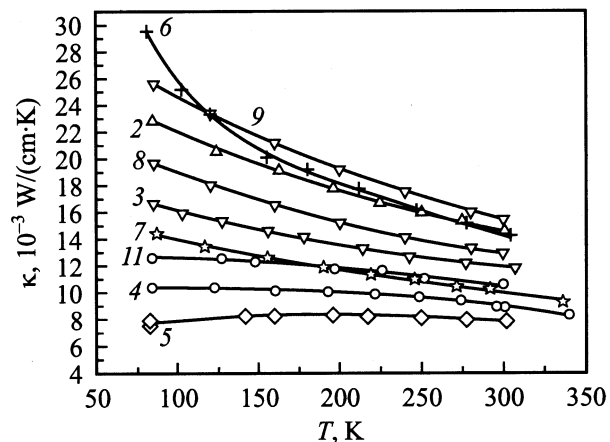


Рис. 4. Теплопроводность как функция температуры для твердых растворов разного состава (см. табл. 1).

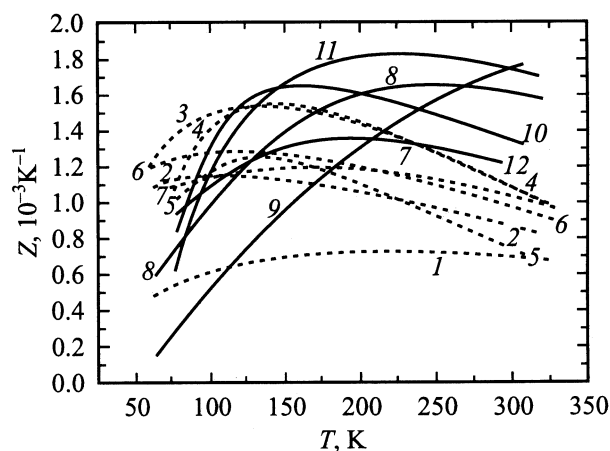


Рис. 5. Термоэлектрическая эффективность твердых растворов $\text{PbTe}_{1-x}\text{Se}_x$ и $\text{PbTe}_{1-2x}\text{Se}_x\text{S}_x$ при разной концентрации электронов (см. табл. 1).

пературы благодаря тому, что теплопроводность этого материала сначала слабо растет, а затем слегка падает (рис. 4), величина Z заметно возрастает и в максимуме не отличается от значений для остальных исследованных материалов. Указанное температурное изменение теплопроводности в рассматриваемых материалах наблюдалось впервые. Оценки решеточного теплового сопротивления при 85 и 300 К, достаточно точные ввиду малого вклада электронов в полную теплопроводность материала, показывают, что его величина в этих материалах практически остается неизменной на уровне $133 \text{ (см} \cdot \text{К)}/\text{Вт}$, в то время как в PbTe при 85 К это значение на порядок меньше.

Таким образом, вклад дополнительного теплового сопротивления, связанного с введением примесей, в данном материале чрезвычайно велик. Дополнительное рассеяние фононов в твердых растворах с большими содержаниями серы может быть вызвано резонансным взаимодействием фононов с возбуждениями, связанными с возможностью нецентрального положения атомов S. Это рассеяние аналогично наблюдаемому в стеклах. Обобщение упомянутого выше понятия о туннельных состояниях привело к представлению о мягких атомных потенциалах [19], из которого следует существование как туннельных состояний, так и локализованных возбуждений других типов. В релаксационных системах, в отличие от туннельных, переходы между потенциальными ямами осуществляются не путем туннелирования, а посредством термической активации. При более высоких энергиях возбуждений существенными становятся квазилокальные низкочастотные осцилляторы.

Взаимодействие фононов, переносящих тепло, с перечисленными системами приводит к росту теплопроводности с температурой, который может компенсироваться убыванием благодаря обычному фонон-фононному рассеянию. Экспериментальное исследование теплопроводности стекол [20] и смешанных кристаллов с нецентральными примесями на основе галоидов калия [21] обнаруживает плато в температурной зависимости при температурах $\sim 10 \text{ К}$; в частично кристаллизованной матрице опала протяженность плато от 50 до 230 К [22] сравнима с наблюдаемой в настоящей работе.

Таким образом, кондо-подобный максимум в температурной зависимости электропроводности и особенности изменения теплопроводности с температурой могут быть вызваны одной и той же причиной — нецентральным положением атомов серы (точнее, мягкими потенциалами, характеризующими состояния атомов S).

Для получения дополнительной информации об изменении термоэлектрической добротности в зависимости от состава при $T < 300 \text{ К}$ были использованы образцы с более высокой концентрацией электронов. Результаты измерения термоэлектрических свойств твердых растворов разного состава с концентрацией электронов $(1-5) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ представлены на рис. 3 и 4, соответствующие кривые $Z(T)$ даны на рис. 5. Полученные результаты однозначно свидетельствуют, что оптимальным для

низких температур является четверной состав с $x = 0.1$, несмотря на гораздо более сильное снижение подвижности, отмеченное выше. При комнатной температуре максимум Z этого материала доходит до $2 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$ при концентрации электронов $\sim 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Для многокомпонентного твердого раствора с $x = 0.05$ величины Z_{max} по абсолютной величине ниже, но зависимость $Z_{\text{max}}(T)$ имеет гораздо более пологий ход в области низких температур, поскольку специфическое низкотемпературное рассеяние электронов в данном материале не наблюдается.

Причиной высоких значений Z_{max} в многокомпонентном сплаве с $x = 0.1$ является большая величина добавочного теплового сопротивления решетки, связанная с рассеянием фононов на нецентральных примесях. При комнатной температуре примесное тепловое сопротивление составляет $59 \text{ (см} \cdot \text{К)}/\text{Вт}$ при фоновой составляющей $50 \text{ (см} \cdot \text{К)}/\text{Вт}$, а при 85 К благодаря возрастанию дополнительного рассеяния фононов становится еще больше ($90 \text{ (см} \cdot \text{К)}/\text{Вт}$), что компенсирует снижение рассеяния фононов на фононах (W_{ph} падает до значения $\sim 13 \text{ (см} \cdot \text{К)}/\text{Вт}$) и способствует сохранению и при низких температурах достаточно высоких значений полного теплового сопротивления решетки в этом материале в сравнении с данными для тройных сплавов.

Эффект дополнительного роста теплового сопротивления решетки благодаря введению нецентральных примесей присущ и другим системам твердых растворов на основе PbTe, в частности многокомпонентной системе Pb(Sn)Te(Se) [23], однако рассчитывать на еще более высокую термоэлектрическую эффективность в этом материале при низких температурах не приходится, поскольку примесные атомы олова не так сильно, как атомы серы, рассеивают фононы [4], в силу чего для значительного снижения решеточной теплопроводности в сплавах Pb(Sn)Te(Se) необходимо вводить большие концентрации указанных добавок. А так как при этом уменьшается запрещенная зона и соответственно эффективная масса электронов, большой выигрыш Z получить не удается. Экспериментальное исследование термоэлектрических свойств твердых растворов $(\text{PbTe})_{1-x}(\text{SnSe})_x$ с $x = 0.1$ и 0.15 при комнатной температуре подтверждает этот прогноз. В табл. 2 дается сопоставление параметров для указанных составов и четверного сплава $\text{PbTe}_{1-2x}\text{Se}_x\text{S}_x$ с $x = 0.1$ при фиксированной величине коэффициента термоэдс. В первых двух сплавах, действительно, ширина запрещенной зоны и соответственно эффективная масса меньше, чем в твердом растворе с серой, так как ниже значения концентрации и значительно выше электронные подвижности. Рост подвижности, однако, не приводит к значительному выигрышу в величине отношения μ/κ_L (относительно μ/κ_L в PbTe), поскольку решеточная теплопроводность этих материалов выше, чем твердого раствора с Se и S. При этом величина Z вообще не превосходит Z твердого раствора $\text{PbTe}_{0.8}\text{Se}_{0.1}\text{S}_{0.1}$ вследствие уменьшения эффективной массы электронов. Что касается величины

Таблица 2.

№ образца	Состав	S , мкВ/К	n , 10^{18} см^{-3}	μ , $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$	κ	κ_L	μ/κ_L	Z , $10^{-3}, \text{K}^{-1}$
					$10^{-3} \text{ Вт}/(\text{см} \cdot \text{K})$			
20	$(\text{PbTe})_{0.9}(\text{SnSe})_{0.1}$	-155	5.0	1425	17.3	11.5	1.53	1.58
21	$(\text{PbTe})_{0.85}(\text{SnSe})_{0.15}$	-157	4.6	126	14.7	9.9	1.64	1.56
22	$\text{PbTe}_{0.8}\text{Se}_{0.1}\text{S}_{0.1}$	-155	5.8	950	12.3	8.0	1.47	1.65

дополнительного теплового сопротивления решетки при введении примесей Sn и Se, то этот эффект, согласно полученным в работе данным, в отличие от результатов [23], гораздо слабее по сравнению с эффектом для Se и S, что, по-видимому, связано с тем, что атомы серы в сравнении с атомами олова с большей вероятностью могут занимать нецентральные положения в решетке при низких температурах. Не случайно, увеличение примесного теплового сопротивления решетки с понижением температуры отмечено для тройного сплава $\text{PbTe}_{1-z}\text{S}_z$ и не обнаружено в тройных сплавах с оловом [4]. Заметим, что тройные твердые растворы $\text{PbTe}_{1-z}\text{S}_z$, как объекты для повышения термоэлектрической эффективности, интереса не представляют, негативными факторами являются весьма низкая растворимость PbS в PbTe [24] и значительное падение подвижности. Так, согласно полученным в работе результатам, в сплаве $\text{PbTe}_{0.9}\text{S}_{0.1}$ (образец 13 в табл. 1) с концентрацией электронов $\sim 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ величина и температурное поведение полного теплового сопротивления решетки практически такие же, как в четверном твердом растворе $\text{PbTe}_{0.9}\text{Se}_{0.05}\text{S}_{0.05}$, но электронная подвижность заметно ниже, поэтому величина Z в интервале 80–300 К не поднимается выше $1.2 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$.

Интересно было бы использовать полученный результат, касающийся роста термоэлектрической эффективности в многокомпонентном сплаве с нецентральной примесью, при разработке эффективных низкотемпературных термоэлектриков на основе твердых растворов $\text{Bi}(\text{Sb})_2\text{Te}(\text{Se})_3$. До сих пор считалось, что в этих материалах действие различных примесей на рассеяние фононов если и отступает от закона аддитивного сложения, то в сторону более слабого рассеяния фононов в твердом растворе с примесями двух сортов. Такой вывод был сделан в работе [25] при изучении теплопроводности данных материалов разного состава в диапазоне 77–300 К. Однако следует отметить, что сопоставление значений теплового сопротивления решетки в тройных и четверном твердых растворах производилось при разных величинах полной концентрации примесных атомов. А поскольку в использованной области составов зависимость решеточной теплопроводности от концентрации примеси отклоняется от линейной и становится более слабой, величина теплового сопротивления решетки четверного состава, соответствующая аддитивному сложению примесных добавок, всегда оказывалась выше экспериментально наблюдаемой величины. Если более

корректно производить сопоставление экспериментальных данных, то результат получается такой же, как и для твердых растворов на основе PbTe. Поэтому в дальнейшем интерес представляют низкотемпературные исследования термоэлектрической эффективности многокомпонентных твердых растворов на основе халькогенидов висмута и сурьмы, в частности традиционного твердого раствора $\text{Bi}_2(\text{TeSe})_3$ n -типа с небольшими добавками серы.

Работа поддержана программой „Интеграция“, проект № 75.

Список литературы

- [1] Ю.И. Равич, Б.А. Ефимова, И.А. Смирнов. *Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS* (М., Наука, 1968).
- [2] Е.А. Гуриева, Б.А. Ефимова, Ю.И. Равич. ФТП, **8**, 1261 (1974).
- [3] Г.Т. Алексеева, Б.А. Ефимова, Л.М. Островская, М.И. Цыпин. ФТП, **4**, 1322 (1970).
- [4] Г.Т. Алексеева, Б.А. Ефимова, Ю.А. Логачев. ФТП, **9**, 128 (1975).
- [5] Т.С. Ставицкая. Автореф. канд. дис. (Л., Ин-т полупроводников АН СССР, 1968) с. 19.
- [6] Г.Т. Алексеева, Б.А. Ефимова, Л.В. Прокофьева, Л.С. Стильбанс. Изв. АН СССР. Неорг. матер., **3**, 320 (1967).
- [7] С.Н. Лыков, Ю.И. Равич, И.А. Черник. ФТП, **11**, 1731 (1977).
- [8] Ю.И. Равич, С.А. Немов. ФТП, **36**, 3 (2002).
- [9] И.Н. Дубровская, Ю.И. Равич. ФТП, **8**, 1455 (1966).
- [10] P.W. Anderson, V.I. Halperin, C.M. Varma. *Phil. Mag.*, **25**, 1 (1972).
- [11] W.A. Phillips. *J. Low. Temp. Phys.*, **7**, 351 (1972).
- [12] R.W. Cochran, R. Harris, J.O. Strom-Olson, M.J. Zuckermann. *Phys. Rev. Lett.*, **35**, 676 (1975).
- [13] X.A. Абдуллин, В.Н. Демин, А.И. Лебедев. ФТТ, **28**, 1020 (1986).
- [14] А.И. Дмитриев, Г.В. Лашкарев, В.И. Литвинов, А.М. Гасков, В.Н. Демин. *Письма ЖЭТФ*, **45**, 304 (1986).
- [15] А.И. Дмитриева, В.И. Лазоренко, Г.В. Лашкарев. ФТТ, **31**, 272 (1989).
- [16] S. Katayama, S. Maekawa, H. Fukuyama. *J. Phys. Soc. Japan*, **56**, 697 (1987).
- [17] А.И. Лебедев, И.А. Случинская. *Письма ЖЭТФ*, **46**, 425 (1987).
- [18] Е.А. Гуриева, Б.А. Ефимова, Ю.И. Равич, Л.В. Бузылева. ФТП, **5**, 1715 (1971).

- [19] Д.А. Паршин. ФТТ, **36**, 1809 (1994).
 [20] R.C. Zeller, R.O. Pohl. Phys. Rev. B, **4**, 2029 (1971).
 [21] F.C. Bauman, J.P. Harrison, W.D. Seward, R.O. Pohl. Phys. Rev., **159**, 691 (1967).
 [22] В.Н. Богомолов и др. ФТТ, **41**, 348 (1999).
 [23] Г.А. Алексеева, Ю.А. Логачев. Изв. АН СССР, Неорг. матер., **17**, 172 (1981).
 [24] Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова. Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$ (М., Наука, 1976) с. 137.
 [25] Е.А. Гуриева, В.А. Кутасов, И.А. Смирнов. ФТТ, **6**, 2453 (1964).

Редактор Т.А. Полянская

Thermoelectrical figure of merit of solid solutions with phonon scattering by off-center impurities

*E.A. Gurieva, P.P. Konstantinov, L.V. Prokofieva, M.I. Fedorov, Yu.I. Ravich**

loffe Physicotechnical Institute
 Russian Academy of Sciences,
 194021 St. Petersburg, Russia

* St. Petersburg State Polytechnical University,
 195251 St. Petersburg, Russia

Abstract The thermopower, electroconductivity and thermal conductivity coefficients (S , σ and κ) have been studied for a ternary solid solution $PbTe_{1-x}Se_x$, $x = 0.1, 0.3$ and quaternary one $PbTe_{1-2x}Se_xS_x$ with $x = 0.025, 0.05, 0.1$ and 0.15 . Polycrystalline samples with electron concentration $(0.5-5.0) \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ were utilized, the quality being checked by comparison of experimental and calculated values of the mobility at 85 K. A considerable decrease in mobility and occurrence of a portion of the curve with an anomalous course of $\sigma(T)$ in the vicinity of 77 K have been found out for quaternary alloys with $x \geq 0.1$; for the composition with $x = 0.15$ an unusual behavior of $\kappa(T)$ has also been marked: as the temperature decreases thermal conductivity at first weakly grows and then slightly drops. Such a change of $\kappa(T)$, according to estimates, means that in the material in questions the lattice thermal conductivity has a constant value in the range of (80–300) K. It is an evidence that with lowering temperature the reduction of phonon scattering on phonons is completely compensated by the increase in scattering on impurities. The anomalies observed on $\sigma(T)$ and $\kappa(T)$ dependencies are discussed taking into account a possibility for sulphur atoms to occupy off-center lattice sites. In the range of (80–300) K the thermoelectrical figure of merit Z of alloys has been determined. The quaternary composition with $x = 0.1$ has the maximum value of Z despite of the marked reduction of mobility. At 300 K $Z_{\text{max}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ as the electron density is $3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. At 175 K $Z_{\text{max}} = 1.5 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, and the density is reduced down to $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. It follows from the data obtained that addition of the off-center impurities is favorable for increasing Z at $T \leq 300$ K.