

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ГАЛЬВАНОМАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА  
МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ  
ТЕЛЛУРИДА ВИСМУТА n-ТИПА ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ ВЫШЕ  
КОМНАТНОЙ

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

ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт Петербург, Россия

**1. Введение.** Твердые растворы на основе на основе халькогенидов висмута и сурьмы известны как высокоэффективные термоэлектрики, которые используются в термоэлектрических модулях, работающих при оптимальных составах и концентрациях носителей заряда в области температур выше комнатной. Эти объемные термоэлектрики продолжают быть востребованными в настоящее время [1-3], несмотря на значительные достижения последних лет в получении наноматериалов [4-7]. В работе исследованы термоэлектрические и гальваномагнитные свойства многокомпонентных твердых растворов n-типа проводимости с замещениями атомов Bi→Sb и Te→Se+S в обеих подрешетках  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Анализ особенностей изменения термоэлектрической эффективности  $Z$  проведен с помощью величин эффективной массы, подвижности и теплопроводности кристаллической решетки для различных составов твердых растворов и концентраций носителей заряда для параболической модели энергетического спектра с изотропным рассеянием. Изменения параметров поверхности постоянной энергии и механизма рассеяния носителей заряда учтены в рамках многодолинной модели энергетического спектра.

**2. Методика эксперимента.** Объемные образцы многокомпонентных твердых растворов n-типа проводимости с замещениями атомов Bi→Sb и Te→Se+S в обеих подрешетках теллурида висмута  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  для исследований термоэлектрических свойств были получены методом направленной кристаллизации [8]. Слитки состояли из монокристаллических зерен, преимущественно ориентированных вдоль оси роста, которая перпендикулярна оси  $C_3$ . Плоскости спайности (0001) в зернах направлены параллельно оси роста. Образцы для исследований гальваномагнитных свойств были вырезаны из таких монокристаллических зерен.

**3. Термоэлектрические свойства.** На рис. 1 приведены зависимости параметра мощности в твердых растворах  $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$ . С ростом концентрации носителей и количества замещенных атомов наблюдается сдвиг максимума параметра мощности в сторону высоких температур вследствие увеличения ширины запрещенной зоны  $E_g$  [9] в составах с замещениями Te→Se ( $y=0.6$  и  $0.9$ ) по сравнению с замещениями Te→Se+S при  $y=z=0.15$  (рис.1, кривые 4-6). Высокие значения параметра мощности в интервале 300-450 К были получены в составе с небольшими замещениями атомов в подрешетке Te→Se+S ( $x=0, y=z=0.09$ ). На характер изменения параметра мощности также оказывает влияние изменение механизма рассеяния носителей заряда при различных замещениях атомов в подрешетках теллурида висмута и изменение параметров постоянной энергии в зоне проводимости твердых растворов. С ростом концентрации носителей на вид зависимости  $\alpha^2\sigma$  от  $T$  оказывает влияние степень заполнения второй зоны в зоне проводимости твердого раствора.

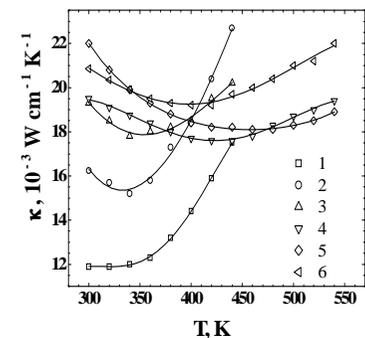
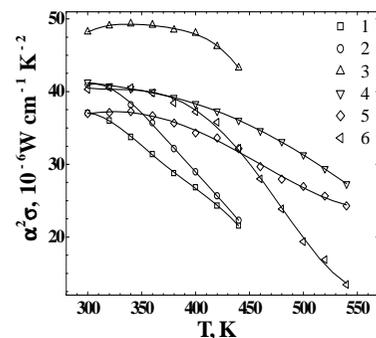


Рис.1. Температурные зависимости параметра мощности  $\alpha^2\sigma$  в твердых растворах  $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$  (1-6). 1-( $x=0.16, y=z=0.12$ ), 2-( $x=0.16, y=z=0.06$ ), 3-( $x=0, y=z=0.09$ ), 4-( $x=z=0, y=0.6$ ), 5-( $x=z=0, y=0.9$ ), 6-( $x=0, y=z=0.15$ ).

Рис.2. Температурные зависимости теплопроводности  $\kappa$  в твердых растворах  $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$  (1-6). Обозначения образцов как на рис.1.

Теплопроводность снижается в составах с замещениями в обеих подрешетках теллурида висмута ( $x=0.16, y=z=0.12$  и  $0.16$ ) (рис.2, кривые 1, 2), что связано с дополнительными искажениями кристаллической

решетки. Рост теплопроводности при температурах выше 350 К определяется влиянием собственной проводимости (рис. 2, кривые 1-3). Увеличение содержания замещенных атомов и рост концентрации носителей заряда дают возможность избежать заметного роста теплопроводности в интервале температур 400-550 К в составах с замещениями  $\text{Te} \rightarrow \text{Se}$  ( $x=0, y=0.6, 0.9$  и  $y=z=0.15$ ) (рис. 2, кривые 4-6).

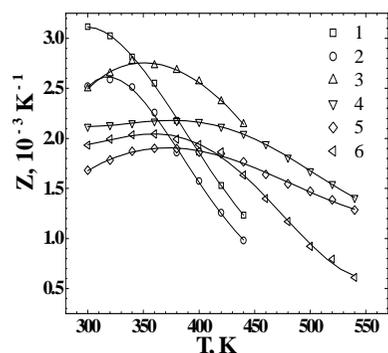


Рис.3. Температурные зависимости термоэлектрической эффективности  $Z$  в твердых растворах  $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$  (1-6). Обозначения образцов как на рис.1.

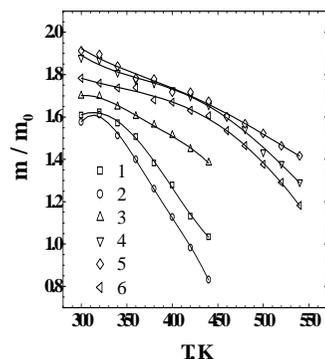


Рис.4. Температурные зависимости эффективной массы плотности состояний  $m/m_0$  в твердых растворах  $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$  (1-6). Обозначения образцов как на рис.1.  $n \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ : 1 – 2.1; 2 – 2.2; 3 – 4.0; 4 – 6.5; 5 – 6.5; 6 – 7.8.

Увеличение термоэлектрической эффективности при замещениях атомов  $\text{Te} \rightarrow \text{Sb}$  и  $\text{Te} \rightarrow \text{Se}$ ,  $\text{S}$  ( $x=0.16, y=z=0.12$ ) в интервале 300-350К определяется низкой теплопроводностью, в то время как величина  $\alpha^2\sigma$  не высокая (рис.1-3, кривые 1). С ростом температуры до 350-450 К, величина  $Z$  возрастает в составе с замещениями  $\text{Te} \rightarrow \text{Se}$  ( $x=0, y=z=0.09$ ) из-за значительного увеличения параметра мощности (рис.1, 3 кривые 3). Рост эффективности  $Z$  при  $T > 450$  К наблюдается в составе при ( $x=z=0, y=0.06$ ) при высоком параметре мощности и низкой теплопроводности (рис. 1-3, кривые 4).

**4. Эффективная масса, подвижность и решеточная теплопроводность.** Известно, что поверхности постоянной энергии в рассматриваемых материалах описываются в многодолинной модели энергетического спектра с изотропным рассеянием носителей заряда [10]. В многодолинной модели параметры эллипсоидов постоянной энергии определяются отношениями компонентов тензора эффективных масс  $m_i/m_j$ , а усредненная эффективная масса  $m/m_0$  - этими отношениями, если ограничиваются рассмотрением сферической поверхности постоянной энергии.

Эффективная масса  $m/m_0$  и подвижность  $\mu_0$  носителей заряда в твердых растворах  $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$  были определены по методике, в которой учитывалось изменение механизма рассеяния в зависимости от состава твердого раствора и концентрации носителей заряда. В этой методике использовались результаты исследований термоэлектрических и гальваномагнитных свойств, что позволило определить величины эффективного параметра рассеяния носителей заряда  $\tau_{\text{eff}}$  и приведенного уровня Ферми  $\eta$  [11].

Как следует из рис. 4, величина  $m/m_0$  в составе ( $x=0.16, y=z=0.06$ ) сильнее снижается с ростом температуры, чем в составе с большим содержанием  $\text{Se}$  и  $\text{S}$  ( $x=0.16, y=z=0.12$ ) (кривые 1, 2). С ростом концентрации электронов, когда влияние собственной проводимости сдвигается к более высоким температурам,  $m/m_0$  возрастает и температурные зависимости  $m/m_0$  ослабевают (рис.4, кривые 3-6). Ослабление зависимостей  $m/m_0(T)$  согласуется с характером изменениями  $\alpha^2\sigma$  от температуры (рис.1). Особенности изменения эффективной массы от состава, концентрации носителей заряда и температуры можно объяснить изменением отношений  $m_i/m_j$ , которые определяют анизотропию поверхности постоянной энергии в зоне проводимости исследуемых твердых растворов и связаны также с изменениями механизма рассеяния электронов.

Подвижность носителей заряда  $\mu_0$  уменьшается, и температурные зависимости  $\mu_0(T)$  ослабевают с ростом концентрации электронов и увеличением количества замещенных атомов в твердых растворах вследствие рассеяния на нейтральных атомах компонентов твердого раствора и атомах легирующих примесей (рис.5). Изменения подвижности (электропроводности) связаны с влиянием собственной проводимости при высоких концентрациях электронов и изменениями параметров поверхности постоянной энергии.

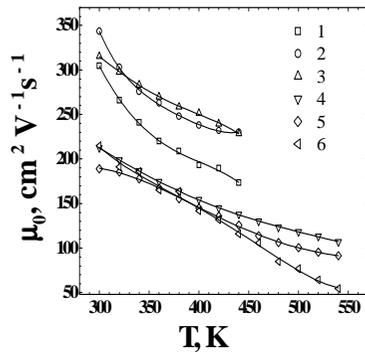


Рис.5. Температурные зависимости подвижности носителей заряда  $\mu_0$  в твердых растворах  $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$  (1-6). Обозначения образцов как на рис.1.

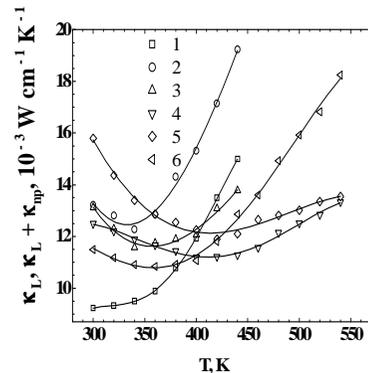


Рис.6. Температурные зависимости теплопроводности кристаллической решетки  $\kappa_L$  в твердых растворах  $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$  (1-6). Обозначения образцов как на рис.1.

При расчете решеточной теплопроводности  $\kappa_L$ , определение числа Лоренца, входящего в электронную часть теплопроводности, проводилось с учетом изменений механизма рассеяния носителей заряда при замещениях атомов в подрешетках  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [12]. Значительное уменьшение величин  $\kappa_L$  при  $T < 350$  К наблюдалось в составе при  $(x=0.16, y=z=0.12)$  по сравнению с  $(x=0.16, y=z=0.06)$  (рис. 6, кривые 1, 2) за счет искажений кристаллической решетки, приводящей к увеличению рассеяния фононов с ростом содержания замещенных атомов в подрешетке теллура. При  $T > 350$  К возрастает теплопроводность ( $\kappa_{pp}$ ), связанная с собственной проводимостью (рис. 6, кривые 1-3). В образцах с более высокими концентрациями электронов влияние собственной проводимости становится заметным при  $T > 420$ К (рис. 6, кривые 4-6) в составах с замещениями атомов в подрешетке Те.

Как следует из рис. 3-6, увеличение термоэлектрической эффективности  $Z$  в составе  $(x=0.16, y=z=0.06)$ , происходит за счет роста эффективной массы  $m/m_0$  и снижения решеточной теплопроводности  $\kappa_L$  (кривые 2). Увеличение  $Z$  в составе  $(x=0, y=z=0.09)$  в интервале температур 350-450 К определяется более высокой подвижностью  $\mu_0$  (рис. 3, 5 кривые 3). При температурах выше 450К увеличение  $Z$  наблюдается в образцах  $(x=z=0, y=0.6)$  с высокими концентрациями электронов и связано

с небольшим повышением подвижности и снижением  $\kappa_L$  по сравнению с составом  $(x=z=0, y=0.9)$ , (рис. 3, 5, 6, кривые 5, 6).

Гальваномагнитные свойства (компоненты тензора магнетосопротивления  $\rho_{ijkl}$  и эффекта Холла  $\rho_{ijk}$ ) в твердых растворах  $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$  были измерены в слабых магнитных полях до 2.5 Т при  $T=300$  К (Таб. 1). В многодолинной модели энергетического спектра были рассчитаны параметр вырождения  $\beta_d$ , компоненты тензора эффективных масс  $m_i$  ( $i=1, 2, 3$ ) (Таб. 2) и угол между главными осями эллипсоидов постоянной энергии ( $\theta$ ), которые определяют анизотропию поверхности постоянной энергии.

Таблица 1. Отношения гальваномагнитных коэффициентов (ГМК) в твердых растворах  $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$

N	x,	y,	z	$\rho_{312}/\rho_{123}$	$\rho_{11}\rho_{1133}/\rho_{123}^2$	$\rho_{11}\rho_{1122}/\rho_{123}^2$	$\rho_{11}\rho_{1111}/\rho_{123}^2$
1	0.16,	0.12,	0.12	1.51	6.56	3.8	12.9
2	0,	0.09,	0.09	1.0	1.16	3.87	4.5
3	0,	0.6	0	1.24	2.81	7.07	8.43
4	0,	0.15	0.15	1.03	1.35	0.73	1.82

Таблица 2. Расчетные параметры поверхности постоянной энергии  $u, v, w$ , параметр вырождения  $\beta_d$ , компоненты тензора эффективных масс  $m_i$  в твердых растворах  $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$

N	x,	y,	z	u	v	w	$\beta_d$	$m_3$	$m_1$	$m_2$
1	0.16,	0.12,	0.12	12.2	0.52	3.45	12.9	0.15	0.06	0.05
2	0,	0.09,	0.09	5.0	0.41	2.11	4.5	0.28	0.06	0.11
3	0,	0.6	0	3.38	1.23	0.55	8.43	0.24	0.02	0.06
4	0,	0.15	0.15	6.95	0.58	1.96	1.82	0.22	0.03	0.04

Как видно из Таблицы 2, анизотропия поверхности постоянной энергии изменяется в зависимости от состава и концентрации носителей заряда в твердых растворах  $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$ . Эллипсоиды постоянной энергии сильнее сжаты вдоль бинарных ( $m_1$ ) и биссекторных ( $m_2$ ) направлений в составах  $(x=0.16, y=z=0.12)$ ,  $(x=0, y=z=0.09)$  и  $(x=z=0, y=0.6)$  с высокими значениями эффективности  $Z$  в различных температурных интервалах (рис. 3, кривые 1, 3, 5) по сравнению с составом  $(x=0, y=z=0.15)$  с меньшим значением  $Z$ . Сжатие эллипсоидов сопровождается поворотом главных осей эллипсоидов на угол ( $\theta$ ), который составляет в измеренных образцах около  $40^\circ$ .

**5. Заключение.** Исследования твердых растворов  $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{3-y-z}\text{Se}_y\text{S}_z$  показали, что увеличение термоэлектрической эффективности в интервале

температур 300-550 К наблюдается при оптимальных соотношениях между величинами эффективной массы, подвижности и решеточной теплопроводности. Соотношение между анизотропией поверхности постоянной энергии и величиной термоэлектрической эффективности определяется изменением компонентов тензора эффективных масс  $m_i$  ( $i=1-3$ ), которые отвечают за форму поверхности постоянной энергии.

Работа частично поддержана Российским Фондом Фундаментальных Исследований, проект № 13-08-00307а.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Rowe D. M. 2007, Economic thermoelectric recovery of low temperature heat. *Proceedings of the V European Conference on Thermoelectrics*, Odessa, Ukraine, 11–8.
3. Pustovalov A.A. 2007, Role and prospects of application of RTG on base of plutonium-238 for planetary exploration. *Proceedings of the V European Conference on Thermoelectrics*, Odessa, Ukraine, 24–8.
4. Minnich A.J., M. S. Dresselhaus, Z. F. Ren, and G. Chen. 2009, Bulk nanostructured thermoelectric materials: Current research and future prospects. *Energy Environ. Sci.*, 2:466–79.
5. Vasilevskiy D., S. Turenne, and R. Masur. 2008, Thermoelectric extruded alloys for module manufacturing: 10 years of development at Ecole polytechnique de montreal. *Proceedings of the V European Conference on Thermoelectrics* Paris, France, I-04-I04-6.
6. Winkler M., J.D. Koning, S. Buller et al. 2010, Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> and Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-superlattices created using the nanoalloying approach, *Proceedings of the 8th European Conference on Thermoelectrics*, Como, Italy, 19–24.
7. Bottner H., D.G. Ebling, A. Jacquot, U. Kuhn, and J. Schmidt. 2007, Melt spinning of bismuth and partially alloying with IV–VI compounds for thermoelectric application, *Proceedings of the V European Conference on Thermoelectrics*, Odessa, Ukraine, pp. 104–107.
8. К.С. Лузгин, В.А. Кутасов, Л.Н. Лукьянова. Прецизионный регулятор температуры для установки вертикального зонного выравнивания. Сб. докладов VIII Межгосударственного Семинара «Термоэлектрики и их применения», 2002, с. 275.
- 9.(33) Pecheur P. and G. Toussaint, 1989, Electronic structure and bonding in bismuth telluride. *Phys. Lett. A*. 135:223–5.
10. L.P. Caywood, G.R. Miller. *Phys. Rev.* **B2**, 3209 (1970).
11. Л.Н. Лукьянова, В.А. Кутасов, В.В. Попов, П.П. Константинов. ФТТ, **46**, 8, 2143 (2004).
12. Л.Н. Лукьянова, В.А. Кутасов, П.П. Константинов. ФТТ, **50**, 12, 43 (2008).
10. L.P. Caywood, G.R. Miller. *Phys. Rev.* **B2**, 3209 (1970).