
**ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНА ДОБРОТНІСТЬ
МОНОКРИСТАЛІВ $p\text{-(Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_{2-y}\text{Sn}_y\text{Te}_3$ В ШИРОКОМУ
ТЕМПЕРАТУРНОМУ ДІАПАЗОНІ**

*Кульбачинський В.А.¹, Китін В.Г.¹, Кудряшов А.А.¹, Лоштак П.²
(¹Московський державний університет ім. М.В. Ломоносова,
Ленінські гори 1/2, GSP-1, Москва, 119991, Росія;
²Пардубицький університет, вул. Студентська, 573, Пардубице,
53210, Чеська Республіка)*

- У пропонованій праці ми повідомляємо про вплив олова на термоелектричні властивості монокристалів $p\text{-(Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ ($x = 0; 0.25; 0.5$) у температурному діапазоні 7 К – 300 К. Проведено дослідження температурної залежності коефіцієнта Зеєбека S , електропровідності σ , теплопровідності k і добротності монокристалів $p\text{-(Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$. Для визначення концентрації легких дірок і енергії Фермі ми використовували ефект Шубнікова-де-Гааза за $T = 4.2$ К. З підвищенням вмісту Sn концентрація дірок в $p\text{-(Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_{2-y}\text{Sn}_y\text{Te}_3$ зростає. Теплопровідність k кристалів $p\text{-(Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_{2-y}\text{Sn}_y\text{Te}_3$ знижується за рахунок легування Sn, а електричний опір зростає в температурному інтервалі $150 \text{ К} < T < 300 \text{ К}$ і знижується за $T < 150 \text{ К}$. Коефіцієнт Зеєбека S для всіх сполук додатний і знижується за рахунок легування Sn у всьому температурному діапазоні. Основною причиною цього є акцепторний ефект і зростання концентрації дірок з легуванням Sn. Енергія Фермі з легуванням Sn зростає й, отже, коефіцієнт Зеєбека знижується.

Вступ

У цей час напівпровідники на основі телуридів вісмуту й сурми – найбільш ефективні й широко використовувані матеріалами для термоелектричних пристроїв у діапазоні робочих температур 200 – 350 К. Показано, що викривлення щільності станів резонансною домішкою Sn підвищує термоелектричну добротність ZT вихідного напівпровідника у випадку Bi_2Te_3 [1]. Принцип викликаного домішкою зв'язаного стану, відомого також як «віртуальний зв'язаний стан», був введений Фріделем [2] як зв'язаний стан з додатною енергією щодо краю енергетичної зони, тобто, з тою ж енергією, що й у делокалізованому стані. Якщо він може резонувати з компонентом цього делокалізованого стану, то нарощується два делокалізовані стани із трохи різними енергіями; вони у свою чергу мають ті ж енергії, що й делокалізовані стани, з якими вони будуть резонувати, і т.д., поки надлишкова щільність станів не виникне у вузькому енергетичному діапазоні зони матеріалу-хазяїна. Невдовзі після їхнього відкриття віртуальні зв'язані стани в металах призвели до росту термоЕРС металу-хазяїна за механізмом, відомим тепер як резонансне розсіювання [3]. На протилежність принципу резонансного розсіювання Маган і Софо [4] пропонують, що термоЕРС і термоелектричну добротність можна підвищити за рахунок самої надлишкової щільності станів. Оскільки цей механізм не пов'язаний з розсіюванням, він, по суті, не залежить від температури (крім температурної залежності самої зонної структури [5]), і тому підходить для поліпшення добротності в практичних термоелектричних матеріалах за кімнатної температури й вищої. Гальваномангнітні властивості легованих оловом твердих розчинів монокристалів $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_{2-y}\text{Sn}_y\text{Te}_3$ досліджено в працях [6 – 12]. Квантові коливання опору Холла в магнітному полі до 54 Т і енергетичний спектр легованих Sn шаруватих напівпровідників $p\text{-(Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ вивчені в працях [10, 12]. Відомо, що олово утворює резонансний стан на 15 меВ нижче поверхні верхньої валентної зони

й підвищує коефіцієнт Зеебека S монокристалів Bi_2Te_3 [6 – 9].

Верхні валентні зони Bi_2Te_3 містять поверхні Фермі, що складаються із шести еліпсоїдальних кишень в k -просторі, із центром у дзеркальній площині зони Бріллюена в напрямку $0.3 - 0.5 X$ і мають ефективну масу інтегральної щільності станів $md = 0.35m_0$. Показано, що нижня, більш важка валентна зона, що складається із шести еліпсоїдів, на 20.5 меВ нижча верхньої валентної зони в k -просторі за $0.3 - 0.4 A$. Bi_2Te_3 p -типу можна легувати домішковими атомами Ge , Sn , Pb , а n -типу – In , Cl або I . Як правило, введення легуючих домішок суттєво збільшує флуктуації термоЕРС, що виникають у результаті стохастичного характеру розподілу домішки через кристал. Однак, у випадку з Bi_2Te_3 , легovanому Sn , спостерігається зворотна ситуація. Зі збільшенням кількості домішки Sn знижуються флуктуації термоЕРС і відповідно концентрації дірок, указуючи на значно поліпшену електричну однорідність кристалів [13, 14]. Тверді розчини $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ ефективніші термоелектричні матеріали, ніж Bi_2Te_3 . Тому важливо досліджувати вплив Sn на термоелектричну добротність у широкому температурному діапазоні твердих розчинів монокристалів $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ з різним x . Тут ми повідомляємо про вплив легування оловом на термоелектричні властивості монокристалів $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ у температурному діапазоні $7\text{ K} - 300\text{ K}$. Нами вивчені зразки монокристалів $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ ($x = 0; 0.25; 0.5$) p -типу як нелеговані, так і легovanі оловом.

Зразки

У пропонованій праці нами досліджено чисті й легovanі Sn монокристали $p(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ ($x = 0; 0.25; 0.5$), вирощені методом Бріджмена. Зразки для вимірювань з характерними розмірами $1 \times 1 \times 5$ мм (найбільший розмір уздовж осі C_2) після розщеплення уздовж площин спайності перпендикулярно осі C_3 кристала розрізалися на електроерозійному верстаті. Електричні контакти припаювалися за допомогою сплаву BiSb . Під час вимірювання ефекту Холла струм протікав уздовж осі C_2 , а магнітне поле було спрямовано уздовж осі C_3 . При вимірюванні термоЕРС і теплопровідності температурний градієнт і тепловий потік були направлені уздовж осі C_2 . Деякі параметри зразків згідно з гальванометричними вимірами перераховані в таблиці. Фактична концентрація олова в досліджених зразках визначалася експериментально за допомогою атомної абсорбційної спектроскопії. Як видно з таблиці, холловська концентрація дірок після легування Sn зростає. Для визначення концентрації легких дірок і енергії Фермі ми також використовували ефект Шубнікова-де-Гааза за $T = 4.2\text{ K}$ в сильних магнітних полях [12].

Термоелектричні властивості

1. $\text{Sb}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Te}_3$

На рис. 1 а подано графік температурної залежності коефіцієнта Зеебека S монокристалів $\text{Sb}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Te}_3$. Значення S є додатним, тому обидва зразки (чистий і легovanий Sn) мають провідність p -типу. За низьких температур ми спостерігаємо максимум за рахунок фононного гальмування. Як видно на рис. 1 а, легування Sn знижує термоЕРС монокристала Sb_2Te_3 у всьому температурному інтервалі. Основна причина полягає в тому, що Sn є акцептором і підвищує концентрацію дірок і рівень Фермі.

Проста модель із квадратичним законом дисперсії й ізотропним часом релаксації τ , вираженим як

$$\tau = \tau_0 E^r, \quad (1)$$

призводить до такого виразу для коефіцієнта Зеебека:

$$S(T) = \frac{k_B}{e} \left(\frac{(2r+5)F_{r+3/2}(\eta)}{(2r+3)F_{r+1/2}(\eta)} - \eta \right); \quad (2)$$

тут k_B – постійна Больцмана, e – заряд електронів, E_F – енергія Фермі, $\eta = E_F / k_B T$ – наведена енергія Фермі, а r – параметр, що характеризує механізм розсіювання ($r = -1/2$ для розсіювання на акустичних фононах, $r = 1/2$ для полярного оптичного розсіювання, а $r = 3/2$ для розсіювання на іонізованих домішках);

$$F_s(\eta) = \int_0^\infty [x^s / (e^{x-\eta} + 1)] dx \quad (3)$$

– інтеграл Фермі. У випадку невідродження вираження (2) дає для S

$$S = \frac{k_B}{e} \left(p + \frac{5}{2} - \frac{\varepsilon_F}{k_B T} \right). \quad (4)$$

Таким чином, ріст енергії Фермі знижує значення S .

Таблиця

Холловська концентрація дірок $1/eR$, питомий опір $\rho_{4,2}$ за $T = 4.2$ К і ρ_{300} за $T = 300$ К, холловський коефіцієнт $R_{H4,2}$ і холловська рухливість $\mu_{H4,2}$ за $T = 4.2$ К для $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_{2-y}\text{Sn}_y\text{Te}_3$.

Сполука зразка	y – навантажений	y -AAS	$1/eR_{H4,2}$ (10^{19}см^{-3})	$\rho_{4,2}$ (мкОм·см)	ρ_{300} (мкОм·см)	$\mu_{H4,2}$ ($\text{м}^2/\text{В}\cdot\text{с}$)	EF (меВ)
$\text{Sb}_{2-y}\text{Sn}_y\text{Te}_3$	0	0	8.2	38.8	260	0.196	104
	0.0075	0.047	56.4	67.6	181	0.018	137
$(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_{2-y}\text{Sn}_y\text{Te}_3$	0	0	6.4	47.4	445	0.205	69
	0.005	0.0030	7.4	68.6	426	0.122	97
	0.0075	0.0034	–	73	292	–	110
$(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_{2-y}\text{Sn}_y\text{Te}_3$	0	0	3.5	56	737	0.320	44
	0.0075	0.0037	20.8	148	435	0.020	115

Теплопровідність монокристалів $\text{Sb}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Te}_3$ була виміряна в температурному діапазоні 5 – 300 К. Температурний градієнт направлений уздовж осі C_2 . На рис. 1 б показано температурні залежності теплопровідності k . Теплопровідність k кристалів $\text{Sb}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Te}_3$ знижується несуттєво за рахунок легування Sn порівняно з чистим Sb_2Te_3 , а електропровідність зростає в температурному інтервалі $150 \text{ К} < T < 300 \text{ К}$ і знижується за $T < 150 \text{ К}$, як показано на рис. 1 в. За $T = 10 \text{ К}$ ми спостерігали максимум на залежності $k(T)$ зі значенням для Sb_2Te_3 близько $18 \text{ Вт}/\text{м}\cdot\text{К}$. Це значення відповідає тому, яке спостерігалось в праці [12, 13].

Під впливом усіх цих факторів значення безрозмірної термоелектричної добротності ZT знижується після легування оловом (рис. 1 г).

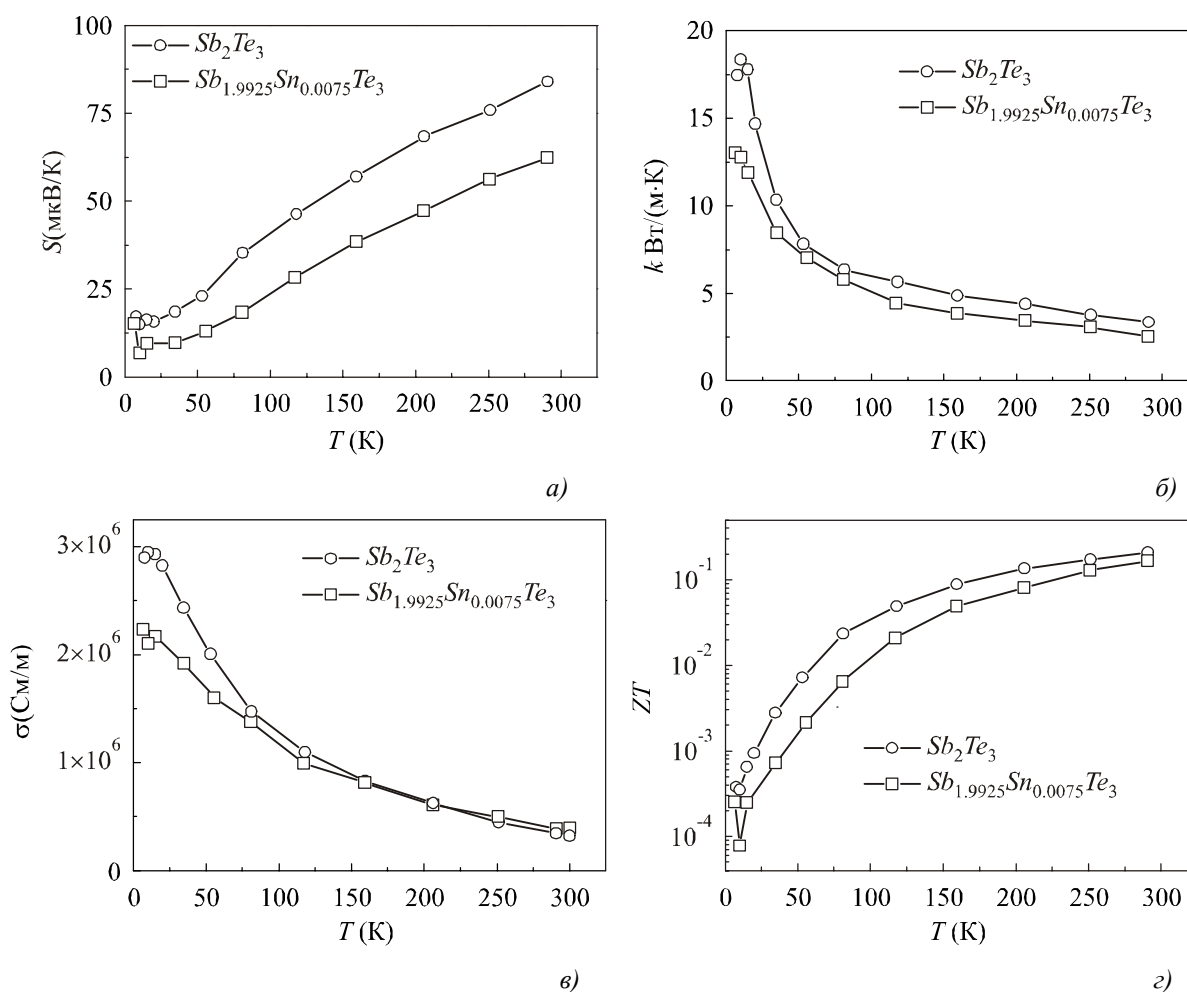


Рис. 1 Температурна залежність (а) коефіцієнта Зеебека S ; (б) теплопровідності k ; (в) електропровідності σ і (г) безрозмірної добротності ZT для монокристалів $\text{Sb}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Te}_3$.

2. $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_{2-x}\text{Sn}_x\text{Te}_3$

Температурна залежність коефіцієнта Зеебека S для монокристалів $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$ і $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_{1.9925}\text{Sn}_{0.0075}\text{Te}_3$ показано на рис. 2 а. Значення S є додатним і знижується за рахунок легування Sn у всьому температурному діапазоні. Основна причина цього – вплив акцепторів і ріст концентрації дірок при легуванні Sn . Енергія Фермі збільшується, і згідно (2), (4) знижується коефіцієнт Зеебека.

Теплопровідність k монокристалів $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$ і $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_{1.9925}\text{Sn}_{0.0075}\text{Te}_3$ зростає до ~ 8 Вт/м·К із зниженням температури (рис. 2 б). Значення k для $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_{1.9925}\text{Sn}_{0.0075}\text{Te}_3$ менше, ніж для $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$ у всьому температурному діапазоні. Це характерно для легованого матеріалу завдяки додатковому розсіюванню фононів на домішках. Електропровідність зростає за рахунок легування Sn у температурному інтервалі $150 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$ і знижується за $T < 150 \text{ K}$, як показано на рис. 2 в. У всьому температурному діапазоні це типово для вироджених провідників, тобто, відбувається ріст σ при зниженні температури. Розрахункове значення добротності ZT у легованому Sn $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$ дещо нижче, ніж у чистому матеріалі, як показано на рис. 2 г. Основна причина цього – зниження коефіцієнта Зеебека при легуванні Sn , тоді як електропровідність за $T > 150 \text{ K}$ в легованих зразках ще вища.

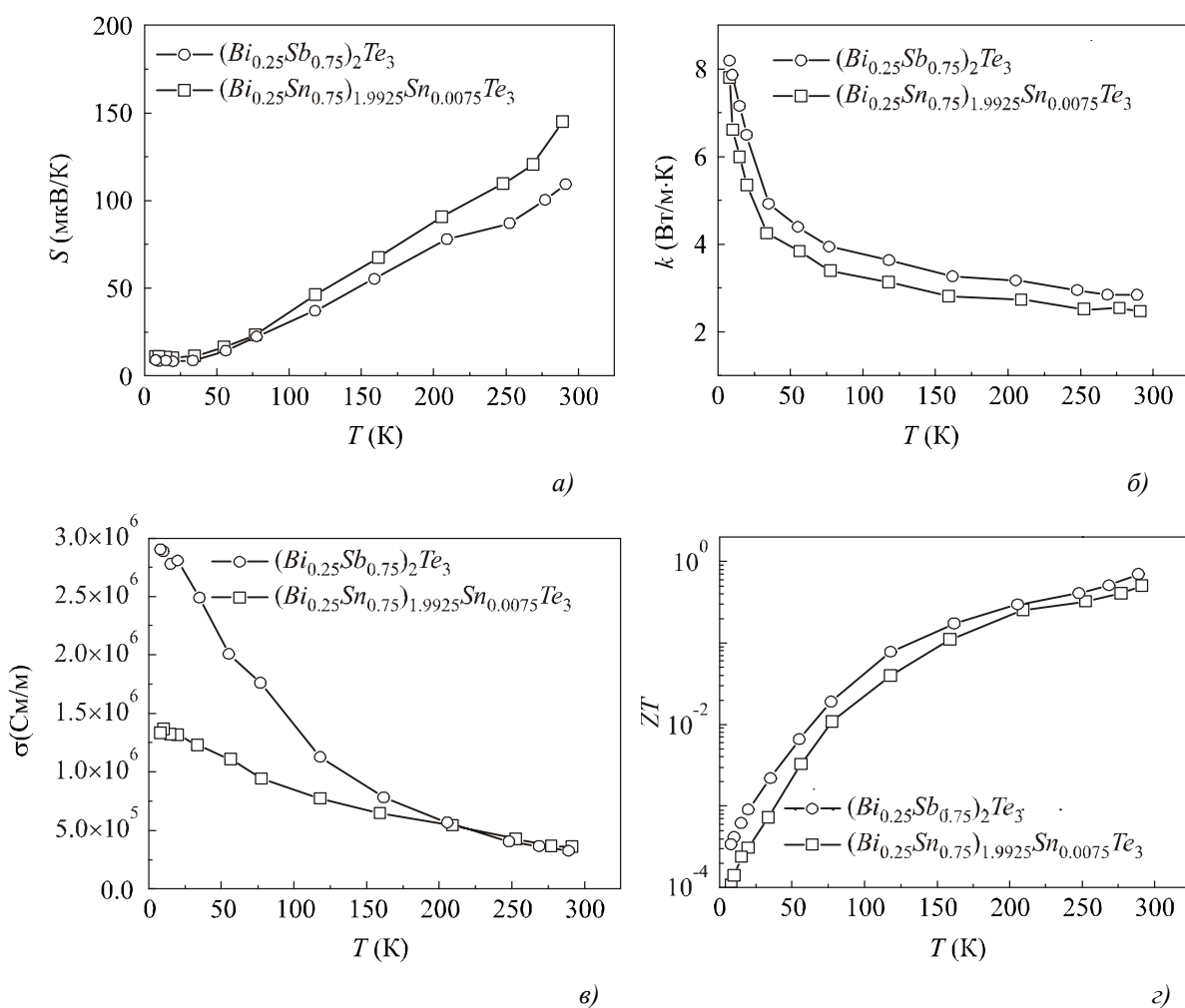


Рис. 2. Температурна залежність (а) коефіцієнта Зеебека S , (б) теплопровідності k , (в) електропровідності σ , (г) безрозмірної термоелектричної ефективності ZT для монокристалів $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_{2-x}\text{Sn}_x\text{Te}_3$.

3. $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_{2-x}\text{Sn}_x\text{Te}_3$

На рис. 3 показано температурну залежність S , k , σ і ZT для монокристалів $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_2\text{Te}_3$ і $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_{1.9925}\text{Sn}_{0.0075}\text{Te}_3$. Результати аналогічні отриманим для $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_{2-x}\text{Sn}_x\text{Te}_3$. Коефіцієнт Зеебека S і теплопровідність k знижуються при легуванні Sn , провідність зростає за $T > 220$ К і знижується за $T < 220$ К. Нарешті, добротність ZT знижується у всьому температурному діапазоні.

Застосовуючи просту модель і квадратичний закон дисперсії, а також ізотропний час релаксації τ (1), можна обчислити параметр розсіювання r , використовуючи формулу (2) для всіх зразків. Як приклад, на рис. 4 показано значення r , обчислене за допомогою експериментальних даних для $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_{2-x}\text{Sn}_x\text{Te}_3$. У кристалах без Sn параметр r наближається до $-1/2$ за високих температур, визначаючи основну роль розсіювання акустичних фонових: r збільшується за низьких температур. Легування оловом призводить до очевидного збільшення r , вказуючи на основну зміну механізму розсіювання дірок: з акустичного фонових розсіювання до розсіювання на іонізованих домішках у легованих зразках. Таке ж явище спостерігалось для всіх досліджених твердих розчинів $p\text{-(Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_{2-y}\text{Sn}_y\text{Te}_3$.

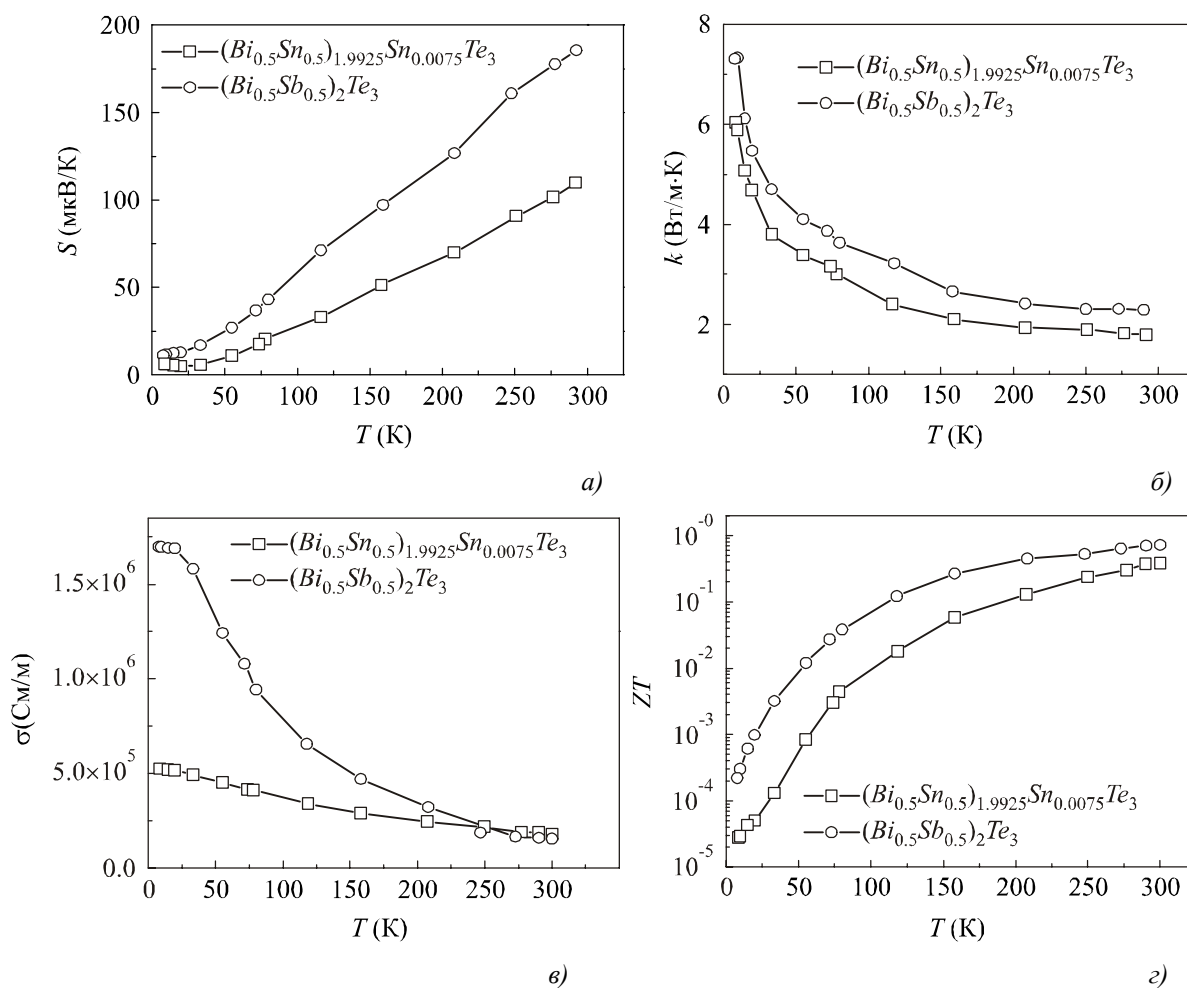


Рис. 3. Температурна залежність (а) коефіцієнта Зеєбека S , (б) теплопровідності k , (в) електропровідності σ , (г) безрозмірної термоелектричної ефективності ZT для $(Bi_{0.5}Sb_{0.5})_{2-x}Sn_xTe_3$.

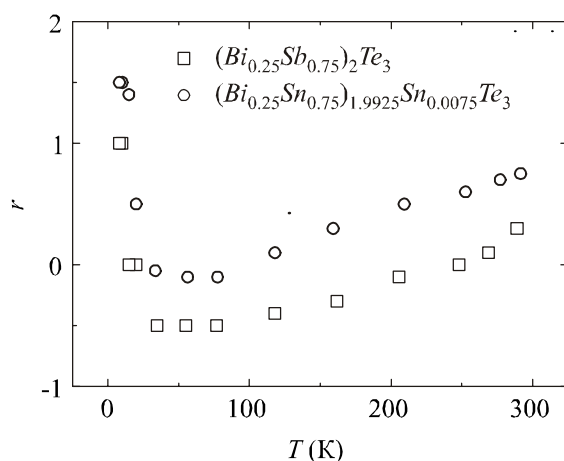


Рис. 4. Температурна залежність параметра розсіювання r для кристалів $(Bi_{0.25}Sb_{0.75})_{2-y}Sn_yTe_3$.

Висновки

Нами досліджено термоелектричні властивості чистих і легованих Sn монокристалів p - $(Bi_xSb_{1-x})_2Te_3$ ($x = 0, 0.25, 0.5$) у температурному діапазоні $5 < T < 300$ К. Ми встановили, що у твердих розчинах $(Bi_xSb_{1-x})_2Te_3$ олово має характеристики акцептора. Значення коефіцієнта

Зеебека S є додатним для всіх сполук і знижується за рахунок легування Sn у всьому температурному діапазоні у зв'язку зі збільшенням концентрації дірок у зразках легованих оловом. Теплопровідність k також знижується за рахунок легування Sn для всіх сполук. Температурна залежність провідності σ складніша: за кімнатної температури σ зростає за рахунок легування Sn , а за низьких температур σ знижується. Нарешті, добротність ZT знижується за $7 < T < 300$ К для всіх сполук $p\text{-(Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$. Переважний механізм розсіювання в зразках легованих Sn змінюється від акустичного фононного до розсіювання на іонізованих домішках.

Література

1. С.М. Jaworski, V.A. Kulbachinskii, J.P. Heremans, Phys. Rev. B 80, 233201 – 1 (2009).
2. J. Friedel, Can. J. Phys. 34, 1190, (1956).
3. P. de Faget de Casteljau, J. Friedel, J. Phys. Radium, 17, 27 (1956); A. Blandin, J. Friedel, ibid. 20, 160 (1959).
4. G.D. Mahan, J.O. Sofo, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 93, 7436 (1996).
5. V. Jovovic, S.J. Thiagarajan, J.P. Heremans, T. Komissarova, D.R. Khokhlov, A. Nicorici, JAP, 103, 053710 (2008).
6. V.A. Kulbachinskii, N.B. Brandt, P.A. Cheremnykh, S.A. Azou, J. Horak, P. Lostak, Phys. Status Solidi 150, 237 – 243 (1988).
7. V.A. Kulbachinskii, M. Inoe, M. Sasaki, H. Negishi, W.X. Gao, K. Takase, Y. Giman, P. Lostak, J. Horak, Phys. Rev. B 50, 16921 – 16930 (1994).
8. V.A. Kulbachinskii, H. Negishi, M. Sasaki, Y. Giman, M. Inoue, P. Lostak, J. Horak, Phys. Status Solidi 199, 505 – 513 (1997).
9. V.A. Kul'bachinskii, N.E. Klokoва, J. Horak, P. Lostak, S.A. Azou, G.A. Mironova, Sov. Phys. Solid State, 31, 112 – 114 (1989).
10. N. Miyajima, M. Sasaki, H. Negishi, M. Inoue, V.A. Kulbachinskii, A.Yu. Kaminskii, K. Suga, J. Low Temp. Phys. 123, N 3/4, 219 – 238 (2001).
11. Kulbachinskii V.A., Kaminskii A.Yu., Lunin R.A., Kindo K., Narumi Y., Suga K, Kawasaki S., Sasaki S., Miyajima N., G.R. Wu, Lostak P., Hajek, phys. stat. sol. (b) 229, 1467 – 1480 (2002).
12. Kulbachinskii V.A., Kaminskii A.Yu., Lunin R.A., Kindo K., Narumi Y., Suga K, Kawasaki S., Sasaki S., Miyajima N., Lostak P., Hajek, Semicond. Sci. Technol. 17, 1133 – 1140 (2002).
13. M.K. Zhitinskaya, S.A. Nemova, V.R. Muhtarova, T.E. Svechnikova, Semiconductors, 45, 988 – 992 (2011).
14. M.K. Zhitinskaya, S.A. Nemov, T.E. Svechnikova, P. Reinhaus, E. Müller, Semiconductors, 34, 1363 – 1364 (2000).
15. P.M. Tarasov, V.A. Kulbachinski, V.G. Kytin, JETP, 105, 21 (2007).
16. Dyck J.S., Chen W., Uher C., Drasar C, Lostak P., Phys. Rev. B., 66, 125206-1 (2002).

Надійшла до редакції 04.10.2011.