

ЭФФЕКТИВНАЯ МАССА ПЛОТНОСТИ СОСТОЯНИЙ И ПОДВИЖНОСТЬ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ НА ОСНОВЕ ТЕЛЛУРИДА ВИСМУТА ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

Лукиянова Л.Н.¹, Коробейников И.В.², Овсянников С.В.²,
Щенников В.В.², Кутасов В.А.¹

¹ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт Петербург, ²Институт физики металлов Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия

1. Введение. Твердые растворы на основе теллурида висмута являются одними из наиболее перспективных среди термоэлектриков для высокопроизводительных термоэлементов в области температур 100-500 К [1, 2]. Одним из способов оптимизации таких материалов с целью повышения термоэлектрической эффективности является исследование термоэлектрических параметров при высоких давлениях [3-8]. В представленной работе проведены исследования термоэлектрических свойств под давлением до 8 GPa в многокомпонентных твердых растворах на основе теллурида висмута $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{3-x-y}\text{Se}_x\text{S}_y$ с замещениями атомов в подрешетке теллура $\text{Te} \rightarrow \text{Se} + \text{S}$ при $(x=y=0.09)$ при $(x=0.27, 0.3, y=0)$ и $(x=y=0.09)$. Эти составы характеризуются высокими значениями термоэлектрической эффективности при нормальном давлении в широкой области температур [2, 6, 9].

2. Методика эксперимента. Твердые растворы $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{3-x-y}\text{Se}_x\text{S}_y$ ($x=0.27, 0.3, y=0$ и $x=y=0.09$) для исследований термоэлектрических свойств под давлением были выращены методом направленной кристаллизации. Ось роста в выращенных слитках, состоящих из монокристаллических зерен, направлена перпендикулярно оси третьего порядка C_3 . На слоистых субмикронных образцах, полученных из монокристаллических зерен, были исследованы зависимости коэффициента термоэдс S и удельного сопротивления ρ от давления P по методике, описанной в работах [3-6, 9] при давлении до 8 GPa.

3. Коэффициент термоэдс, удельное сопротивление и параметр мощности. На рис. 1 приведены зависимости коэффициента термоэдс и сопротивления от давления P , из которых следует, что величины термоэдс и сопротивления уменьшаются с ростом P . Эти изменения обратимы до 8

GPa, поскольку при более высоких давлениях происходит структурный фазовый переход [3, 10].

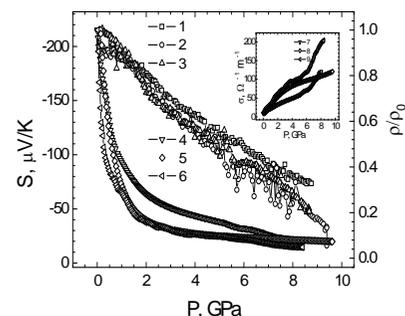


Рис. 1. Зависимости коэффициента термоэдс S и относительного удельного сопротивления ρ/ρ_0 и электропроводности σ от давления для твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x-y}\text{Se}_x\text{S}_y$. x, y : 1, 4, 7 – 0.27, 0; 2, 5, 8 – 0.3, 0; 3, 6, 9 – 0.09, 0.09 $1'$ – значение термоэдс при нормальных условиях.

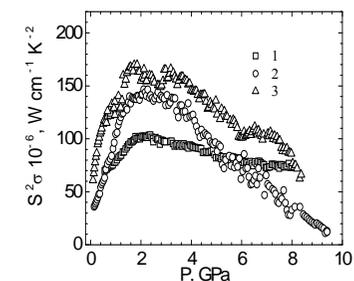


Рис. 2. Зависимости параметра мощности $S^2\sigma$ от давления в твердых растворах $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x-y}\text{Se}_x\text{S}_y$. x, y : 1 – 0.27, 0; 2 – 0.3, 0; 3 – 0.09, 0.09.

Несмотря на снижение коэффициента термоэдс под давлением, параметр мощности увеличивается с ростом P до ~ 2 GPa, достигая максимальных значений в 2-4 раза больших по сравнению с величинами при нормальном давлении (рис.2).

4. Эффективная масса и подвижность. Эффективная масса плотности состояний m/m_0 и подвижность μ_0 носителей заряда в твердых растворах $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$ при давлениях до 8 GPa были определены по методике, в которой учитывалось изменение механизма рассеяния в зависимости от состава твердого раствора [5, 11, 12]. Для расчетов m/m_0 и μ_0 в $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$ использовались результаты исследований термоэлектрических и гальваномагнитных свойств, выполненных при нормальном давлении, что позволило определить величины эффективного параметра рассеяния носителей заряда τ_{eff} и приведенного уровня Ферми η в модели с изотропным рассеянием носителей заряда [11-13].

С увеличением давления P эффективная масса m/m_0 в составах n -типа уменьшается (рис. 3) как и в материалах p -типа [5]. Уменьшение эффективной массы с ростом давления согласуется с данными, полученными для наклонов зависимостей m/m_0 от давления в Bi_2Te_3 , которые имели отрицательные значения [5, 7].

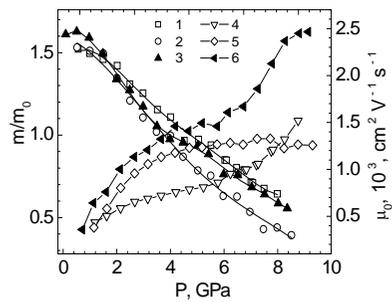


Рис. 3. Зависимости эффективной массы плотности состояний m/m_0 и подвижности μ_0 от давления в твердых растворах $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x-y}\text{Se}_x\text{S}_y$, x, y : 1 – 0, 2, 5 – 0.3, 0; 3, 6 – 0.09, 0.09.

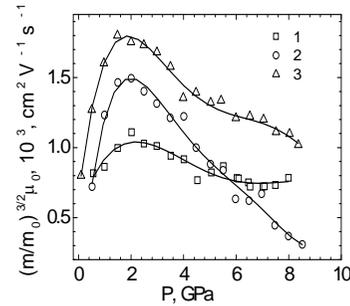


Рис. 4. Зависимости произведения $(m/m_0)^{3/2}\mu_0$ от давления в твердых растворах $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x-y}\text{Se}_x\text{S}_y$, x, y : 1 – 0.27, 0, 2 – 0.3, 0, 3 – 0.09, 0.09.

В составе с замещениями атомов Se+S ($x=y=0.09$) в подрешетке Te наблюдается перегиб в зависимости m/m_0 от P при давлениях около 2-4 GPa, которым соответствуют изменения характера зависимости параметра мощности от давления, что может быть связано с существованием электронного топологического перехода (рис. 2, 3, кривые 3). Подтверждением существования топологического перехода в Bi_2Te_3 являются результаты прецизионных дифракционных исследований зависимости постоянных решетки a и c от давления в работе [14]. Изменения величин a и c сопровождалось резким изменением модуля упругости и его производной и объяснялось [14] электронным топологическим переходом.

Изменения эффективной массы m/m_0 определяется анизотропией многодолинной эллипсоидальной поверхности постоянной энергии в зоне проводимости твердых растворов $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{3-x-y}\text{Se}_x\text{S}_y$ для различных механизмов рассеяния носителей заряда: изотропного и анизотропного [12, 15, 16]. Параметры эллипсоидов постоянной энергии и их ориентация по отношению к кристаллографическим осям в модели с изотропным механизмом рассеяния носителей заряда определяются отношениями компонентов тензора эффективных масс m_i/m_j . Уменьшение эффективной массы m/m_0 с давлением указывает на изменение анизотропии поверхности постоянной энергии, в результате чего происходит дальнейшее сжатие или растяжение осей эллипсоидов вдоль основных кристаллографических направлений (бинарного, биссекторного и

тригонального). Влияние давления на анизотропию поверхности постоянной энергии и анизотропию механизма рассеяния носителей заряда способствует дальнейшему изменению соотношений осей эллипсоидов постоянной энергии и образованию замкнутой поверхности Ферми. С повышением давления поверхность может снова стать разомкнутой при разрыве связей между эллипсоидами [8, 17].

Характер изменений эффективной массы и подвижности носителей заряда, связанный с особенностями сложной зонной структуры твердых растворов $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{3-x-y}\text{Se}_x\text{S}_y$, которые определяются анизотропией поверхности постоянной энергии и механизмами рассеяния носителей заряда, являются причинами немонотонных зависимостей термоэдс и параметра мощности в зависимости от давления, что приводит к росту $S^2\sigma$ (рис. 2, 3).

Подвижность μ_0 , рассчитанная с учетом вырождения, возрастает с увеличением давления в исследованных твердых растворах (рис. 3, кривые 4-6), причем величина μ_0 выше в составе $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x-y}\text{Se}_x\text{S}_y$ при $x=y=0.09$. На зависимости μ_0 от P в $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{3-x-y}\text{Se}_x\text{S}_y$ $x=y=0.09$, наиболее близком к Bi_2Te_3 , получено резкое изменение наклона при $P=2-4$ GPa, связанное с существованием электронного топологического перехода, как и особенность зависимости эффективной массы от давления (рис. 3, кривые 3). Наличие топологических переходов в материалах на основе Bi_2Te_3 подтверждают результаты исследований эффекта де Гааз-ван Альфена [18] и Рамановского рассеяния света [19].

Зависимость от давления произведения $(m/m_0)^{3/2}\mu_0$, которое пропорционально параметру мощности и термоэлектрической эффективности в твердых растворах, приведено на рис. 4. Увеличение $(m/m_0)^{3/2}\mu_0$, как и параметра мощности, наблюдается при повышении давления до 2 GPa в исследованных составах $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{3-x-y}\text{Se}_x\text{S}_y$. Наибольший рост $(m/m_0)^{3/2}\mu_0$ обнаружен в твердом растворе при $x=y=0.09$ вследствие увеличения подвижности по сравнению с другими составами (рис. 2, 4, кривые 3).

Для твердых растворов $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{3-x-y}\text{Se}_x\text{S}_y$, содержащих небольшое количество атомов серы, характерно снижение теплопроводности кристаллической решетки и полной теплопроводности при нормальном давлении. Исследование теплопроводности под давлением в материалах на основе теллурида висмута показали, что не следует ожидать значительного увеличения теплопроводности [7, 9]. Оценки теплопроводности κ в материалах n и p -типа показывают, что рост κ в интервале давлений 2-4 GPa не превышает 50% [9].

Таким образом, твердые растворы n-типа $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x-y}\text{Se}_x\text{S}_y$, в которых было получено повышение параметра мощности под давлением, могут быть использованы для создания термоэлементов с улучшенными значениями термоэлектрической эффективности, достигающими 50-70% в области давлений 2-4 ГПа.

5. Заключение. В результате проведенных исследований термоэлектрических свойств под давлением до 8 ГПа в твердых растворах n- $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x-y}\text{Se}_x\text{S}_y$ ($x=0.27, 0.3, y=0$ и $x=y=0.09$) получено увеличение параметра мощности во всех составах по сравнению с нормальными условиями в 2-3.5 раза. Обнаруженное увеличение параметра мощности с давлением, которое пропорционально произведению $(m/m_0)^{3/2}\mu_0$, определяется изменениями эффективной массы плотности состояний m/m_0 и подвижности носителей заряда μ_0 , связанными с особенностями анизотропии поверхности постоянной энергии и механизма рассеяния носителей заряда в твердых растворах n- $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x-y}\text{Se}_x\text{S}_y$.

Особенности зависимостей эффективной массы m/m_0 и подвижности μ_0 в виде резких изменений наклонов в интервале давлений 2-4 ГПа в составе при $x=y=0.09$ объясняются существованием электронного топологического перехода. Оценки теплопроводности в материалах показывают, что в интервале давлений 2-4 ГПа увеличение теплопроводности составляет около 50%. Поэтому есть основания считать, что твердые растворы n-типа $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x-y}\text{Se}_x\text{S}_y$ могут быть использованы для создания термоэлементов с повышенной термоэлектрической эффективностью, по оценкам составляющей 50- 70% в области давлений 2-4 ГПа по сравнению с нормальными условиями.

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме «Поток» и при финансовой поддержке УрО РАН в рамках программы ориентированных фундаментальных исследований (проект №13-2-032-ЯЦ), и частично проекта РФФИ № 13-08-00307, проекта РФФИ № 14-08-31023 мол_a и проекта РФФИ № 14-02-00622а.

ЛИТЕРАТУРА

1. L.N. Lukyanova, V.A. Kutasov, P.P. Konstantinov, V.V. Popov. *Thermoelectrics Handbook Thermoelectrics and its Energy Harvesting. Modules, Systems, and Applications in Thermoelectrics* ed. D.M. Rowe (Taylor & Francis Group, Boca Ration, London, N Y: CRC Press) B 2. 7-1 - 7-18 (2012).
2. V.A. Kutasov, L.N. Lukyanova, M.V. Vedernikov. *Thermoelectrics Handbook Macro to Nano* ed D.M. Rowe (Taylor & Francis Group, Boca Raton, London, N Y: CRC Press) 37-1 - 37-18 (2006)

3. S. V. Ovsyannikov, V. V. Shchennikov, G. V. Vorontsov, A. Y. Manakov, A. Y. Likhacheva, and V. A. Kulbachinskii. *J. Appl. Phys.* **104**, 53713 (2008)
4. S.V. Ovsyannikov, V.V. Shchennikov. *Chemistry of materials* **22**, 3, 635 (2010).
5. С.В. Овсянников, Ю.А. Григорьева, Г.В. Воронцов, Л.Н. Лукьянова, В.А. Кутасов, В.В. Щенников. *ФТТ* **54**, 2, 246 (2012).
6. S. V. Ovsyannikov, I. V. Korobeinikov, N. V. Morozova, A. Misiuk, N. V. Abrosimov, and V. V. Shchennikov. *Appl. Phys. Lett.* **101**, 062107 (2012)
7. А.А. Аверкин, О.С. Грязнов, Ю.З. Санфиоров, В.В. Селезнев. Докл. Всесоюз. совещ. Термоэлектрические материалы и пленки. ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Л. (1976). С. 8.
8. V.B. Ansin, M.S. Bresler, I.I. Farbshtein, E.S. Itskevich, Yu.V. Kosishkin, V.A. Sukhoparov, A.S. Telepnev, V.G. Veselago. *Phys. Stat. Solidi B* **48**, 531 (1977).
9. L. N. Lukyanova, V. A. Kutasov, P. P. Konstantinov, V.V. Popov. *Advances in Science and Technology* **74**, 77 (2010).
10. M.K. Jacobsen. *Journal of Physics: Conference Series*, **73**, Issue 9, 1154 (2012).
11. Jinggeng Zhao, Haozhe Liu, Lars Ehm, Dawei Dong, Zhiqiang Chen and Genda Gu. *J. Phys.: Condens. Matter* **25** (2013) 125602.
12. Л.Н. Лукьянова, В.А. Кутасов, В.В. Попов, П.П. Константинов. *ФТТ*, **46**, 8, 2143 (2004).
13. Л.Н. Лукьянова, В.А. Кутасов, П.П. Константинов. *ФТТ*, **50**, 12, 2143 (2008).
14. Л.Н. Лукьянова, В.А. Кутасов, П.П. Константинов, В.В. Попов. *ФТТ*, **48**, 4, 607 (2006).
15. A. Polian, M. Gauthier. *Phys Rev. B* **83**, 113106 (2011).
16. Л.Н. Лукьянова, В.А. Кутасов, П.П. Константинов, В.В. Попов. *ФТТ*, **52**, 8, 1492 (2010).
17. Л.Н. Лукьянова, В.А. Кутасов, П.П. Константинов, В.В. Попов. *ФТТ*, **50**, 4, 577 (2008).
18. Е.С. Ицкевич, Л.М. Каширская, В.Ф. Крайденев. *ФТП*, **31**, 3, 335 (1997).
19. В.В. Сологуб, М.Л. Шубников, Е.С. Ицкевич, Л.М. Каширская, Р.В. Парфеньев, А.Д. Голецкая. *ЖЭТФ*, **79**, 6(12), 2374 (1980).
20. F.J. Manjon, R. Vilaplana, O. Gomis, E. Perez-Gonzalez, D. Santamaria-Perez, V. Marin-Borras, A. Segura, J. Gonzalez, P. Rodriguez-Hernandez, A. Munoz, C. Drasar, V. Kucek, and V. Munoz-Sanjose. *Phys. Stat. Solidi B* **250**, 4, 669 (2013).