
ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ

$n\text{-Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x <In>$ ($x = 0.15$ і 0.3)

Свєчнікова Т.Є., Коржуєв М.О.

(Інститут металургії й матеріалознавства
ім. О.О. Байкова РАН, Лабораторія
напівпровідникових матеріалів,

Ленінський просп., 49, Москва, 119991, Росія)



Свєчнікова Т.Є.



Коржуєв М.О.

- Методом Чохральського з підживленням з рідкої фази отримано монокристали твердих розчинів $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x <In>$ ($x = 0.15$ і 0.3), леговані $y = 0.1 - 2.0$ мол.% In_2Te_3 і невеликими добавками $<SbI_3>$ (до 0.17 ат.% I), з концентрацією носіїв струму, оптимальною для інтервалу температур $T = 300 - 400$ К ($n = 1.5 - 2.1019$ см⁻³). Зі збільшенням y від нуля до $0.1 - 0.2$ мол.% In_2Te_3 спостерігали ріст термоелектричної ефективності Z сплавів від $0.0029 - 0.003$ до $0.0031 - 0.0032$ 1/К і зсув положення Z_{max} на $\Delta T = 10 - 30$ К у бік високих температур ($(ZT)_{max} = 0.87 \rightarrow -1.2$ для $y = 0.2$ мол.% In_2Te_3 за $T = 400$ К). З подальшим збільшенням y від 0.2 до 2 мол.% In_2Te_3 величина Z_{max} сплавів різко зменшувалася до 0.002 1/К, а положення Z_{max} зміщувалося у бік низьких температур. Ефект, що спостерігався, пояснюється в роботі зміною рухливості електронів μ_n у сплавах із введенням індію з урахуванням зменшення кількості легуючої добавки $<SbI_3>$ концентрацією електронів у зразках, що вводиться у твердий розчин у процесі оптимізації.

Вступ

Напівпровідникові сплави на основі халькогенідів вісмуту й сурми (ХВС) n - і p -типу провідності мають високу термоелектричну ефективність

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

що досягає свого максимального значення $Z_{max} \sim 0.0028 - 0.003$ 1/К за температури, близької до кімнатної (тут α , σ і κ – термоЕДС, питомі електропровідність і теплопровідність відповідно). ХВС широко використовуються в різних термоелектричних перетворювачах енергії (ТЕП) – генераторах (ТЕН), охолоджувачах (ТЕО) і нагрівачах (ТЕН), що працюють за температури, близької до кімнатної [1]. Останнім часом інтерес до ХВС помітно зріс у зв'язку з розробкою технологій утилізації тепла низькопотенціальних джерел енергії, робоча температура яких на $100 - 200$ К перевищує кімнатну [2]. Використання ХВС у відповідних приладах вимагає підвищення їх ефективності й зсуву положення Z_{max} у бік високих температур [3, 4].

Для невідродженого випадку й одного сорту носіїв струму величина Z_{max} термоелектричних матеріалів подається виразом

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

де N – число електронних (діркових) еліпсоїдів у просторі квазіімпульсу, $\mu = e\langle\tau\rangle/m_c$ – рухливість електронів (дірок), m^* і m_c – ефективні маси густини станів і провідності, $\langle\tau\rangle$ – середній час релаксації носіїв струму, κ_L – теплопровідність кристалічної ґратки, T – абсолютна температура, r – параметр розсіювання, e – елементарний заряд [1, 4]. Положення Z_{max} на шкалі температур визначається початком переходу сплавів до власної провідності й може бути визначене зі співвідношення

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

де E_g – ширина забороненої зони, E_F – енергія Фермі електронів (дірок), відлічена від краю зони, k_B – постійна Больцмана, T_{\max} – температура, що відповідає положенню Z_{\max} , A – коефіцієнт, що залежить від зонної структури напівпровідника й співвідношення парціальних провідностей електронів і дірок $B = \sigma_n/\sigma_p$ у зразках ($A = 6 - 8$ для ХВС) [4]. Із співвідношень (2) і (3) випливає, що за інших рівних умов величина Z_{\max} сплавів зростає зі збільшенням відношення μ/κ_L , а величина T_{\max} збільшується з ростом E_g і E_F . До росту T_{\max} призводить також збільшення (для зразків n -типу), або зменшення (для зразків p -типу) параметра B , що визначає початок власної провідності в зразках.

Співвідношення (2) і (3) широко використовуються за оптимізації термоелектричних характеристик ХВС шляхом утворення твердих розчинів на їх основі [5–7]. Основними механізмами росту Z твердих розчинів є збільшення відношення μ/κ_L і величини T_{\max} [1]. Згідно із співвідношенням (3), за $A = \text{const}$ є два способи підвищити T_{\max} зразків (рис. 1). – збільшення ширини забороненої зони E_g ($E_F - \text{const}$) ($1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$) і (або) збільшення енергії Фермі зразків E_F ($E_g - \text{const}$) ($3 \rightarrow 4 \rightarrow 5$, рис. 1). Останній спосіб широко застосовується на практиці [1], незважаючи на значне зниження Z_{\max} з ростом E_F , пов'язане зі збільшенням фермієвського виродження носіїв струму у зразках ($3 \rightarrow 4 \rightarrow 5$, рис. 1) [1].

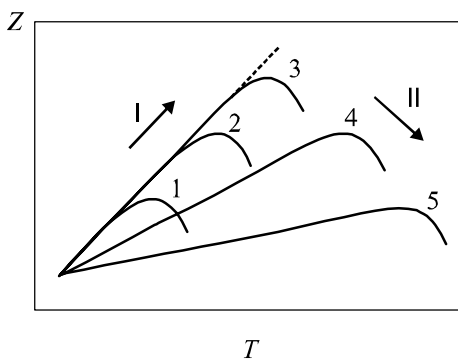


Рис. 1. Характер зміни кривих $Z = f(T)$ термоелектричних матеріалів за зсуву T_{\max} у бік високих температур зі збільшенням E_g ($1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$) ($E_F - \text{const}$) (I) і E_F ($3 \rightarrow 4 \rightarrow 5$) ($E_g - \text{const}$) (II). $E_g^1 < E_g^2 < E_g^3$; $E_F^3 < E_F^4 < E_F^5$.

З утворенням твердих розчинів у системі $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{1-x}(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_x$ з ростом $x = 0 \rightarrow 1$ ширина забороненої зони сплавів збільшується від $E_g = 0.16$ еВ для Bi_2Te_3 до $E_g = 0.175$ еВ для Bi_2Se_3 [8]. При цьому рухливості носіїв струму μ і теплопровідність ґратки κ_L зменшуються (остання трохи швидше [1]). У результаті для сплавів оптимальних сполук $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ ($x = 0.15$ і 0.3) спостерігали максимум відношення μ_n/κ_L , що супроводжується ростом $Z_{\max} = 0.0026 \rightarrow 0.0028 - 0.003$ 1/К і $T_{\max} = 230 \rightarrow 300$ К [1, 6, 7]. Наведені значення $Z_{\max} = 0.0028 - 0.003$ 1/К відповідають сплавам, додатково легованим невеликою кількістю донорної добавки $\langle \text{SbI}_3 \rangle$ (до ~ 0.17 ат. % I), необхідної для підвищення концентрації електронів у матеріалі до оптимальної [1].

Мета пропонованої праці – дослідження можливості подальшого підвищення Z_{\max} і T_{\max} сплавів $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x\langle \text{SbI}_3 \rangle$ ($x = 0.15$ і 0.3) шляхом додаткового легування твердого розчину індієм. Для цього в сплави $n\text{-}(\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x)\langle \text{SbI}_3 \rangle$ ($x = 0.15$ і 0.3) додатково вводили від 0 до 2 мол. % сполуки In_2Te_3 ($E_g = 1.07$ еВ). Раніше було встановлено, що Bi_2Te_3 утворює зі сполукою In_2Te_3 , обмежені тверді розчини $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{1-y}(\text{In}_2\text{Te}_3)_y$ (до $y = 25$ мол. %) [1, 8]. Згідно з нашим припущенням, уведення цієї сполуки в легований галогенідами потрійний твердий розчин

$(\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x)_{1-y}(\text{In}_2\text{Te}_3)_y \langle \text{SbI}_3 \rangle$ також мало призвести до зниження теплопровідності кристалічної ґратки κ_L матеріалу, збільшення E_g , T_{\max} і Z_{\max} (схема 1, за $E_F - \text{const}$) (рис. 1). Результати роботи показали, що припущення про можливість розширення робочого інтервалу у бік високих температур виконується у сплавах $(\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x)_{1-y}(\text{In}_2\text{Te}_3)_y \langle \text{SbI}_3 \rangle$ лише частково, в області малих концентрацій індію (до $y \leq 0.1 - 0.2$ мол.% In_2Te_3). Для цих сплавів спостерігали ріст термоелектричної ефективності Z від $0.0029 - 0.003$ до $0.0031 - 0.0032$ 1/К і зсув положення Z_{\max} на $\Delta T = 10 - 30$ К у бік високих температур. Зі збільшенням вмісту індію у твердому розчині $y > 0.2$ мол.% In_2Te_3 величина Z_{\max} сплавів різко зменшувалася до 0.002 1/К, а положення Z_{\max} зміщувалося у бік низьких температур.

1. Експеримент

Методом Чохральського було вирощено монокристали твердого розчину $(\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x)_{1-y}(\text{In}_2\text{Te}_3)_y \langle \text{SbI}_3 \rangle$ ($x = 0.15$ і 0.3), легованого $\langle \text{SbI}_3 \rangle$ і In_2Te_3 ($y = 0.1; 0.2; 0.5; 1.0; 2.0$ мол.%) (табл. 1). Сполуки SbI_3 і In_2Te_3 були попередньо синтезовані в евакуйованих кварцових ампулах. Індій вводили в шихту у кількостях від $y = 0.1$ до 2 мол.% In_2Te_3 . Добавка $\langle \text{SbI}_3 \rangle$ вводилася в такій кількості ($a_I = 0 - 0.17$ ат.% I), щоб забезпечити концентрацію носіїв струму, оптимальну для температур $T = 300$ К ($x = 0.15$, $n \sim 1.5 \cdot 10^{19}$ см⁻³) і $T = 300 - 400$ К ($x = 0.3$, $n \sim 2 \cdot 10^{19}$ см⁻³) [1, 7]. Індій створює донорні рівні у ХВС [1], тому зі збільшенням його вмісту у твердому розчині зменшували кількість галогеніду з метою зберегти оптимальну термоЕРС $\alpha_{300\text{ К}} \sim 210$ мкВ/К для сплавів з $x = 0.15$ і $\alpha_{300\text{ К}} \sim 190$ мкВ/К для сплавів з $x = 0.3$.

Вимірювання термоелектричних характеристик здійснювали компенсаційним методом на прямокутних зразках розмірами $8 \times 8 \times 16$ мм³, вирізаних у напрямку, перпендикулярному тригональній осі кристалів. В інтервалі температур $T = 100 - 400$ К вимірювали коефіцієнт термоЕРС α , питому електропровідність σ і коефіцієнт теплопровідності κ зразків. Чутливість вимірів становила $\Delta T \sim 0.01$ К; $\Delta \alpha \sim 2$ мкВ/К, $\Delta \sigma \sim 10$ См/см, $\Delta \kappa \sim 0.003$ Вт/(см·К), точність вимірів абсолютних значень зазначених характеристик була не гірша – $\Delta T \sim 0.5$ К; $\Delta \alpha$, $\Delta \sigma \sim 3\%$; $\Delta \kappa \sim 5\%$. На основі результатів вимірювань α , σ і κ за формулою (1) розраховували величину термоелектричної ефективності Z матеріалів. Чутливість визначення величини Z за допомогою використаної методики становила $\sim 5\%$ (± 0.00007 1/К), точність отриманих абсолютних значень Z була близько $\sim 14\%$ (± 0.0002 1/К).

Ширину забороненої зони E_g твердих розчинів оцінювали за правилом Вєгарда, виходячи з табличних даних для бінарних сполук [8], енергію Фермі E_F зразків визначали методом термоЕРС за величиною $\alpha_{300\text{ К}}$, виміряною експериментально (табл. 1) [1].

2. Експериментальні результати і їх обговорення

2.1 Зонні параметри сплавів

Зонні параметри сплавів $n\text{-}(\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x)_{1-y}(\text{In}_2\text{Te}_3)_y \langle \text{SbI}_3 \rangle$ ($x = 0.15$ і 0.3) до й після їх легування індієм наведено в табл. 1. Загальний характер зміни зонної структури сплавів за легування показано на рис. 2. З табл. 1 видно, що всі досліджені сплави мали термоЕРС $\alpha_{300\text{ К}} \sim 210$ мкВ/К для $x = 0.15$ і $\alpha_{300\text{ К}} \sim 190$ мкВ/К для $x = 0.3$, оптимальну для температур $T = 300$ і $300 - 400$ К відповідно [1]. Енергії Фермі отриманих сплавів мали приблизно однакові значення в межах кожної серії сполук – $E_F \sim 0.01$ еВ для $x = 0.15$ і $E_F \sim 0.001$ еВ для $x = 0.3$. Значення E_F усіх сплавів перебували в забороненій зоні поблизу краю зони провідності й не змінювалися зі збільшенням ступеня легування (рис. 2) [1]. З іншого боку, зі збільшенням

ступеня легування $y = 0 \rightarrow 2$ мол.% In_2Te_3 ширина забороненої зони E_g сплавів с $x = 0.15$ і 0.3 зростала на 11 – 12% ($a \rightarrow b$, рис. 2). Таким чином, умова $E_F - \text{const}$, необхідна для дослідження впливу початку переходу до власної провідності на термоелектричну ефективність Z сплавів за легування ($1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$, рис. 1), виконувалась у роботі з достатньою точністю.

Таблиця 1

Сполуки й зонні параметри досліджених сплавів $n\text{-}(\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x)_{1-y}(\text{In}_2\text{Te}_3)_y \langle \text{SbI}_3 \rangle$

№	Сполука, y , мол.%	ТермоЕРС, $\alpha_{300\text{K}}$, мкВ/К		Ширина забороненої зони, E_g , еВ		Енергія Фермі, E_F , еВ ^{*)}	
		$x = 0.15$	$x = 0.3$	$x = 0.15$	$x = 0.3$	$x = 0.15$	$x = 0.3$
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

^{*)} Відлік енергії E_F від краю зони провідності

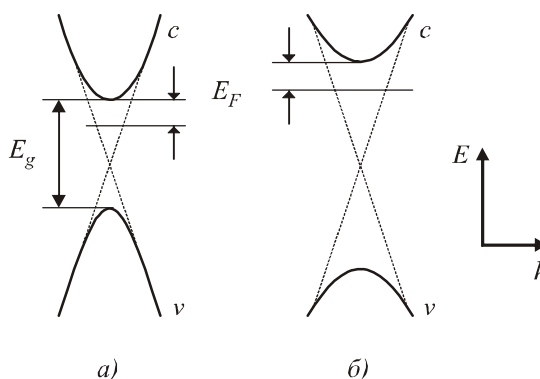


Рис. 2. Характер зміни зонної структури досліджених сплавів $n\text{-}(\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x)_{1-y}(\text{In}_2\text{Te}_3)_y \langle \text{SbI}_3 \rangle$ за їх легування індієм ($a \rightarrow b$). Зони: c – провідності, v – валентна, E_g – заборонена. E_F – енергія Фермі.

2.2. Термоелектричні характеристики сплавів

На основі роздільних вимірювань α , σ і κ за формулою (1) розраховано залежності термоелектричної ефективності Z від температури для кристалів $(\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x)_{1-y}(\text{In}_2\text{Te}_3)_y \langle \text{SbI}_3 \rangle$ ($x = 0.15$ і 0.3). На рис. 3 показано залежності $Z = f(T)$ зразків $(\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x)_{1-y}(\text{In}_2\text{Te}_3)_y \langle \text{SbI}_3 \rangle$ з $x = 0.15$ (a) і $x = 0.3$ (b) без In_2Te_3 і з вмістом $y = 0.1$; 0.2 і 0.5 мол.% In_2Te_3 у шихті. Згідно з рис. 3, зразки $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ (a) і $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ (b), що містять 0.1 і 0.2 мол.% In_2Te_3 у шихті (0.04 і 0.08 ат.% індію відповідно), мають більш високу термоелектричну ефективність Z в інтервалі температур $T = 300 - 400$ К, ніж нелеговані індієм сплави-прототиби (криві 2). Максимальні значення $Z_{\text{max}} = 0.0032$ і 0.0031 K^{-1} спостерігали для сплавів з малими добавками індію $(\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15})_{0.999}(\text{In}_2\text{Te}_3)_{0.001} \langle \text{SbI}_3 \rangle$ і $(\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3})_{0.998}(\text{In}_2\text{Te}_3)_{0.002} \langle \text{SbI}_3 \rangle$ відповідно. Зазначені значення Z_{max} досягалися за температури $T_{\text{max}} \sim 300$ і 330 К, зміщеної на 10 і 30 К у бік високих температур порівняно зі сплавами-прототипами ($y = 0$) (криві 1, рис. 3). Результати порівняння

термоелектричнїх властивостей кращого легованого їндієм зразка $(\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3})_{0.998}(\text{In}_2\text{Te}_3)_{0.002} \langle \text{SbI}_3 \rangle$ ($y = 0.2$) і вихїдного сплаву-прототипу в їнтервалї температур $T = 220 - 373$ К представлено в табл. 2.

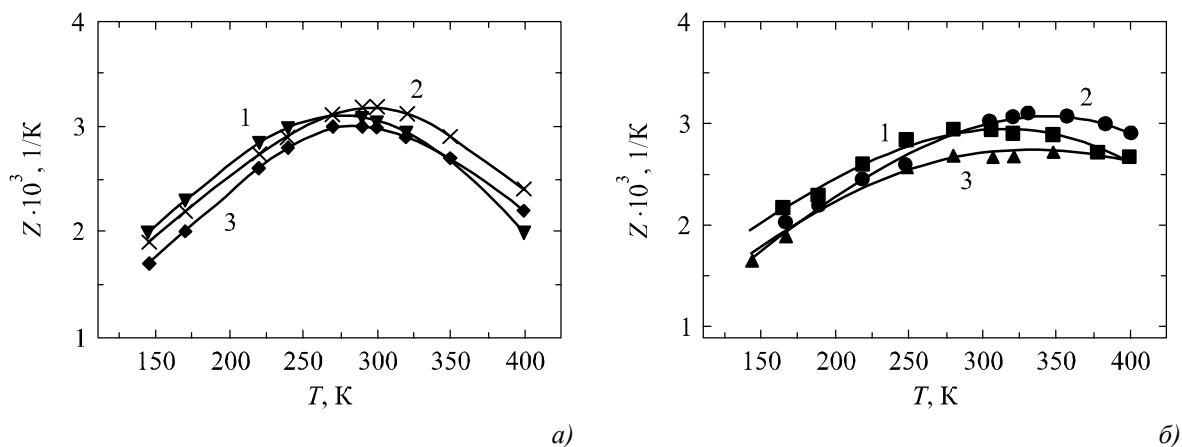


Рис. 3. Температурнї залежностї термоелектричної добротностї Z сплавїв $(\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x)_{1-y}(\text{In}_2\text{Te}_3)_y \langle \text{SbI}_3 \rangle$. x : а – 0.15; б – 0.3; y : 1 – 0; 2 (а) – 0.001; 2 (б) – 0.002; 3 – 0.005.

Таблиця 2

Термоелектричнї властивостї монокристалїв в їнтервалї температур 220 – 370 К

№	Сполука твердого розчину	T , К	α , мкВ/К	σ , 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

Однак рїст Z_{max} спостерїгався тїльки за малого рївня легування сплавїв $y \leq 0.1 - 0.2$ мол.% In_2Te_3 (рис. 3). Зї збїльшенням вмісту їндїю у твердому розчинї $y > 0.1 - 0.2$ мол.% In_2Te_3 величини Z_{max} сплавїв рїзко зменшувалися (кривї 3, рис. 3). На концентраційнїх залежностях термоелектричнїх властивостей зразкїв з ростом $y = 0.2 \rightarrow 2$ мол.% In_2Te_3 спостерїгали зменшення $Z = (3.1 - 3.2) \rightarrow 2.0 \text{ K}^{-1}$ (кривї 9, 10, рис. 4), при цьому величина $T_{\text{max}} = (310 - 330) \rightarrow 275$ К змїщувалася у бїк низьких температур (кривї 3, 4, рис. 5).

2.3. Концентраційнї залежностї термоелектричнїх властивостей

На рис. 4 показано концентраційнї залежностї питомої електропровїдностї σ (1, 2), термоЕРС α (3, 4), теплопровїдностї κ (5, 6), а також розрахунковї значення ґраткової складової теплопровїдностї κ_L (7, 8) і термоелектричної ефектївностї Z (9, 10) від сполуки досліджених сплавїв $(\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x)_{1-y}(\text{In}_2\text{Te}_3)_y \langle \text{SbI}_3 \rangle$ ($x = 0.15$ і 0.3) (табл. 1) за кїмнатної температури.

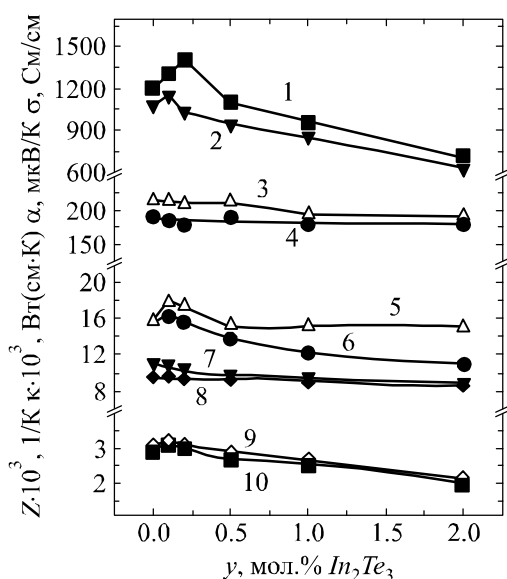


Рис. 4. Залежності питомої електропровідності σ (1, 2), термоЕРС α (3, 4), коефіцієнта теплопровідності κ (5, 6), її ґраткової складової κ_L (7, 8) і термоелектричної ефективності Z_{\max} (9, 10) від вмісту індію у сплавах $(\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x)_{1-y}(\text{In}_2\text{Te}_3)_y$, різної сполуки. x , мол. % Bi_2Se_3 : 2, 3, 6, 7, 9 – 0.15; 1, 4, 5, 8, 10 – 0.3 ($T = 300$ K).

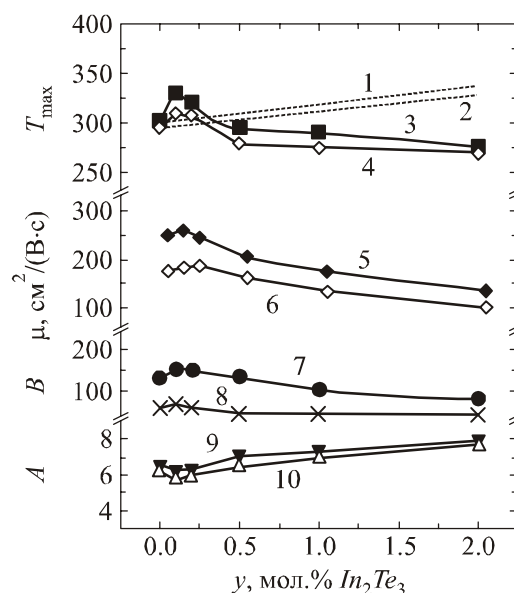


Рис. 5. Залежності температури максимуму термоелектричної ефективності T_{\max} (1–4), рухливості електронів μ_n (5, 6), відношення провідностей $B = \sigma_n/\sigma_p$ ($T = 300$ K) (7, 8) і параметра A (формула (3)) (9, 10) від вмісту індію у сплавах $(\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x)_{1-y}(\text{In}_2\text{Te}_3)_y$. x , мол. % Bi_2Se_3 : 2, 3, 6, 7, 9 – 0.15; 1, 4, 5, 8, 10 – 0.3. 1, 2 – розрахунки за формулою (3) при A ($y = 0$) ~ 6.3 і 6.5 .

Величину κ_L (7, 8, рис. 4) розраховували за допомогою закону Відемана-Франца $\kappa_e = L\sigma T$ (тут L – число Лоренца, σ – питома електропровідність) з урахуванням початку переходу сплавів до власної провідності ($\kappa = \kappa_L + \kappa_e + \kappa_b$, тут κ_L , κ_e і κ_b – коефіцієнти ґраткової, електронної й біполярної теплопровідності відповідно). Число Лоренца L обчислювали в наближенні параболічних зон і пружного механізму розсіювання носіїв струму, величину κ_b оцінювали за формулою Давидова й Шмушкевича [1].

На рис. 5 показано залежності температури максимуму ефективності T_{\max} (1–4) рухливості електронів μ_e за кімнатної температури (5–6), відношення парціальних провідностей електронів і дірок $B = \sigma_n/\sigma_p$ (7, 8) і параметра A (9, 10), що входить у вираз (3), від вмісту індію в зразках. Величину T_{\max} (3, 4, рис. 5) визначали експериментально з температурних залежностей $Z = f(T)$, потім за формулою (3), з урахуванням значень E_g і E_F сплавів (табл. 1), розраховували параметр A (9, 10). Величину рухливості електронів (криві 5, 6, рис. 5) оцінювали за формулою $\mu_n = \sigma/(en)$ з урахуванням експериментальних значень σ (криві 1, 2, рис. 4) для концентрацій електронів $n \sim 1.5$ і $2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, що вважалися однаковими для зразків $x = 0.15$ і 0.3 з різними $y = 0 - 2$ мол. % In_2Te_3 . Відношення парціальних провідностей електронів і дірок $B = \sigma_n/\sigma_p$ (7, 8, рис. 5) визначали методом термоЕРС за відхиленнями залежностей $\alpha = f(T)$ від теоретичних, що відповідають області домішкової провідності зразків. Значення α в області власної провідності розраховували за формулою двозонної моделі $\alpha = (\alpha_n + B\alpha_p)/(1 + B)$ (тут α_n і α_p – парціальні термоЕРС електронів і дірок) [1]. Під час розрахунків використовували наближення параболічних зон і зонні параметри сплавів, наведені в табл. 1.

З рис. 4–5 видно, що концентраційні залежності термоелектричних властивостей досліджених сплавів $(\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x)_{1-y}(\text{In}_2\text{Te}_3)_y\langle\text{SbI}_3\rangle$ ($x = 0.15$ і 0.3) від вмісту індію за кімнатної температури мають особливості за $y = 0.1 - 0.2$ мол.% In_2Te_3 . На кривих σ , κ , $Z = f(y)$ на фоні загального зменшення властивостей з ростом y , пов'язаного зі зниженням рухливості електронів μ_e з легуванням сплавів In_2Te_3 [1, 6], спостерігали також локальні максимуми за $y = 0.1 - 0.2$ мол.% In_2Te_3 (криві 1, 2, 5, 6, 9, 10, рис. 4). На концентраційній залежності параметра A за тих же сполук спостерігався локальний мінімум (9, 10, рис. 5). Порівняння експериментальної й розрахункової залежностей $T_{\text{max}} = f(y)$ (криві 1 і 2, 3 і 4, рис. 5) показує, що локальний ріст T_{max} і мінімум A за $y = 0.1 - 0.2$ мол.% In_2Te_3 безпосередньо не пов'язаний зі збільшенням E_g твердих розчинів (табл. 1).

Особливості на кривих (рис. 4–5) ми пов'язуємо з локальним ростом рухливості електронів μ_e за $y = 0.1 - 0.2$ мол.% In_2Te_3 (крива 5, 6, рис. 5), що збільшують параметр $B = \sigma_n/\sigma_p$ (криві 7 і 8, рис. 6). Ріст B у свою чергу зменшує величину параметра A і зміщує T_{max} в область високих температур (криві 9, 10 і 3, 4, рис. 6). На кривих κ_L відповідна аномалія менш помітна, що вказує на більш слабку зміну фонного розсіювання в кристалах із введенням $y = 0.1 - 0.2$ мол.% In_2Te_3 (криві 7, 8, рис. 4). У результаті за $y = 0.1 - 0.2$ мол.% In_2Te_3 відношення μ_n/κ_L збільшувалося, що відповідно призводило до локального збільшення Z_{max} зразків (криві 9, 10, рис. 4). Отримані результати (рис. 3–5) можна пояснити, виходячи з відомих механізмів входження легуючих добавок у тверді розчини на основі ХВС [1, 7].

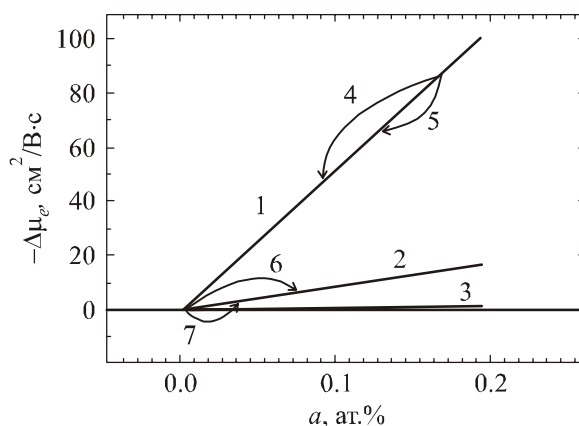


Рис 6. Зміна рухливості електронів $\Delta\mu_e$ (1–3) сплавів $(\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3})_{1-x}(\text{In}_2\text{Te}_3)_x\langle\text{SbI}_3\rangle$ із введенням легуючої добавки a : 1, 4, 5 – I; 2, 6, 7 – In; 3 – Sb [11]. 5 і 7; 4 і 6 – складне легування зразків In з одночасним зменшенням кількості введеного I. 5 і 7 – $x = 0.15$, $y = 0.1$ мол.% In_2Te_3 ; 4 і 6 – $x = 0.3$, $y = 0.2$ мол.% In_2Te_3 .

2.3. Механізми легування твердого розчину

Вихідною кристалічною структурою твердих розчинів $(\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x)_{1-y}(\text{In}_2\text{Te}_3)_y\langle\text{SbI}_3\rangle$ ($x = 0.15$ і 0.3) є кристалічна структура Bi_2Te_3 (просторова група симетрії $R\bar{3}m$), що являє собою набір складних шарів – квінтетів $(-Te^{(1)} - Bi - Te^{(2)} - Bi - Te^{(1)} -)$, які чергуються в напрямку, перпендикулярному тригональній осі кристала [1]. Характеристики іонів, що входять у твердий розчин $(\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x)_{1-y}(\text{In}_2\text{Te}_3)_y\langle\text{SbI}_3\rangle$, їх найімовірніші позиції в кристалічній ґратці й відповідна електрична активність у твердому розчині наведено в табл. 3 [1, 7–9]. Індій займає в ґратці твердого розчину $((\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x)_{1-y}(\text{In}_2\text{Te}_3)_y\langle\text{SbI}_3\rangle$ місця вісмуту або перебуває в міжвузлях, де проявляє донорна дія (табл. 3) [1].

Ці порушення в підґратці катіонів зменшують рухливість носіїв струму μ_e і знижують

ґраткову теплопровідність κ_L за рахунок додаткового розсіювання електронів і фононів на домішках і катіонних вакансіях, число яких зростає зі збільшенням вмісту In_2Te_3 [1, 7, 10]. У результаті за $y > 0.2$ мол.% In_2Te_3 величини σ , κ_L і μ_n знижуються з ростом y , що призводить до загального зменшення Z (рис. 5 – 6). З іншого боку, локальний ріст Z за $y \sim 0.1 - 0.2$ мол.% In_2Te_3 (криві 9, 10, рис. 5) пов'язаний з особливостями на кривих σ , κ_L і μ_n (рис. 4 – 5) за малих y , які можна пояснити зміною співвідношення концентрації легуючих домішок (In , I і Sb) у зразках, оскільки синтезом сплавів за додавання In_2Te_3 ми одночасно зменшували концентрацію $<SbI_3>$ у шихті. Домішка $<SbI_3>$ дисоціює у твердому розчині, при цьому іони Sb^{+3} займають переважно місця Bi^{+3} , а іони I^{-1} – переважно місця $Te^{(2)}$, де виступають донорами (табл. 3) [1]. Іони I^{-1} розсіює електрони й фонони у ХВС сильніше, ніж In^{+3} і Sb^{+3} , що пов'язано з різними розмірами, масами й зарядовим станом іонів (табл. 3) [1]. Тому в області $y > 0$ з ростом кількості індію і зменшенням кількості йоду рухливість електронів у зразках μ_n може збільшитися. Можливий механізм росту рухливості електронів μ_n , за складного легування зразків представлено на рис. 6.

Таблиця 3

Характеристики іонів, що входять у твердий розчин
 $(Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3})_{1-x}(In_2Te_3)_x <SbI_3>$ [1, 7 – 9]

Іон	Bi^{+3}	Sb^{+3}	In^{+3}	Te^{-2}	Se^{-2}	I^{-1}
Іонний радіус r , Å	1.20	0.90	0.92	2.11	1.93	2.20
Атомна маса m , g	208.98	121.75	114.82	127.60	77.96	126.90
Позиції в ґратці й електрична активність	$[Bi]_{Bi}(0)$ $[Bi]_{Te}(3e/5)$	$[Sb]_{Bi}(0)$	$[In]_{Bi}(0)$ $[In]_{Bi}(1e)$	$[Te]_{Te}(0)$	$[Se]_{Te}(0)$	$[I]_{Te}(1e)$

Згідно з [1], за роздільного уведення у ХВС малих добавок In , I і Sb зниження рухливості електронів становить $d\mu_e/da = -83; -500$ і -8 $cm^2/(V \cdot c)$ на $a = 1$ ат.% уведеної домішки (залежності 1 – 3, рис. 6). Вважаючи, що кожний уведений у твердий розчин іон In^{3+} і I^{-1} дає 1 електрон у зону провідності [1], одержуємо, що за $y = 0 \rightarrow 0.2$ мол.% In_2Te_3 ($\Delta a_{In} = 0.08$ ат.% In) концентрація йоду й сурми в шихті була зменшена на $\Delta a_I = -0.8$ ат.% I і $\Delta a_{Sb} \sim -0.026$ ат.% Sb відповідно. Звідси в наближенні незалежного розсіювання електронів різними домішками одержуємо оцінки величини локального росту рухливості електронів $\Delta\mu_n \sim 15$ і 30 $cm^2/(V \cdot c)$ для сплавів з $y = 0.1$ і 0.2 мол.% In_2Te_3 , що узгоджуються з експериментом (криві 5, 6, рис. 5). При цьому всі особливості термоелектричних характеристик сплавів за $y = 0.1$ і 0.2 мол.% In_2Te_3 (рис. 4 – 5) можуть бути пояснені процесом заміщення однієї донорної добавки (I) іншою (In), що менше знижує рухливість електронів μ_n у твердому розчині (рис. 7). Таким чином, локальний ріст, що спостерігався, Z_{max} і T_{max} за $y = 0.1$ і 0.2 мол.% In_2Te_3 , пов'язаний зі зсувом початку власної провідності зразків у бік високих температур, викликаний локальним ростом μ_n і B , і зменшенням параметра A з уведенням індію й одночасним зниженням концентрації галогенїду у твердому розчині. (криві 5 – 10, рис. 5) [11].

2.4. Облaсті домішкової і власної провідності

На рис. 7 наведено температурні залежності безрозмірної добротності ZT в області домішкової ($T < 300 - 400$ К) і власної провідності ($T > 300 - 400$ К) кращик з легованих індієм сплавів $(\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15})_{0.999}(\text{In}_2\text{Te}_3)_{0.001} \langle \text{SbI}_3 \rangle$ і $(\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3})_{0.998}(\text{In}_2\text{Te}_3)_{0.002} \langle \text{SbI}_3 \rangle$ (криві 3 і 1) порівняно зі сплавами-прототипами ($y = 0$) ($x = 0.15$ і 0.3) (криві 4 і 2). Екстраполяція кривих 3 і 1 (рис. 7) у бік високих температур (пунктир) виконано методом Гаусса. З рис. 7 видно, що для сплаву $(\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3})_{0.998}(\text{In}_2\text{Te}_3)_{0.002} \langle \text{SbI}_3 \rangle$ величина ZT досягає 1.2 за $T = 400$ К (крива 1)*. Це на $\sim 20\%$ більше, ніж $ZT \sim 0.9$ сплаву-прототипу (крива 2, рис. 7) і на $\sim 10\%$ більше, ніж значення $ZT \sim 1.10 - 1.12$, оцінені для кращик об'ємних наноструктурованих полікристалічних зразків $p\text{-Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$, теплопровідність яких $\kappa \sim 0.009$ Вт/(см·К) наближалася до теплопровідності «фононного скла» ($\kappa \sim 0.005$ Вт/(см·К)) [12].

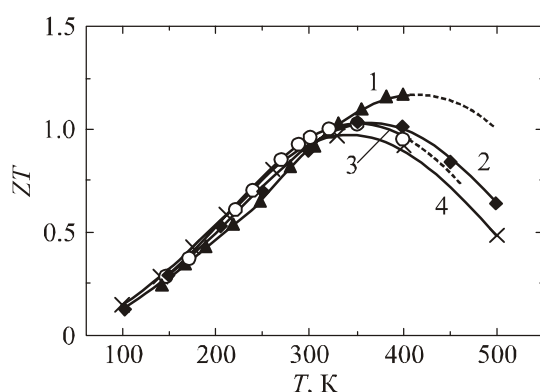


Рис. 7. Температурні залежності безрозмірної добротності ZT сплавів $(\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x)_{1-y}(\text{In}_2\text{Te}_3)_y$, x , мол.% Bi_2Se_3 : 3, 4 – 0.15; 1, 2 – 0.3. y , мол.% In_2Te_3 : 2, 4 – 0; 3 – 0.1; 1 – 0.2.

Крім того, можливе подальше збільшення Z і ZT отриманих сплавів за рахунок внеску ефекту Томсона [4]. Під час роботи в значних перепадах температур ΔT у вітках термоелементів діють об'ємні градієнти термоЕРС Томсона $\nabla\alpha_\tau$, що змінюють Z приладів [4, 13, 14]. Схема виникнення ефекту Томсона $\nabla\alpha_\tau$ у ТЕГ і ТЕН в області домішкової (а) і власної (б) провідності віток показано на рис. 8. З рис. 8 випливає, що в ТЕГ і ТЕН ефект Томсона збільшує Z в області власної провідності віток (б) ($\nabla\alpha_{tn\uparrow}\nabla\alpha_{tp\uparrow}\nabla\alpha$) і зменшує Z в області домішкової провідності віток (а) ($\nabla\alpha_{tn\uparrow}\nabla\alpha_{tp\downarrow}\nabla\alpha$). Дія ефекту Томсона пов'язана з посиленням і ослабленням контактної термоЕРС $\nabla\alpha$ з боку об'ємної ($\nabla\alpha_{tn}$ і $\nabla\alpha_{tp}$) відповідно. У ТЕО дія ефекту Томсона на Z приладів змінюється на зворотну [4].

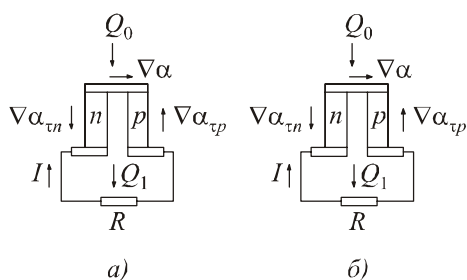


Рис. 8. Схема виникнення ефекту Томсона $\nabla\alpha_\tau$ у ТЕГ і ТЕН в області домішкової (а) і власної (б) провідності віток. а – $\nabla\alpha_{tn\uparrow}\nabla\alpha_{tp\downarrow}\nabla\alpha$; б – $\nabla\alpha_{tn\uparrow}\nabla\alpha_{tp\uparrow}\nabla\alpha$. R – опір навантаження [4].

* З умови $Z \approx Z_{\max}$ за $T = T_{\max} \pm 50$ К випливає співвідношення $T_{\max}(ZT) \approx T_{\max} + 100$ К.

На рис. 9 наведено температурні залежності термоЕРС α (1 – 4) і перепаду термоЕРС $\Delta\alpha$, що виникає за різниці температур на зразку $\Delta T = 100$ К (5, 6), для сплавів $(\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15})_{0.999}(\text{In}_2\text{Te}_3)_{0.001} \langle \text{SbI}_3 \rangle$ і $(\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3})_{0.998}(\text{In}_2\text{Te}_3)_{0.002} \langle \text{SbI}_3 \rangle$, а також зразків-прототипів ($y = 0$). На рис. 10 наведено поправки до ефективності Z^*/Z ТЕПс вітками зі сплавів типу $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$, що виникають у результаті ефекту Томсона. Величину поправок розраховували за формулою $Z^*/Z \approx (1 + \Delta\alpha / 2\alpha)$ (тут $\Delta\alpha = \Delta\alpha_n = \Delta\alpha_p$ і α – перепади термоЕРС на вітках і на стику термопари) [13]. З рис.10 видно, що з дією сплавів $(\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15})_{0.999}(\text{In}_2\text{Te}_3)_{0.001} \langle \text{SbI}_3 \rangle$ і $(\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3})_{0.998}(\text{In}_2\text{Te}_3)_{0.002} \langle \text{SbI}_3 \rangle$ як віток ТЕГ і ТЕН величина Z приладів додатково збільшиться на $\sim 5 - 10\%$ за температури $T = 550$ К за рахунок внеску ефекту Томсона ($\Delta T = 100$ К). Зі збільшенням ΔT у межах області власної провідності ($T > 300 - 400$ К) величина Z^*/Z буде додатково збільшуватися [4, 13, 14].

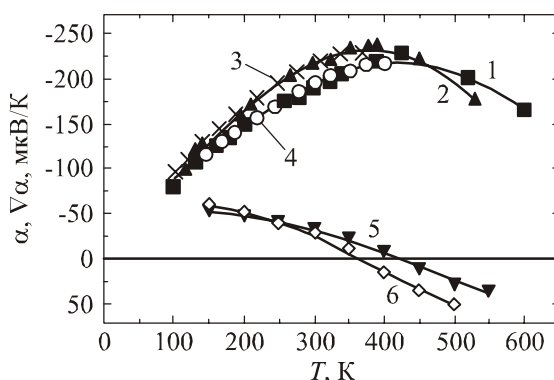


Рис. 9. Температурні залежності термоЕРС α (1 – 4) і перепаду термоЕРС $\Delta\alpha$ за різниці температур на зразку $\Delta T = 100$ К (5, 6) для сплавів $(\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x)_{1-y}(\text{In}_2\text{Te}_3)_y$, різної сполуки x , мол.% $\text{Bi}_2\text{Se}_{3:2}$, 4, 6 – 0.15; 1, 3, 5 – 0.3, мол.% In_2Te_3 : 1, 2, 5, 6 – 0; 4 – 0.1; 3 – 0.2.

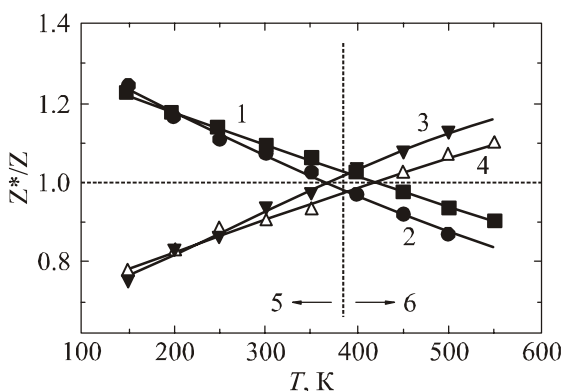


Рис. 10. Поправки до добротності Z^*/Z термоелектричних перетворювачів енергії (ТЕП) з вітками зі сплавів типу $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ за рахунок внеску ефекту Томсона ($\Delta T = 100$ К). x , мол.% Bi_2Se_3 : 2, 3 – 0.15; 1, 4 – 0.3. Провідність віток: 5 – домішкова; 6 – власна. 1, 2 – ТЕО; 3, 4 – ТЕГ.

3. Висновки

У цій роботі методом Чохральського з підживленням з рідкої фази отримано монокристали твердих розчинів $n\text{-}(\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x)_{1-y}(\text{In}_2\text{Te}_3)_y \langle \text{SbI}_3 \rangle$ ($x = 0.15$ і 0.3), леговані сполукою In_2Te_3 ($y = 0 - 2$ мол.%). Вивчено процеси складного легування твердих розчинів

малими домішками In_2Te_3 і $<SbI_3>$, що володіють донорною дією. Легуючі добавки вводили у твердий розчин у кількості, що забезпечує концентрацію електронів, оптимальну для температур $T = 300$ і $300 - 400$ К. Для підтримки оптимальної концентрації електронів у зразках зі збільшенням вмісту In_2Te_3 кількість $<SbI_3>$ у шихті зменшувалася. Встановлено, що з ростом $y > 0.2$ мол.% In_2Te_3 спостерігається зменшення електропровідності σ і теплопровідності кристалічної ґратки κ_L , пов'язане зі зміною зонної структури й ростом домішкового розсіювання електронів і фононів у зразках [1]. За $y \sim 0.1 - 0.2$ мол.% In_2Te_3 на кривих залежностей термоелектричних характеристик зразків від вмісту індію спостерігали особливості, пов'язані в роботі зі зміною співвідношення концентрацій легуючих домішок, $<SbI_3>$ і In_2Te_3 , у твердому розчині. В області $y \leq 0.1 - 0.2$ мол.% In_2Te_3 спостерігали локальний ріст рухливості електронів μ_e і невелике зменшення κ_L . У результаті для сплавів з $x = 0.15$ і 0.3 і $y = 0.1 - 0.2$ мол.% In_2Te_3 величина термоелектричної ефективності Z зростала від $0.0029 - 0.003$ до $0.0031 - 0.0032$ 1/К, а положення Z_{\max} зміщувалося на $\Delta T = 10 - 30$ К у бік високих температур. Через спільну дію двох зазначених факторів безрозмірна добротність кращого з досліджених сплавів $(Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3})_{0.998}(In_2Te_3)_{0.002} <SbI_3>$ зростала на $\sim 30\%$ і досягала значень $(ZT)_{\max} = 0.87 \rightarrow 1.2$ при $T = 400$ К, що являє практичний інтерес.

Таким чином, у пропонованій роботі показана можливість росту Z_{\max} і $(ZT)_{\max}$ сплавів ХВС за зсуву початку власної провідності зразків у бік високих температур (стрілка I, рис. 1) [11]. Однак ріст Z_{\max} і $(ZT)_{\max}$, що спостерігався в роботі за умови $E_F - \text{const}$ (рис. 3 і 7), не був безпосередньо пов'язаний з ростом ширини забороненої зони твердого розчину E_g , а визначався локальним збільшенням рухливості електронів μ_e (криві 5, 6, рис. 5). За подальшого збільшення у від 0.2 до 2 мол.% In_2Te_3 , незважаючи на ріст E_g (табл. 1), через зниження рухливості електронів μ_e величина Z_{\max} сплавів різко зменшувалася до 0.002 1/К, а положення Z_{\max} зсувалося у бік низьких температур (криві 3, 4, рис. 5).

З легуванням вузькозонних матеріалів на основі ХВС ($E_g = 0.1 - 0.2$ еВ) зниження рухливості електронів $\mu_e = e\langle\tau\rangle/m_c$ може визначатися двома основними факторами: 1) зменшенням середнього часу релаксації електронів $\langle\tau\rangle$ зі збільшенням розсіювання на домішках; 2) збільшенням ефективної маси провідності $m_c = d^2E/dk^2$ електронів зі збільшенням E_g ($a \rightarrow b$, рис. 2) [1]. Особливістю ХВС є різне положення електронних і діркових екстремумів у просторі квазіімпульсу [1], так що зі збільшенням E_g в області $y > 0.2$ мол.% In_2Te внесок електронних носіїв струму в електропровідність кристалів зменшувався більшою мірою, ніж внесок дірок (7, 8, рис. 5). У результаті спільної дії всіх зазначених факторів початок переходу зразків до власної провідності зміщувався у бік низьких температур, так що реалізувати задуману схему легування ХВС (стрілка I, рис. 1) за використання індію як легуючої домішки нам вдалося лише частково.

Подяка. Дякуємо П.П. Константінову (ФТІ ім. А.Ф. Йоффе) за вимірювання температурних залежностей термоелектричних властивостей сплавів.

Література

1. Гольцман Б.М. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_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 Bi_2Te_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 Cu , Cd , In , Ge , Sn , 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. Пшеная-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.

Надійшла до редакції 01.07.2011.