

## ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

*n*-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3-x</sub>Se<sub>x</sub> <In> (*x* = 0.15 и 0.3)

Свечникова Т.Е., Коржуев М.А.

(Институт металлургии и материаловедения  
им. А.А. Байкова РАН, Лаборатория  
полупроводниковых материалов,  
Ленинский просп., 49, Москва,  
119991, Россия)



Свечникова Т.Е.



Коржуев М.А.

- Методом Чохральского с подпиткой из жидкой фазы получены монокристаллы твердых растворов *n*-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3-x</sub>Se<sub>x</sub> <In> (*x* = 0.15 и 0.3) легированные *y* = 0.1 – 2.0 мол.% In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> и небольшими добавками <SbI<sub>3</sub>> (до 0.17 ат.% I), с концентрацией носителей тока, оптимальной для интервала температур *T* = 300 – 400 К (*n* = 1.5 – 2.10<sup>19</sup> см<sup>-3</sup>). При увеличении *y* от нуля до 0.1 – 0.2 мол.% In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> наблюдали рост термоэлектрической эффективности *Z* сплавов от 0.0029 – 0.003 до 0.0031 – 0.0032 1/К и сдвиг положения *Z*<sub>max</sub> на Δ*T* = 10 – 30 К в сторону высоких температур ((*ZT*)<sub>max</sub> = 0.87 → -1.2 для *y* = 0.2 мол.% In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> при *T* = 400 К). При дальнейшем увеличении *y* от 0.2 до 2 мол.% In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> величина *Z*<sub>max</sub> сплавов резко уменьшалась до 0.002 1/К, а положение *Z*<sub>max</sub> сдвигалась в сторону низких температур. Наблюдавшийся эффект объясняется в работе изменением подвижности электронов *μ<sub>n</sub>* в сплавах при введении индия с учетом уменьшения количества легирующей добавки <SbI<sub>3</sub>>, вводимой в твердый раствор в процессе оптимизации концентрации электронов в образцах.

### Введение

Полупроводниковые сплавы на основе халькогенидов висмута и сурьмы (ХВС) *n*- и *p*-типа проводимости обладают высокой термоэлектрической эффективностью

$$Z = \alpha^2 \sigma / \kappa, \quad (1)$$

достигающей своего максимального значения *Z*<sub>max</sub> ~ 0.0028 – 0.003 1/К при температуре, близкой к комнатной (здесь *α*, *σ* и *κ* – термоЭДС, удельные электропроводность и теплопроводность соответственно). ХВС широко используются в различных термоэлектрических преобразователях энергии (ТЭП) – генераторах (ТЭН), охладителях (ТЭО) и нагревателях (ТЭН), работающих вблизи комнатной температуры [1]. В последнее время интерес к ХВС дополнительно усилился в связи с разработкой технологий утилизации тепла низкопотенциальных источников энергии, рабочая температура которых на 100 – 200 К превышает комнатную [2]. Использование ХВС в соответствующих приборах требует повышения их эффективности и сдвига положения *Z*<sub>max</sub> в сторону высоких температур [3, 4].

Для невырожденного случая и одного сорта носителей тока величина *Z*<sub>max</sub> термоэлектрических материалов дается выражением

$$Z_{\max} \sim N m^{*3/2} (\mu / \kappa_L) T^{3/2} e^{r+1/2}, \quad (2)$$

где *N* – число электронных (дырочных) эллипсоидов в пространстве квазимпульса, *μ* = *e*<*τ*>/*m<sub>c</sub>* – подвижность электронов (дырок), *m\** и *m<sub>c</sub>* – эффективные массы плотности состояний и проводимости, <*τ*> – среднее время релаксации носителей тока, *κ<sub>L</sub>* – теплопроводность кристаллической решетки, *T* – абсолютная температура, *r* – параметр рассеяния, *e* – элементарный

заряд [1, 4]. Положение  $Z_{\max}$  на шкале температур определяется началом перехода сплавов к собственной проводимости и может быть определено из соотношения

$$(E_g + E_F) \sim Ak_B T_{\max}, \quad (3)$$

где  $E_g$  – ширина запрещенной зоны,  $E_F$  – энергия Ферми электронов (дырок), отсчитанная от края зоны,  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $T_{\max}$  – температура, соответствующая положению  $Z_{\max}$ ,  $A$  – коэффициент, зависящий от зонной структуры полупроводника и соотношения парциальных проводимостей электронов и дырок  $B = \sigma_n / \sigma_p$  в образцах ( $A = 6 - 8$  для ХВС) [4]. Из соотношений (2) и (3) следует, что при прочих равных условиях величина  $Z_{\max}$  сплавов возрастает с ростом отношения  $\mu/k_L$ , а величина  $T_{\max}$  увеличивается с ростом  $E_g$  и  $E_F$ . К росту  $T_{\max}$  приводит также увеличение (для образцов  $n$ -типа), или уменьшение (для образцов  $p$ -типа) параметра  $B$ , определяющего начало собственной проводимости в образцах.

Соотношения (2) и (3) широко используются при оптимизации термоэлектрических характеристик ХВС путем образования твердых растворов на их основе [5 – 7]. Основными механизмами роста  $Z$  твердых растворов является увеличение отношения  $\mu/k_L$  и величины  $T_{\max}$  [1]. Согласно соотношению (3), при  $A = \text{const}$  имеются два способа повысить  $T_{\max}$  образцов (рис. 1). Это увеличение ширины запрещенной зоны  $E_g$  ( $E_F - \text{const}$ ) ( $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ ) и(или) увеличение энергии Ферми образцов  $E_F$  ( $E_g - \text{const}$ ) ( $3 \rightarrow 4 \rightarrow 5$ , рис. 1). Последний способ широко применяется на практике [1], несмотря на значительное понижение  $Z_{\max}$  с ростом  $E_F$ , связанное с увеличением фермиевского вырождения носителей тока в образцах ( $3 \rightarrow 4 \rightarrow 5$ , рис. 1) [1].

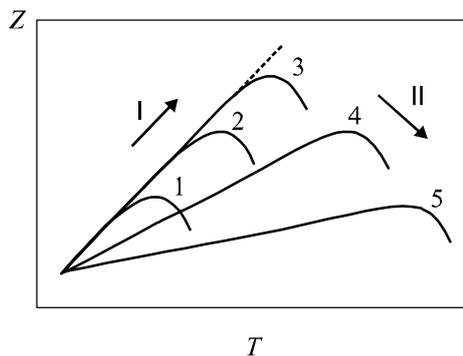


Рис. 1. Характер изменения кривых  $Z = f(T)$  термоэлектрических материалов при сдвиге  $T_{\max}$  в сторону высоких температур при увеличении  $E_g$  ( $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ ) ( $E_F - \text{const}$ ) (I) и  $E_F$  ( $3 \rightarrow 4 \rightarrow 5$ ) ( $E_g - \text{const}$ ) (II).  $E_g^1 < E_g^2 < E_g^3$ ;  $E_F^3 < E_F^4 < E_F^5$ .

При образовании твердых растворов в системе  $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{1-x}(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_x$  с ростом  $x = 0 \rightarrow 1$  ширина запрещенной зоны сплавов увеличивается от  $E_g = 0.16$  эВ для  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  до  $E_g = 0.175$  эВ для  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  [8]. При этом подвижности носителей тока  $\mu$  и теплопроводность решетки  $k_L$  уменьшаются (последняя несколько быстрее [1]). В результате для сплавов оптимальных составов  $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  ( $x = 0.15$  и  $0.3$ ) наблюдали максимум отношения  $\mu_n/k_L$ , сопровождающийся ростом  $Z_{\max} = 0.0026 \rightarrow 0.0028 - 0.003$  1/К и  $T_{\max} = 230 \rightarrow 300$  К [1, 6, 7]. Приведенные значения  $Z_{\max} = 0.0028 - 0.003$  1/К соответствуют сплавам, дополнительно легированным небольшим количеством донорной добавки  $\langle \text{SbI}_3 \rangle$  (до  $\sim 0.17$  ат. % I), необходимой для повышения концентрации электронов в материале до оптимальной [1].

Цель настоящей работы – исследование возможности дальнейшего повышения  $Z_{\max}$  и  $T_{\max}$  сплавов  $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x\langle \text{SbI}_3 \rangle$  ( $x = 0.15$  и  $0.3$ ) путем дополнительного легирования твердого раствора индием. Для этого в сплавы  $n\text{-}(\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x) \langle \text{SbI}_3 \rangle$  ( $x = 0.15$  и  $0.3$ ) дополнительно

вводили от 0 до 2 мол.% соединения  $\text{In}_2\text{Te}_3$  ( $E_g = 1.07$  эВ). Ранее было установлено, что  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  образует с соединением  $\text{In}_2\text{Te}_3$ , ограниченные твердые растворы  $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{1-y}(\text{In}_2\text{Te}_3)_y$  (до  $y = 25$  мол.%) [1, 8]. Согласно нашему предположению, введение этого соединения в легированный галогенидами тройной твердый раствор  $(\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x)_{1-y}(\text{In}_2\text{Te}_3)_y \langle \text{SbI}_3 \rangle$  также должно было привести к снижению теплопроводности кристаллической решетки  $\kappa_L$  материала, увеличению  $E_g$ ,  $T_{\max}$  и  $Z_{\max}$  (схема 1, при  $E_F - \text{const}$ ) (рис. 1). Результаты работы показали, что предположение о возможности расширения рабочего интервала в сторону высоких температур выполняется в сплавах  $(\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x)_{1-y}(\text{In}_2\text{Te}_3)_y \langle \text{SbI}_3 \rangle$  лишь частично, в области малых концентраций индия (до  $y \leq 0.1 - 0.2$  мол.%  $\text{In}_2\text{Te}_3$ ). Для этих сплавов наблюдали рост термоэлектрической эффективности  $Z$  от  $0.0029 - 0.003$  до  $0.0031 - 0.0032$  1/К и сдвиг положения  $Z_{\max}$  на  $\Delta T = 10 - 30$  К в сторону высоких температур. При увеличении содержания индия в твердом растворе  $y > 0.2$  мол.%  $\text{In}_2\text{Te}_3$  величина  $Z_{\max}$  сплавов резко уменьшалась до  $0.002$  1/К, а положение  $Z_{\max}$  сдвигалась в сторону низких температур.

## 1. Эксперимент

Методом Чохральского были выращены монокристаллы твердого раствора  $(\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x)_{1-y}(\text{In}_2\text{Te}_3)_y \langle \text{SbI}_3 \rangle$  ( $x = 0.15$  и  $0.3$ ), легированного  $\langle \text{SbI}_3 \rangle$  и  $\text{In}_2\text{Te}_3$  ( $y = 0.1; 0.2; 0.5; 1.0; 2.0$  мол.%) (табл. 1). Соединения  $\text{SbI}_3$  и  $\text{In}_2\text{Te}_3$  были предварительно синтезированы в вакуированных кварцевых ампулах. Индий вводили в шихту в количествах от  $y = 0.1$  до 2 мол.%  $\text{In}_2\text{Te}_3$ . Добавка  $\langle \text{SbI}_3 \rangle$  вводилась в таком количестве ( $a_I = 0 - 0.17$  ат.% I), чтобы обеспечить концентрацию носителей тока, оптимальную для температур  $T = 300$  К ( $x = 0.15$ ,  $n \sim 1.5 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup>) и  $T = 300 - 400$  К ( $x = 0.3$ ,  $n \sim 2 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup>) [1, 7]. Индий создает донорные уровни в ХВС [1], поэтому с увеличением его содержания в твердом растворе уменьшали количество галогенида с целью сохранить оптимальную термоЭДС  $\alpha_{300\text{К}} \sim 210$  мкВ/К для сплавов с  $x = 0.15$  и  $\alpha_{300\text{К}} \sim 190$  мкВ/К для сплавов с  $x = 0.3$ .

Измерения термоэлектрических характеристик проводили компенсационным методом на прямоугольных образцах размерами  $8 \times 8 \times 16$  мм<sup>3</sup>, вырезанных в направлении, перпендикулярном тригональной оси кристаллов. В интервале температур  $T = 100 - 400$  К измеряли коэффициент термоЭДС  $\alpha$ , удельную электропроводность  $\sigma$  и коэффициент теплопроводности  $\kappa$  образцов. Чувствительность измерений составляла  $\Delta T \sim 0.01$  К;  $\Delta \alpha \sim 2$  мкВ/К,  $\Delta \sigma \sim 10$  См/см,  $\Delta \kappa \sim 0.003$  Вт/(см·К), точность измерений абсолютных значений указанных характеристик была не хуже –  $\Delta T \sim 0.5$  К;  $\Delta \alpha$ ,  $\Delta \sigma \sim 3$  %;  $\Delta \kappa \sim 5$ %. На основе результатов измерений  $\alpha$ ,  $\sigma$  и  $\kappa$  по формуле (1) рассчитывали величину термоэлектрической эффективности  $Z$  материалов. Чувствительность определения величины  $Z$  с помощью использованной методики составляла  $\sim 5$  % ( $\pm 0.00007$  1/К), точность полученных абсолютных значений  $Z$  была около  $\sim 14$  % ( $\pm 0.0002$  1/К).

Ширину запрещенной зоны  $E_g$  твердых растворов оценивали по правилу Вегарда, исходя из табличных данных для бинарных соединений [8], энергию Ферми  $E_F$  образцов определяли методом термоЭДС по величине  $\alpha_{300\text{К}}$ , измеренной экспериментально (табл. 1) [1].

## 2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

### 2.1 Зонные параметры сплавов

Зонные параметры сплавов  $n\text{-}(\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x)_{1-y}(\text{In}_2\text{Te}_3)_y \langle \text{SbI}_3 \rangle$  ( $x = 0.15$  и  $0.3$ ) до и после их легирования индием приведены в табл. 1. Общий характер изменения зонной структуры сплавов при легировании показан на рис. 2. Из табл. 1 видно, что все исследованные сплавы

имели термоЭДС  $\alpha_{300\text{K}} \sim 210$  мкВ/К для  $x = 0.15$  и  $\alpha_{300\text{K}} \sim 190$  мкВ/К для  $x = 0.3$ , оптимальную для температур  $T = 300$  и  $300 - 400$  К соответственно [1]. Энергии Ферми полученных сплавов имели приблизительно одинаковые значения в пределах каждой серии составов –  $E_F \sim 0.01$  эВ для  $x = 0.15$  и  $E_F \sim 0.001$  эВ для  $x = 0.3$ . Значения  $E_F$  всех сплавов находились в запрещенной зоне вблизи края зоны проводимости и не изменялись при увеличении степени легирования (рис. 2) [1]. С другой стороны, при увеличении степени легирования  $y = 0 \rightarrow 2$  мол.%  $\text{In}_2\text{Te}_3$  ширина запрещенной зоны  $E_g$  сплавов с  $x = 0.15$  и  $0.3$  возрастала на 11 – 12 % ( $a \rightarrow б$ , рис. 2). Таким образом, условие  $E_F - \text{const}$ , необходимое для исследования влияния начала перехода к собственной проводимости на термоэлектрическую эффективность  $Z$  сплавов при легирования ( $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ , рис. 1), выполнялось в работе с достаточной точностью.

Таблица 1

Составы и зонные параметры исследованных сплавов  $n\text{-}(\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x)_{1-y}(\text{In}_2\text{Te}_3)_y \langle \text{SbI}_3 \rangle$

№	Состав, $y$ , мол.%	ТермоЭДС, $\alpha_{300\text{K}}$ , мкВ/К		Ширина запрещенной зоны, $E_g$ , эВ		Энергия Ферми, $E_F$ , эВ <sup>*)</sup>	
		$x = 0.15$	$x = 0.3$	$x = 0.15$	$x = 0.3$	$x = 0.15$	$x = 0.3$
1	0	214	190	0.161	0.162	-0.011	-0.003
2	0.1	214	185	0.162	0.163	-0.011	-0.002
3	0.2	210	178	0.163	0.164	-0.010	-0.001
4	0.5	214	190	0.166	0.167	-0.011	-0.003
5	1.0	193	180	0.170	0.172	-0.004	-0.001
6	2.0	192	180	0.179	0.182	-0.004	-0.001

<sup>\*)</sup> Отсчет энергии  $E_F$  от края зоны проводимости

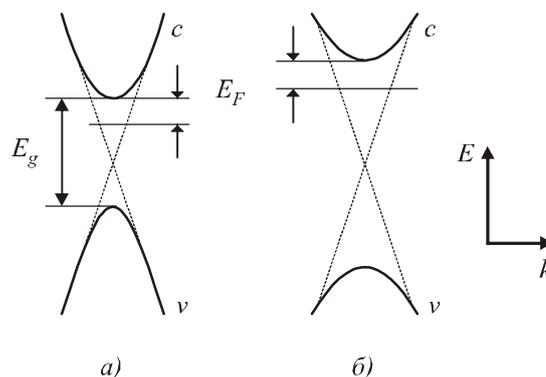


Рис. 2. Характер изменения зонной структуры исследованных сплавов  $n\text{-}(\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x)_{1-y}(\text{In}_2\text{Te}_3)_y \langle \text{SbI}_3 \rangle$  при их легировании индием ( $a \rightarrow б$ ). Зоны:  $c$  – проводимости,  $v$  – валентная,  $E_g$  – запрещенная.  $E_F$  – энергия Ферми.

## 2.2. Термоэлектрические характеристики сплавов

На основе отдельных измерений  $\alpha$ ,  $\sigma$  и  $k$  по формуле (1) были рассчитаны зависимости термоэлектрической эффективности  $Z$  от температуры для кристаллов  $(\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x)_{1-y}(\text{In}_2\text{Te}_3)_y \langle \text{SbI}_3 \rangle$  ( $x = 0.15$  и  $0.3$ ). На рис. 3 показаны зависимости  $Z = f(T)$  образцов  $(\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x)_{1-y}(\text{In}_2\text{Te}_3)_y \langle \text{SbI}_3 \rangle$  с  $x = 0.15$  ( $a$ ) и  $x = 0.3$  ( $б$ ) без  $\text{In}_2\text{Te}_3$  и с содержанием  $y = 0.1; 0.2$  и  $0.5$  мол.%  $\text{In}_2\text{Te}_3$  в шихте. Согласно рис. 3, образцы  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$  ( $a$ ) и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  ( $б$ ), содержащие 0.1 и 0.2 мол.%  $\text{In}_2\text{Te}_3$  в шихте (0.04 и 0.08 ат.% индия соответственно), обладают более высокой термоэлектрической эффективностью

$Z$  в интервале температур  $T = 300 - 400$  К, чем нелегированные индием сплавы-прототипы (кривые 2). Максимальные значения  $Z_{\max} = 0.0032$  и  $0.0031$   $\text{K}^{-1}$  наблюдали для сплавов с малыми добавками индия  $(\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15})_{0.999}(\text{In}_2\text{Te}_3)_{0.001}\langle\text{SbI}_3\rangle$  и  $(\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3})_{0.998}(\text{In}_2\text{Te}_3)_{0.002}\langle\text{SbI}_3\rangle$  соответственно. Указанные значения  $Z_{\max}$  достигались при температуре  $T_{\max} \sim 300$  и  $330$  К, смещенной на 10 и 30 К в сторону высоких температур по сравнению со сплавами-прототипами ( $y = 0$ ) (кривые 1, рис. 3). Результаты сравнения термоэлектрических свойств лучшего легированного индием образца  $(\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3})_{0.998}(\text{In}_2\text{Te}_3)_{0.002}\langle\text{SbI}_3\rangle$  ( $y = 0.2$ ) и исходного сплава-прототипа в интервале температур  $T = 220 - 373$  К представлены в табл. 2.

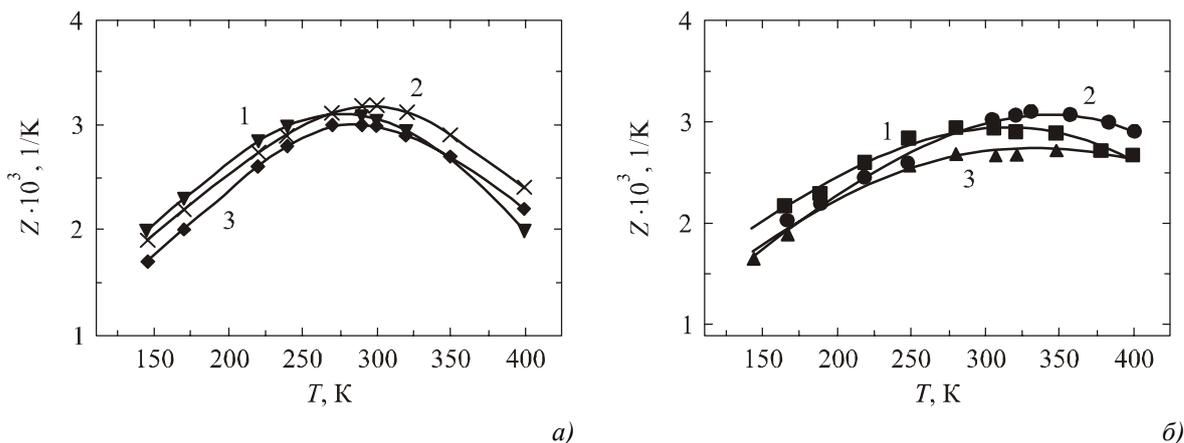


Рис. 3. Температурные зависимости термоэлектрической добротности  $Z$  сплавов  $(\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x)_{1-y}(\text{In}_2\text{Te}_3)_y\langle\text{SbI}_3\rangle$ .  $x$ : а – 0.15; б – 0.3;  $y$ : 1 – 0; 2 (а) – 0.001; 2 (б) – 0.002; 3 – 0.005.

Таблица 2

Термоэлектрические свойства монокристаллов  
 в интервале температур 220 – 370 К

№	Состав твердого раствора	$T$ , К	$\alpha$ , мкВ/К	$\sigma$ , См/см	$\kappa \cdot 10^3$ , Вт/(см·К)	$Z \cdot 10^3$ , 1/К
1	$\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}\langle\text{SbI}_3\rangle$	223	– 156	1760	18.2	2.4
		273	– 183	1380	16.6	2.8
		323	– 204	1050	15.2	2.9
		373	– 219	910	15.4	2.8
2	$(\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3})_{0.998}(\text{In}_2\text{Te}_3)_{0.002}\langle\text{SbI}_3\rangle$	223	– 156	2211	20.9	2.5
		273	– 179	1700	20.0	2.7
		323	– 203	1330	17.6	3.1
		373	– 207	1270	18.3	3.0

Однако рост  $Z_{\max}$  наблюдался только при малом уровне легирования сплавов  $y \leq 0.1 - 0.2$  мол.%  $\text{In}_2\text{Te}_3$  (рис. 3). При увеличении содержания индия в твердом растворе  $y > 0.1 - 0.2$  мол.%  $\text{In}_2\text{Te}_3$  величины  $Z_{\max}$  сплавов резко уменьшались (кривые 3, рис. 3). На концентрационных зависимостях термоэлектрических свойств образцов с ростом  $y = 0.2 \rightarrow 2$  мол.%

$\text{In}_2\text{Te}_3$  наблюдали уменьшение  $Z = (3.1 - 3.2) \rightarrow 2.0 \text{ K}^{-1}$  (кривые 9, 10, рис. 4), при этом величина  $T_{\text{max}} = (310 - 330) \rightarrow 275 \text{ K}$  смещалась в сторону низких температур (кривые 3, 4, рис. 5).

### 2.3. Концентрационные зависимости термоэлектрических свойств

На рис. 4 показаны концентрационные зависимости удельной электропроводности  $\sigma$  (1, 2), термоЭДС  $\alpha$  (3, 4), теплопроводности  $\kappa$  (5, 6), а также расчетные значения решеточной составляющей теплопроводности  $\kappa_L$  (7, 8) и термоэлектрической эффективности  $Z$  (9, 10) от состава исследованных сплавов  $(\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x)_{1-y}(\text{In}_2\text{Te}_3)_y < \text{SbI}_3 >$  ( $x = 0.15$  и  $0.3$ ) (табл. 1) при комнатной температуре.

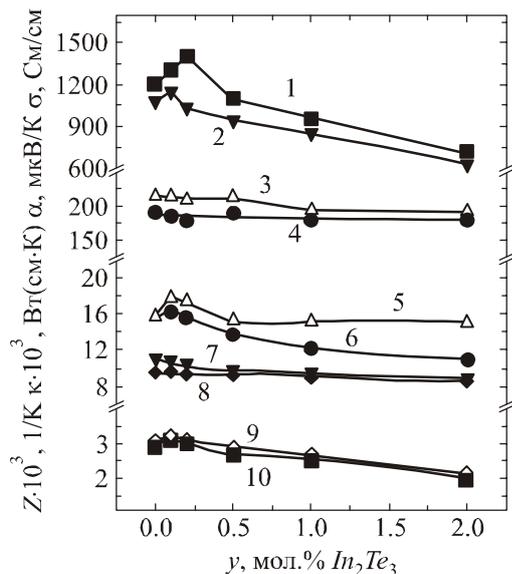


Рис. 4. Зависимости удельной электропроводности  $\sigma$  (1, 2), термоЭДС  $\alpha$  (3, 4), коэффициента теплопроводности  $\kappa$  (5, 6), ее решеточной составляющей  $\kappa_L$  (7, 8) и термоэлектрической эффективности  $Z_{\text{max}}$  (9, 10) от содержания индия  $y$  в сплавах  $(\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x)_{1-y}(\text{In}_2\text{Te}_3)_y$  различного состава.  $x$ , мол.%  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ : 2, 3, 6, 7, 9 – 0.15; 1, 4, 5, 8, 10 – 0.3 ( $T = 300 \text{ K}$ ).

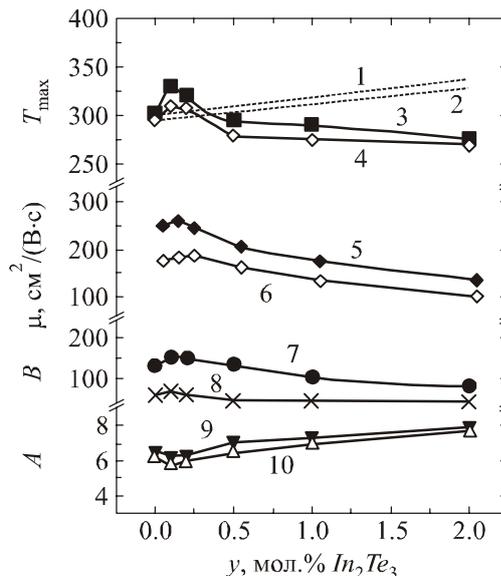


Рис. 5. Зависимости температуры максимума термоэлектрической эффективности  $T_{\text{max}}$  (1 – 4), подвижности электронов  $\mu_n$  (5, 6), отношения проводимостей  $B = \sigma_n/\sigma_p$  ( $T = 300 \text{ K}$ ) (7, 8) и параметра  $A$  (формула (3)) (9, 10) от содержания индия  $y$  в сплавах  $(\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x)_{1-y}(\text{In}_2\text{Te}_3)_y$ .  $x$ , мол.%  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ : 2, 4, 5, 8, 9 – 0.15; 1, 3, 6, 7, 10 – 0.3. 1, 2 – расчет по формуле (3) при  $A$  ( $y = 0$ )  $\sim 6.3$  и  $6.5$ .

Величину  $\kappa_L$  (7, 8, рис. 4) рассчитывали с помощью закона Видемана-Франца  $\kappa_e = L\sigma T$  (здесь  $L$  – число Лоренца,  $\sigma$  – удельная электропроводность) с учетом начала перехода сплавов к собственной проводимости ( $\kappa = \kappa_L + \kappa_e + \kappa_b$ , здесь  $\kappa_L$ ,  $\kappa_e$  и  $\kappa_b$  – коэффициенты решеточной, электронной и биполярной теплопроводности соответственно). Число Лоренца  $L$  вычисляли в приближении параболических зон и упругого механизма рассеяния носителей тока, величину  $\kappa_b$  оценивали по формуле Давыдова и Шмушкевича [1].

На рис. 5 показаны зависимости температуры максимума эффективности  $T_{\text{max}}$  (1 – 4) подвижности электронов  $\mu_e$  при комнатной температуре (5 – 6), отношения парциальных проводимостей электронов и дырок  $B = \sigma_n/\sigma_p$  (7, 8) и параметра  $A$  (9, 10), входящего в выражение (3), от содержания индия в образцах. Величину  $T_{\text{max}}$  (3, 4, рис. 5) определяли экспериментально из температурных зависимостей  $Z = f(T)$ , затем по формуле (3), с учетом значений  $E_g$  и  $E_F$  сплавов (табл. 1), рассчитывали параметр  $A$  (9, 10). Величину подвижности

электронов (кривые 5, 6, рис. 5) оценивали по формуле  $\mu_n = \sigma/(en)$  с учетом экспериментальных значений  $\sigma$  (кривые 1, 2, рис. 4) для концентраций электронов  $n \sim 1.5$  и  $2.10^{19} \text{ см}^{-3}$ , полагавшихся одинаковыми для образцов  $x = 0.15$  и  $0.3$  с различными  $y = 0 - 2$  мол.%  $\text{In}_2\text{Te}_3$ . Отношение парциальных проводимостей электронов и дырок  $B = \sigma_n/\sigma_p$  (7, 8, рис. 5) определяли методом термоЭДС по отклонениям зависимостей  $\alpha = f(T)$  от теоретических, соответствующих области примесной проводимости образцов. Значения  $\alpha$  в области собственной проводимости рассчитывали по формуле двузонной модели  $\alpha = (\alpha_n + B\alpha_p)/(1 + B)$  (здесь  $\alpha_n$  и  $\alpha_p$  – парциальные термоЭДС электронов и дырок) [1]. При расчетах использовали приближение параболических зон и зонные параметры сплавов, приведенные в табл. 1.

Из рис. 4 – 5 видно, что концентрационные зависимости термоэлектрических свойств исследованных сплавов  $(\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x)_{1-y}(\text{In}_2\text{Te}_3)_y <\text{SbI}_3>$  ( $x = 0.15$  и  $0.3$ ) от содержания индия при комнатной температуре имеют особенности при  $y = 0.1 - 0.2$  мол.%  $\text{In}_2\text{Te}_3$ . На кривых  $\sigma$ ,  $\kappa$ ,  $Z = f(y)$  на фоне общего уменьшения свойств с ростом  $y$ , связанного со снижением подвижности электронов  $\mu_e$  при легировании сплавов  $\text{In}_2\text{Te}_3$  [1, 6], наблюдали также локальные максимумы при  $y = 0.1 - 0.2$  мол.%  $\text{In}_2\text{Te}_3$  (кривые 1, 2, 5, 6, 9, 10, рис. 4). На концентрационной зависимости параметра  $A$  при тех же составах наблюдался локальный минимум (9, 10, рис. 5). Сравнение экспериментальной и расчетной зависимостей  $T_{\max} = f(y)$  (кривые 1 и 2, 3 и 4, рис. 5) показывает, что локальный рост  $T_{\max}$  и минимум  $A$  при  $y = 0.1 - 0.2$  мол.%  $\text{In}_2\text{Te}_3$  не связан непосредственно с увеличением  $E_g$  твердых растворов (табл. 1).

Особенности на кривых (рис. 4 – 5) мы связываем с локальным ростом подвижности электронов  $\mu_e$  при  $y = 0.1 - 0.2$  мол.%  $\text{In}_2\text{Te}_3$  (кривая 5, 6, рис. 5), увеличивающим параметр  $B = \sigma_n/\sigma_p$  (кривые 7 и 8, рис. 6). Рост  $B$ , в свою очередь, уменьшает величину параметра  $A$  и сдвигает  $T_{\max}$  в область высоких температур (кривые 9, 10 и 3, 4, рис. 6). На кривых  $\kappa_L$  соответствующая аномалия менее заметна, что указывает на более слабое изменение фононного рассеяния в кристаллах при введении  $y = 0.1 - 0.2$  мол.%  $\text{In}_2\text{Te}_3$  (кривые 7, 8, рис. 4). В результате при  $y = 0.1 - 0.2$  мол.%  $\text{In}_2\text{Te}_3$  отношение  $\mu_n/\kappa_L$  увеличивалось, что соответственно приводило к локальному увеличению  $Z_{\max}$  образцов (кривые 9, 10, рис. 4). Полученные результаты (рис. 3 – 5) можно объяснить, исходя из известных механизмов вхождения легирующих добавок в твердые растворы на основе ХВС [1, 7].

### 2.3. Механизмы легирования твердого раствора

Исходной кристаллической структурой твердых растворов  $(\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x)_{1-y}(\text{In}_2\text{Te}_3)_y <\text{SbI}_3>$  ( $x = 0.15$  и  $0.3$ ) является кристаллическая структура  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (пространственная группа симметрии  $R \bar{3}m$ ), представляющая собой набор сложных слоев – квинтетов ( $-\text{Te}^{(1)} - \text{Bi} - \text{Te}^{(2)} - \text{Bi} - \text{Te}^{(1)} -$ ), чередующихся в направлении, перпендикулярном тригональной оси кристалла [1]. Характеристики ионов, входящих в твердый раствор  $(\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x)_{1-y}(\text{In}_2\text{Te}_3)_y <\text{SbI}_3>$ , их наиболее вероятные позиции в кристаллической решетке и соответствующая электрическая активность в твердом растворе приведены в табл. 3 [1, 7 – 9]. Индий занимает в решетке твердого раствора  $((\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x)_{1-y}(\text{In}_2\text{Te}_3)_y <\text{SbI}_3>$  места висмута или находится в междоузлиях, где проявляет донорное действие (табл. 3) [1].

Эти нарушения в подрешетке катионов уменьшают подвижность носителей тока  $\mu_e$  и снижают решеточную теплопроводность  $\kappa_L$  за счет дополнительного рассеяния электронов и фононов на примесях и катионных вакансиях, число которых возрастает с увеличением содержания  $\text{In}_2\text{Te}_3$  [1, 7, 10]. В результате при  $y > 0.2$  мол.%  $\text{In}_2\text{Te}_3$  величины  $\sigma$ ,  $\kappa_L$  и  $\mu_n$  понижаются с ростом  $y$ , что приводит к общему уменьшению  $Z$  (рис. 5 – 6). С другой стороны,

локальный рост  $Z$  при  $y \sim 0.1 - 0.2$  мол.%  $\text{In}_2\text{Te}_3$  (кривые 9, 10, рис. 5) связан с особенностями на кривых  $\sigma$ ,  $\kappa_L$  и  $\mu_n$  (рис. 4 – 5) при малых  $y$ , которые можно объяснить изменением соотношения концентрации легирующих добавок ( $\text{In}$ ,  $\text{I}$  и  $\text{Sb}$ ) в образцах, поскольку при синтезе сплавов при добавлении  $\text{In}_2\text{Te}_3$  мы одновременно уменьшали концентрацию  $\langle \text{SbI}_3 \rangle$  в шихте. Добавка  $\langle \text{SbI}_3 \rangle$  диссоциирует в твердом растворе, при этом ионы  $\text{Sb}^{+3}$  занимают преимущественно места  $\text{Bi}^{+3}$ , а ионы  $\text{I}^{-1}$  – преимущественно места  $\text{Te}^{(2)}$ , где являются донорами (табл. 3) [1]. Ионы  $\text{I}^{-1}$  рассеивает электроны и фононы в ХВС более сильно, чем  $\text{In}^{+3}$  и  $\text{Sb}^{+3}$ , что связано с различными размерами, массами и зарядовым состоянием ионов (табл. 3) [1]. Поэтому в области  $y > 0$  с ростом количества индия и при уменьшении количества йода подвижность электронов в образцах  $\mu_n$  может увеличиться. Возможный механизм роста подвижности электронов  $\mu_n$  при сложном легировании образцов представлен на рис. 6.

Таблица 3

Характеристики ионов, входящих в твердый раствор  
 $(\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3})_{1-x}(\text{In}_2\text{Te}_3)_x \langle \text{SbI}_3 \rangle$  [1, 7 – 9]

Ион	$\text{Bi}^{+3}$	$\text{Sb}^{+3}$	$\text{In}^{+3}$	$\text{Te}^{-2}$	$\text{Se}^{-2}$	$\text{I}^{-1}$
Ионный радиус $r$ , Å	1.20	0.90	0.92	2.11	1.93	2.20
Атомная масса $m$ , g	208.98	121.75	114.82	127.60	77.96	126.90
Позиции в решетке и электрическая активность	$[\text{Bi}]_{\text{Bi}}(0)$  $[\text{Bi}]_{\text{Te}}(3e/5)$	$[\text{Sb}]_{\text{Bi}}(0)$	$[\text{In}]_{\text{Bi}}(0)$  $[\text{In}]_{\text{Bi}}(1e)$	$[\text{Te}]_{\text{Te}}(0)$	$[\text{Se}]_{\text{Te}}(0)$	$[\text{I}]_{\text{Te}}(1e)$

Согласно [1], при раздельном введении в ХВС малых добавок  $\text{In}$ ,  $\text{I}$  и  $\text{Sb}$  снижение подвижности электронов составляет  $d\mu_e/da = -83; -500$  и  $-8$   $\text{cm}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$  на  $a = 1$  ат.% введенной примеси (зависимости 1 – 3, рис. 6). Полагая, что каждый введенный в твердый раствор ион  $\text{In}^{3+}$  и  $\text{I}^{-1}$  дает 1 электрон в зону проводимости [1], получаем, что при  $y = 0 \rightarrow 0.2$  мол.%  $\text{In}_2\text{Te}_3$  ( $\Delta a_{\text{In}} = 0.08$  ат.%  $\text{In}$ ) концентрация йода и сурьмы в шихте было уменьшена на  $\Delta a_{\text{I}} = -0.8$  ат.%  $\text{I}$  и  $\Delta a_{\text{Sb}} \sim -0.026$  ат.%  $\text{Sb}$  соответственно. Отсюда в приближении независимого рассеяния электронов различными примесями получаем оценки величины локального роста подвижности электронов  $\Delta\mu_n \sim 15$  и  $30$   $\text{cm}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$  для сплавов с  $y = 0.1$  и  $0.2$  мол.%  $\text{In}_2\text{Te}_3$ , что находится в согласии с экспериментом (кривые 5, 6, рис. 5). При этом все особенности термоэлектрических характеристик сплавов при  $y = 0.1$  и  $0.2$  мол.%  $\text{In}_2\text{Te}_3$  (рис. 4 – 5), могут быть объяснены процессом замещения одной донорной добавки ( $\text{I}$ ) другой ( $\text{In}$ ), меньше снижающей подвижность электронов  $\mu_n$  в твердом растворе (рис. 7). Таким образом, наблюдавшийся локальный рост  $Z_{\text{max}}$  и  $T_{\text{max}}$  при  $y = 0.1$  и  $0.2$  мол.%  $\text{In}_2\text{Te}_3$  связан со сдвигом начала собственной проводимости образцов в сторону высоких температур, вызванным локальным ростом  $\mu_n$  и  $B$ , и уменьшением параметра  $A$  при введении индия и одновременным снижением концентрации галогенида в твердом растворе. (кривые 5 – 10, рис. 5) [11].

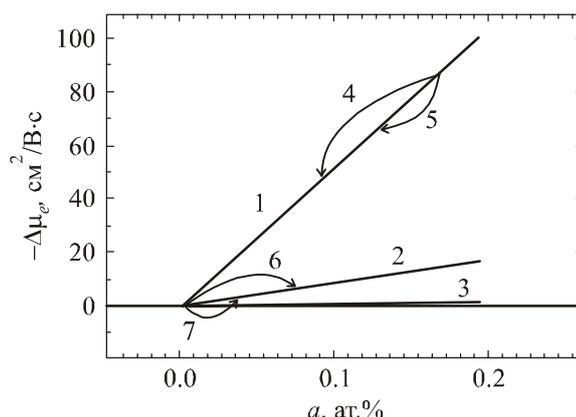


Рис 6. Изменение подвижности электронов  $\Delta\mu_e$  (1 – 3) сплавов  $(\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3})_{1-x}(\text{In}_2\text{Te}_3)_x \langle \text{SbI}_3 \rangle$  при введении легированной добавки  $a$ : 1, 4, 5 – I; 2, 6, 7 – In; 3 – Sb [11]. 5 и 7; 4 и 6 – сложное легирование образцов In с одновременным уменьшением количества введенного I.  
5 и 7 –  $x = 0.15$ ,  $y = 0.1$  мол.%  $\text{In}_2\text{Te}_3$ ; 4 и 6 –  $x = 0.3$ ,  $y = 0.2$  мол.%  $\text{In}_2\text{Te}_3$ .

#### 2.4. Области примесной и собственной и проводимости

На рис. 7 приведены температурные зависимости безразмерной добротности  $ZT$  в области примесной ( $T < 300 - 400$  К) и собственной проводимости ( $T > 300 - 400$  К) лучших из легированных индием сплавов  $(\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15})_{0.999}(\text{In}_2\text{Te}_3)_{0.001} \langle \text{SbI}_3 \rangle$  и  $(\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3})_{0.998}(\text{In}_2\text{Te}_3)_{0.002} \langle \text{SbI}_3 \rangle$  (кривые 3 и 1) в сравнении со сплавами-прототипами ( $y = 0$ ) ( $x = 0.15$  и  $0.3$ ) (кривые 4 и 2). Экстраполяция кривых 3 и 1 (рис. 7) в сторону высоких температур (пунктир) была выполнена методом Гаусса. Из рис. 7 видно, что для сплава  $(\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3})_{0.998}(\text{In}_2\text{Te}_3)_{0.002} \langle \text{SbI}_3 \rangle$  величина  $ZT$  достигает 1.2 при  $T = 400$  К (кривая 1)\*. Это на ~20% больше, чем  $ZT \sim 0.9$  сплава-прототипа (кривая 2, рис. 7) и на ~10% больше, чем значения  $ZT \sim 1.10 - 1.12$ , оцененные для лучших объемных наноструктурированных поликристаллических образцов  $p\text{-Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ , теплопроводность которых  $\kappa \sim 0.009$  Вт/(см·К) приближалась к теплопроводности «фононных стекол» ( $\kappa \sim 0.005$  Вт/(см·К)) [12].

Кроме того, возможно дальнейшее увеличение  $Z$  и  $ZT$  полученных сплавов за счет вклада эффекта Томсона [4]. При работе в значительных перепадах температур  $\Delta T$  в ветвях термоэлементов действуют объемные градиенты термоЭДС Томсона  $\nabla\alpha_\tau$ , изменяющие  $Z$  приборов [4, 13, 14]. Схема возникновения эффекта Томсона  $\nabla\alpha_\tau$  в ТЭГ и ТЭН в области примесной (а) и собственной (б) проводимости ветвей показана на рис. 8. Из рис. 8 следует, что в ТЭГ и ТЭН эффект Томсона увеличивает  $Z$  в области собственной проводимости ветвей (б) ( $\nabla\alpha_{tn} \uparrow \nabla\alpha_{tp} \uparrow \nabla\alpha$ ) и уменьшает  $Z$  в области примесной проводимости ветвей (а) ( $\nabla\alpha_{tn} \uparrow \nabla\alpha_{tp} \downarrow \nabla\alpha$ ). Действие эффекта Томсона связано с усилением и ослаблением контактной термоЭДС  $\nabla\alpha$  со стороны объемной ( $\nabla\alpha_{tn}$  и  $\nabla\alpha_{tp}$ ) соответственно. В ТЭО действие эффекта Томсона на  $Z$  приборов изменяется на обратное [4].

На рис. 9 приведены температурные зависимости термоЭДС  $\alpha$  (1–4) и перепада термоЭДС  $\Delta\alpha$ , возникающего при разности температур на образце  $\Delta T = 100$  К (5, 6), для сплавов  $(\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15})_{0.999}(\text{In}_2\text{Te}_3)_{0.001} \langle \text{SbI}_3 \rangle$  и  $(\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3})_{0.998}(\text{In}_2\text{Te}_3)_{0.002} \langle \text{SbI}_3 \rangle$ , а также образцов-прототипов ( $y = 0$ ). На рис. 10 приведены поправки к эффективности  $Z^*/Z$  ТЭПс ветвями из сплавов типа  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ , возникающие в результате эффекта Томсона. Величину поправок

\* Из условия  $Z \approx Z_{\max}$  при  $T = T_{\max} \pm 50$  К следует соотношение  $T_{\max}(ZT) \approx T_{\max} + 100$  К.

рассчитывали по формуле  $Z^*/Z \approx (1 + \Delta\alpha/2\alpha)$  (здесь  $\Delta\alpha = \Delta\alpha_n = \Delta\alpha_p$  и  $\alpha$  – перепады термоЭДС на ветвях и на стыке термопары) [13]. Из рис. 10 видно, что при работе сплавов  $(\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15})_{0.999}(\text{In}_2\text{Te}_3)_{0.001}\langle\text{SbI}_3\rangle$  и  $(\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3})_{0.998}(\text{In}_2\text{Te}_3)_{0.002}\langle\text{SbI}_3\rangle$  в качестве ветвей ТЭГ и ТЭН величина  $Z$  приборов дополнительно возрастет на  $\sim 5 - 10\%$  при температуре  $T = 550$  К за счет вклада эффекта Томсона ( $\Delta T = 100$  К). При увеличении  $\Delta T$  в пределах области собственной проводимости ( $T > 300 - 400$  К) величина  $Z^*/Z$  будет дополнительно увеличиться [4, 13, 14].

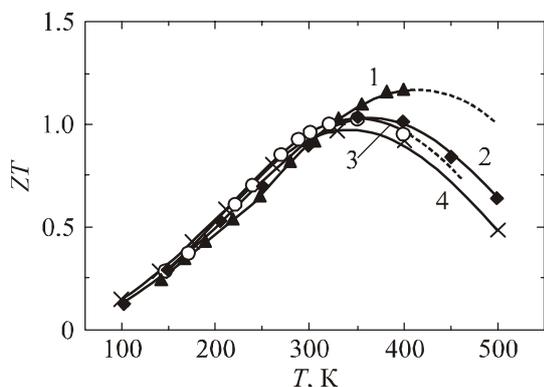


Рис. 7. Температурные зависимости безразмерной добротности  $ZT$  сплавов  $(\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x)_{1-y}(\text{In}_2\text{Te}_3)_y$ ,  $x$ , мол.%  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ : 3, 4 – 0.15; 1, 2 – 0.3.  $y$ , мол.%  $\text{In}_2\text{Te}_3$ : 2, 4 – 0; 3 – 0.1; 1 – 0.2.

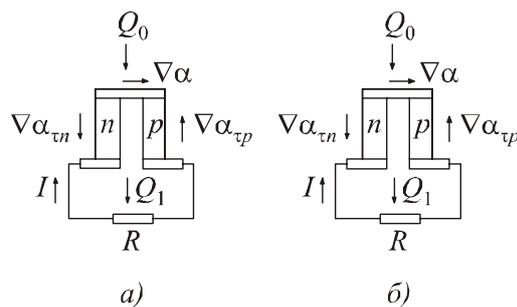


Рис. 8. Схема возникновения эффекта Томсона  $\nabla\alpha$  в ТЭГ и ТЭН в области примесной (а) и собственной (б) проводимости ветвей. а –  $\nabla\alpha_{tn} \uparrow \nabla\alpha_{tp} \downarrow \nabla\alpha$ ; б –  $\nabla\alpha_{tn} \uparrow \nabla\alpha_{tp} \uparrow \nabla\alpha$ .  $R$  – сопротивление нагрузки [4].

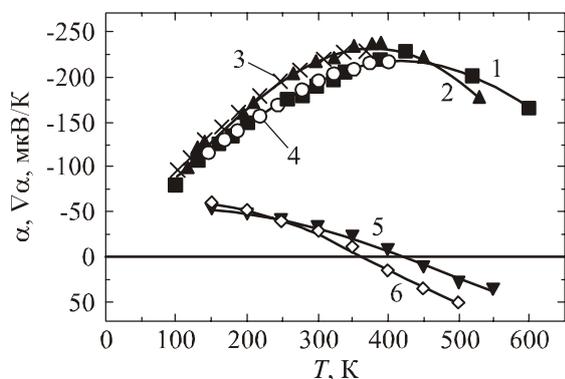


Рис. 9. Температурные зависимости термоЭДС  $\alpha$  (1 – 4) и перепада термоЭДС  $\Delta\alpha$  при разности температур на образце  $\Delta T = 100$  К (5, 6) для сплавов  $(\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x)_{1-y}(\text{In}_2\text{Te}_3)_y$  различного состава  $x$ , мол.%  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ : 2, 4, 6 – 0.15; 1, 3, 5 – 0.3.  $y$ , мол.%  $\text{In}_2\text{Te}_3$ : 1, 2, 5, 6 – 0; 4 – 0.1; 3 – 0.2.

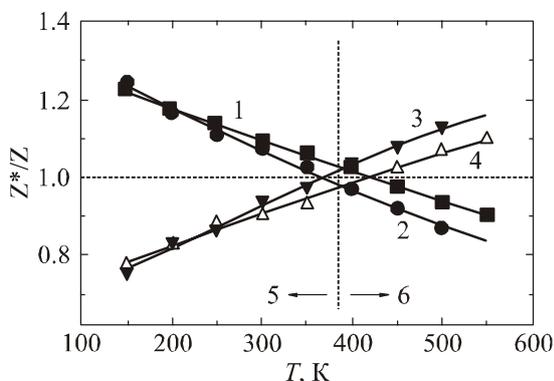


Рис. 10. Поправки к добротности  $Z^*/Z$  термоэлектрических преобразователей энергии (ТЭП) с ветвями из сплавов типа  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  за счет вклада эффекта Томсона ( $\Delta T = 100$  К).  $x$ , мол.%  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ : 2, 3, – 0.15; 1, 4 – 0.3. Проводимость ветвей: 5 – примесная; 6 – собственная. 1, 2 – ТЭО; 3, 4 – ТЭГ.

### 3. Заключение и выводы

В настоящей работе методом Чохральского с подпиткой из жидкой фазы были получены монокристаллы твердых растворов  $n\text{-}(\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x)_{1-y}(\text{In}_2\text{Te}_3)_y\langle\text{SbI}_3\rangle$  ( $x = 0.15$  и  $0.3$ ), легированные соединением  $\text{In}_2\text{Te}_3$  ( $y = 0 - 2$  мол.%). Изучены процессы сложного легирования твердых растворов малыми добавками  $\text{In}_2\text{Te}_3$  и  $\langle\text{SbI}_3\rangle$ , обладающими донорным действием. Легирующие добавки вводили в твердый раствор в количестве, обеспечивающем

концентрацию электронов, оптимальную для температур  $T = 300$  и  $300 - 400$  К. Для поддержания оптимальной концентрации электронов в образцах при увеличении содержания  $\text{In}_2\text{Te}_3$  количество  $\langle \text{SbI}_3 \rangle$  в шихте уменьшалось. Установлено, что с ростом  $y > 0.2$  мол.%  $\text{In}_2\text{Te}_3$  наблюдается уменьшение электропроводности  $\sigma$  и теплопроводности кристаллической решетки  $\kappa_L$ , связанное с изменением зонной структуры и ростом примесного рассеяния электронов и фононов в образцах [1]. При  $y \sim 0.1 - 0.2$  мол.%  $\text{In}_2\text{Te}_3$  на кривых зависимостей термоэлектрических характеристик образцов от содержания индия наблюдали особенности, связанные в работе с изменением соотношения концентраций легирующих добавок,  $\langle \text{SbI}_3 \rangle$  и  $\text{In}_2\text{Te}_3$ , в твердом растворе. В области  $y \leq 0.1 - 0.2$  мол.%  $\text{In}_2\text{Te}_3$  наблюдали локальный рост подвижности электронов  $\mu_e$  и небольшое уменьшение  $\kappa_L$ . В результате для сплавов с  $x = 0.15$  и  $0.3$  и  $y = 0.1 - 0.2$  мол.%  $\text{In}_2\text{Te}_3$  величина термоэлектрической эффективности  $Z$  возрастала от  $0.0029 - 0.003$  до  $0.0031 - 0.0032$  1/К, а положение  $Z_{\max}$  сдвигалось на  $\Delta T = 10 - 30$  К в сторону высоких температур. Из-за совместного действия двух указанных факторов безразмерная добротность лучшего из исследованных сплавов  $(\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3})_{0.998}(\text{In}_2\text{Te}_3)_{0.002} \langle \text{SbI}_3 \rangle$  возрастала на  $\sim 30\%$  и достигала значений  $(ZT)_{\max} = 0.87 \rightarrow 1.2$  при  $T = 400$  К, представляющих практический интерес.

Таким образом, в настоящей работе показана возможность роста  $Z_{\max}$  и  $(ZT)_{\max}$  сплавов ХВС при смещении начала собственной проводимости образцов в сторону высоких температур (стрелка I, рис. 1) [11]. Однако рост  $Z_{\max}$  и  $(ZT)_{\max}$ , наблюдавшийся в работе при условии  $E_F - \text{const}$  (рис. 3 и 7), не был непосредственно связан с ростом ширины запрещенной зоны твердого раствора  $E_g$ , а определялся локальным увеличением подвижности электронов  $\mu_e$  (кривые 5, 6, рис. 5). При дальнейшем увеличении  $y$  от  $0.2$  до  $2$  мол.%  $\text{In}_2\text{Te}_3$ , несмотря на рост  $E_g$  (табл. 1), из-за снижения подвижности электронов  $\mu_e$  величина  $Z_{\max}$  сплавов резко уменьшалась до  $0.002$  1/К, а положение  $Z_{\max}$  сдвигалась в сторону низких температур (кривые 3, 4, рис. 5).

При легировании узкозонных материалов на основе ХВС ( $E_g = 0.1 - 0.2$  эВ) снижения подвижности электронов  $\mu_e = e\langle \tau \rangle / m_c$  может определяться двумя основными факторами: 1) уменьшением среднего времени релаксации электронов  $\langle \tau \rangle$  при увеличении рассеяния на примесях; 2) увеличением эффективной массы проводимости  $m_c = \hbar^2 d^2 E / dk^2$  электронов при увеличении  $E_g$  ( $a \rightarrow b$ , рис. 2) [1]. Особенностью ХВС является различное положение электронных и дырочных экстремумов в пространстве квазиимпульса [1], так что при увеличении  $E_g$  в области  $y > 0.2$  мол.%  $\text{In}_2\text{Te}$  вклад электронных носителей тока в электропроводность кристаллов уменьшался в большей степени, чем вклад дырок (7, 8, рис. 5). В результате совместного действия всех указанных факторов начало перехода образцов к собственной проводимости смещалось в сторону низких температур, так что реализовать задуманную схему легирования ХВС (стрелка I, рис. 1) при использовании в качестве легирующей добавки индия нам удалось лишь частично.

Благодарность. Благодарим П.П. Константинова (ФТИ им. А.Ф. Иоффе) за измерения температурных зависимостей термоэлектрических свойств сплавов.

## Литература

1. Гольцман Б.М. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  / Гольцман Б.М., Кудинов В.А., Смирнов В.А. – М.: Наука, 1972. – 320 с.
2. Вайнинг К.Б. Ограниченные возможности термоэлектричества в условиях климатического кризиса / К.Б. Вайнинг // Термоэлектричество – 2008. – № 4. – С. 7 – 20.
3. Анатычук Л.И., Семенюк В.А. Оптимальное управление свойствами термоэлектрических

- материалов и приборов / Анатычук Л.И., Семенюк В.А. – Черновцы: Прут. 1992. – 264 с.
4. Korzhuev M.A. Symmetry Analysis of Thermoelectric Energy Converters with Inhomogeneous Legs // *J. Electronic Materials* – 2010. – V. 39. – № 9. – P. 1381 – 1385.
  5. Свечникова Т.Е. Легирование сульфидом висмута монокристаллов твердых растворов на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  / Т.Е. Свечникова, Н.М. Максимова, П.П. Константинов // *Неорганические материалы* – 1998. – Т. 34. – № 3. – С. 302 – 305.
  6. Свечникова Т.Е. Электрофизические свойства твердых растворов  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ , легированных  $\text{Cu}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{In}$ ,  $\text{Ge}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Se}$  / Т.Е. Свечникова, П.П. Константинов, Г.Т. Алексеева // *Неорганические материалы* – 2000. – Т. 36. – № 6. – С. 677 – 681.
  7. Kutasov V.A., Lukyanova L.N., Vedernikov M.B. Shiftind the maximum Figure of Merit of  $(\text{Bi}, \text{Sb})_2(\text{Te}, \text{Se})_3$  Thermoelectrics to Lower Temperatures. In: *Thermoelectric Handbook. Macro to Nano*. Ed. D.M. Rowe. London – N.Y.: Tailor & Francis, 2006. – P. 37-1 – 37-15.
  8. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник. Под ред. А.В. Новоселовой. – М.: Наука, 1979. – 340 с.
  9. Бокий Г.Б. Введение в кристаллохимию / Г.Б. Бокий – М.: МГУ. 1954. – 491 с.
  10. Scherrer H., Scherrer S. Thermoelectric Properties of Bismuth Antimony Telluride Solid Solutions. In: *Thermoelectric Handbook. Macro to Nano*. Ed. D.M. Rowe. London – N.Y.: Tailor & Francis, 2006. – P. 27-1 – 27-16.
  11. Коржуев М.А. Сопутствующие эффекты в высокоэффективных термоэлектрических материалах / М.А. Коржуев // *Высокочистые вещества* – 1996. – № 2. – С. 74 – 89.
  12. Механизмы увеличения термоэлектрической эффективности в объемных наноструктурных поликристаллах / Л.П. Булат, Д.А. Пшенай-Северин, И.А. Драбкин [и др.] // *Термоэлектричество* – 2011. – № 1. – С. 14 – 19.
  13. Коржуев М.А. Об эффективности работы неоднородного термоэлемента в режиме компенсации тепла Джоуля распределенным эффектом Пельтье / М.А. Коржуев, Л.Д. Иванова, Ю.В. Гранаткина // В сб.: *Термоэлектрики и их применения*. – СПб: ПИЯФ РАН, 2002, – С. 333 – 338.
  14. Korzhuev M.A., Katin I.V. On the Placement of Thermoelectric Generators in Automobiles // *J. Electronic Materials* – 2010. – V. 39. – № 9. – P. 1390 – 1394.

Поступила в редакцию 01.07.2011.