

**І.І. Павлович, О.І. Копил*,
В.М. Томашик**

ЛЕГУВАННЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО МАТЕРІАЛУ ЕЛЕКТРОАКТИВНИМИ ДОМІШКАМИ

Проведено експериментальні дослідження залежностей термоЕРС і електропровідності p -(Bi_2Te_3)_{0,25}(Sb_2Te_3)_{0,72}(Sb_2Se_3)_{0,03} та n -(Bi_2Te_3)_{0,9}(Sb_2Te_3)_{0,05}(Sb_2Se_3)_{0,05}, вирощених методом вертикальної зонної плавки, залежно від рівня легування синтезованих зливків. Встановлено, що збільшення співвідношення кількості носіїв заряду, утворених домішками (Pb, I), відносно інших дефектів, у тому числі й антиструктурних, сприяє збільшенню термоелектричної ефективності ($\alpha^2\sigma$) і зменшує термічну деградацію матеріалу за робочих температур гарячого спаю генератора ~650 К. Показано, що у разі легування свинцем p -(Bi_2Te_3)_{0,25}(Sb_2Te_3)_{0,72}(Sb_2Se_3)_{0,03} масовою часткою понад 0,6 %, відбувається насичення. Використання такого матеріалу для створення термоелектричних генераторів дало можливість збільшити коефіцієнт корисної дії модуля на 18 %.

Ключові слова: термоелектричний матеріал, коефіцієнт термоЕРС, електропровідність, носії струму, дефекти.

Відомо [1], що термоелектрична ефективність ($\alpha^2\sigma$) визначається оптимальною концентрацією носіїв заряду і пропорційна відношенню їх рухливості до теплопровідності. Одним із перспективних напрямів пошуку нових ефективних термоелектричних матеріалів є створення багатокомпонентних сплавів, що мають складні довгоперіодні кристалічні структури [2]. Передбачається, що такі матеріали матимуть складний енергетичний спектр і достатньо високі значення коефіцієнта термоЕРС. Разом з тим для них очікуються низькі значення теплопровідності, оскільки великі розміри елементарної комірки і великі атомні маси елементів сприяють ефективному розсіянню фононів. Унаслідок спотворення кристалічної ґратки відбувається збільшення розсіяння фононів, що зумовлює зниження ґратчастої теплопровідності κ_L .

Легування електроактивними домішками досить добре вивчене для твердих розчинів на основі Bi_2Te_3 n -типу провідності [2—4]. Проте дослідження твердих розчинів халькогенідів діркової провідності висвітлюються менше. Останнє, імовірно, обумовлене відомими технологічними труднощами їх отримання, інтерпретацією результатів досліджень, пов'язаного з особливостями моделі провідності, базованої на комбінації антиструктурних дефектів і домішок.

Особливість твердих розчинів p -(Bi_2Te_3)_{0,25}(Sb_2Te_3)_{0,72}(Sb_2Se_3)_{0,03} і n -(Bi_2Te_3)_{0,9}(Sb_2Te_3)_{0,05}(Sb_2Se_3)_{0,05}, які тут досліджуються, є те, що, будучи синтезованими з вихідних компонентів, взятих в стехіометричному співвідношенні, вони у досліджуваному температурному інтервалі завжди мають p -тип провідності [3—5].

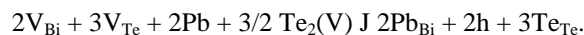
Автори праці [5] припускають появу антиструктурних дефектів (АД) унаслідок порівняно невеликої енергії активації переходу атома Bi з катіонної підґратки в аніонну — 0,496 еВ. Один з відомих методів усунення АД — самолегування твердого розчину під час кристалізації з розплаву з надлишком Te .

Чинники, які необхідно враховувати у разі легування твердих розчинів на основі Bi_2Te_3 , сформульовані в праці [6]. Показано [7—9], що у випадку, коли в кристалічній ґратці заміщається частина аніонів, рухли-

© І.І. Павлович, О.І. Копил, В.М. Томашик, 2010
вість електронів змінюється мало, проте істотно погіршується рухливість дірок. Навпаки, за часткової заміни катіонів зменшується рухливість електронів за практично незмінної рухливості дірок. Це зумовлено тим, що електронна і діркова про-

відності здійснюються в околі відповідних під'раток [7—9]. Дане твердження досить спірне, проте дає змогу задовільно пояснити ряд експериментальних результатів. Остаточну відповідь щодо цих припущень може дати детальний рентгеноструктурний і фазовий аналіз отриманих зливків.

Показано [6, 10, 11], що свинець є однозарядним акцептором, механізм входження якого в ʼратку Bi_2Te_3 можна подати так:



Виходячи з наведеного вище впливає, що АД і впроваджений свинець — акцептори, при цьому відбувається спотворення катіонної і аніонної під'раток. У рамках наведеної моделі можна припустити, що зменшення концентрації АД та заміна останніх свинцем призведе до зменшення розсіювання носіїв і зрештою до збільшення параметра потужності. Малоімовірно інше припущення: оскільки твердий розчин

$p\text{-(Bi}_2\text{Te}_3)_{0,25}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,72}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,03}$ є по суті гексагональним шаруватим кристалом, то при впровадженні в його структуру домішкового свинцю можливий механізм електропровідності по преципітатах у вандерваальсовій щілині [5].

Мета даної праці — експериментально визначити вплив залежності рівня легування домішками (Pb, I) твердих розчинів $p\text{-(Bi}_2\text{Te}_3)_{0,25}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,72}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,03}$ та $n\text{-(Bi}_2\text{Te}_3)_{0,9}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,05}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,05}$ на термоелектричні властивості матеріалів.

Для проведення досліджень були вибрані матеріали $p\text{-(Bi}_2\text{Te}_3)_{0,25}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,72}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,03}$ та $n\text{-(Bi}_2\text{Te}_3)_{0,9}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,05}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,05}$. Вихідні компоненти у відповідних пропорціях завантажували в кварцові ампули, вакуумували і запаювали. Застосування вакууму 1,33 Па достатньо для того, щоб не враховувати вплив кисню на властивості матеріалу з концентрацією носіїв понад 10^{18} см^{-3} , однак присутність оксидів і недостатній вакуум можуть зумовити налипання зливка на стінки ампул. Це призводить до розтріскування ампули під час вирощування і, як наслідок, втрату матеріалу. Тому компоненти перед синтезом рекомендується очищати від оксидів.

Матеріали синтезували з елементарних вісмуту, сурми, телуру і селену, чистота яких відповідає маркам Bi (ВИ-000), Te (ТВ-Ч), Sb (СУ-000), Se (ОСЧ 17-4). Синтез виконували за безперервного перемішування протягом 1 год за температури, що на 100 К перевищує температуру ліквідусу відповідного складу твердого розчину. Процес вирощування методом вертикальної зонної плавки проводили в тих самих ампулах.

Вирощування кристалічних зливків здійснювали в десятиканальній установці, яка надає можливість одночасно вирощувати зливки за різних режимів з одноразовим проходом розплавленої зони знизу вверх уздовж зливка. Конструкція установки та автоматизована система керування і контролю режимів вирощування дає змогу змінювати швидкість руху зони в діапазоні 3,5—50 мм/год. Керованими і контрольованими параметрами в процесі росту є температура в розплавленій зоні, яка підтримувалась з точністю $\pm 0,1$ К, та ширина розплавленої зони, яку змінювали в діапазоні $(0,5\text{—}3)d$ (d — діаметр зливка). Значення градієнта на фронті кристалізації змінюється в межах 150—250 К/см.

Вимірювання коефіцієнта термоЕРС і електропровідності виконували по осі зливка. Уздовж зливка заздалегідь готували шліфи, розташовані по колу під кутом 120° . Результати вимірювань за трьома шліфами усеред-

Рис. 1. Залежності електропровідності p - $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,25}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,72}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,03}$ від висоти зливка до відпалу (l) та після відпалу протягом 24 та 120 год (2, 3)

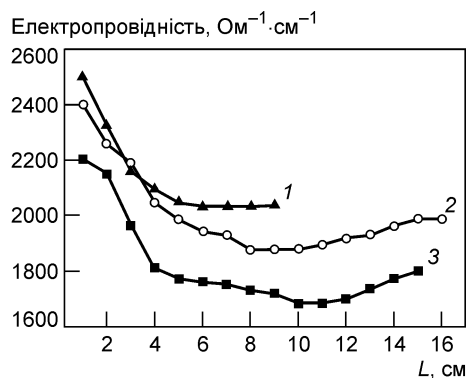
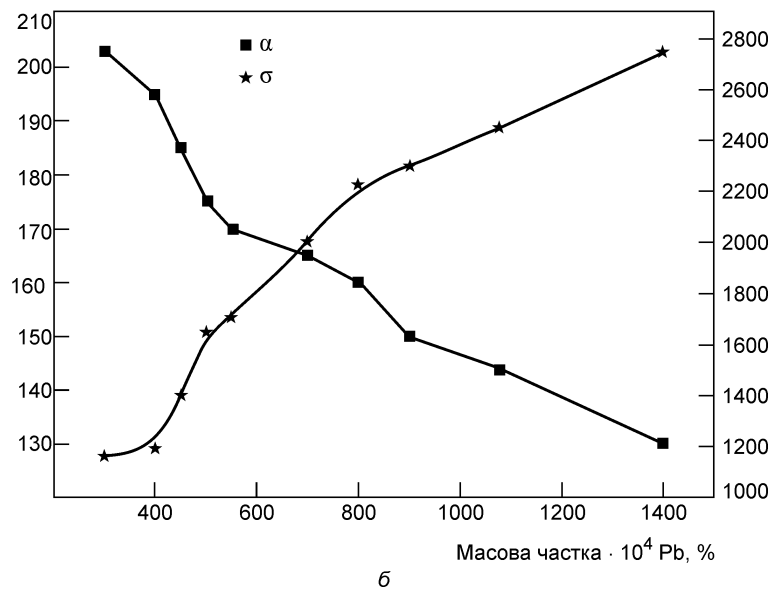
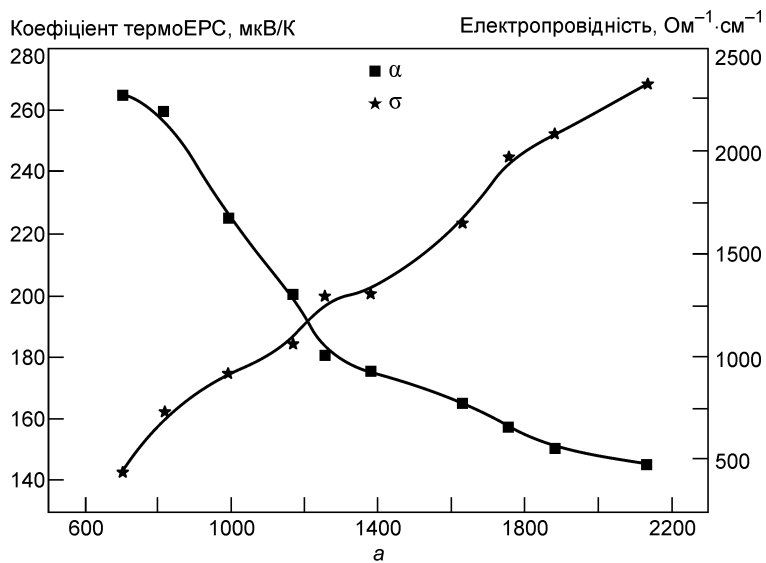


Рис. 2. Залежність α та σ від ступеня легування: n - $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,9}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,05}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,05}$ йодистим телуrom (а) та p - $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,25}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,72}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,03}$ свинцем (б)



нювали. Електропровідність визначали двозондовим методом на постійному струмі, а термоЕРС — методом гарячого зонда. Температура зонда і нагрівача в установці вирощування підтримувалася за допомогою терморегулятора РИФ-101 з точністю $\pm 0,1$ К.

Зміну параметрів матеріалу *p*-типу провідності за підвищених температур досліджували шляхом ізотермічного відпалу зливків за температури 650 К з вимірюванням розподілу електропровідності уздовж осі зливка через певні інтервали часу.

Аналіз умов кристалізації й ретельний вибір режимів вирощування та можливість їх контролю і керування дають змогу отримувати зливки з високою однорідністю розподілу параметрів α і σ уздовж осі зливків. У межах похибки вимірювань, яка становить для α і σ $\pm 2\%$, придатним до використання є не менше ніж 80 % матеріалу від загальної довжини зливка.

На рис. 1 наведено зміну електропровідності по висоті зливка залежно від часу відпалу. Як бачимо, електропровідність зменшується з віддаленням від початкової частини зливка, далі по висоті її зміна незначна. Додатково проведено відпали за температури 650 К, що зменшують параметр σ : очевидно, склад кристалу досягає краю області гомогенності з боку надлишку Te. Це пояснюється процесом накопичення телуру в розплавленій зоні і в зливку, який вирощується, і подальшим розчиненням надлишкового телуру, що наявний у вигляді різного роду включень. Крім того, з рис. 1 видно, що основна зміна електропровідності відбувається протягом 24 год відпалу.

На рис. 2 наведені залежності електропровідності і термоЕРС зливків від ступеня легування матеріалу відповідно для *n*- і *p*-типу провідності. Видно, що у разі легування йодом n -(Bi₂Te₃)_{0,9}(Sb₂Te₃)_{0,05}(Sb₂Se₃)_{0,05} залежності термоЕРС і електропровідності практично лінійні, а свинцем p -(Bi₂Te₃)_{0,25}(Sb₂Te₃)_{0,72}(Sb₂Se₃)_{0,03} відбувається насичення. Очевидно не всі атоми свинцю іонізуються. Результати вимірювань, наведені на рис. 2, для p -(Bi₂Te₃)_{0,25}(Sb₂Te₃)_{0,72}(Sb₂Se₃)_{0,03} одержані на зливках, які відпалювали не менше 100 год.

ВИСНОВКИ

Унаслідок експериментальних досліджень з'ясовано, що збільшення співвідношення кількості носіїв, утворених домішками (Pb, I), відносно інших дефектів, у тому числі і антиструктурних, сприяє збільшенню $\alpha^2\sigma$ і зменшує термічну деградацію матеріалу n -(Bi₂Te₃)_{0,9}(Sb₂Te₃)_{0,05}(Sb₂Se₃)_{0,05} за робочих температур гарячого спаю генератора ~ 650 К. Показано, що у разі легування свинцем p -(Bi₂Te₃)_{0,25}(Sb₂Te₃)_{0,72}(Sb₂Se₃)_{0,03} (масова частка $\geq 0,6\%$) відбувається насичення. Результати досліджень із оптимізації термоелектричних матеріалів на основі Bi₂Te₃ для секційних термоелектричних генераторних модулів дали змогу підвищити коефіцієнт корисної дії модуля на 18 %.

I.I. Pavlovych, O.I. Kopyl, V.M. Tomashyk

DOPING OF THERMOELECTRIC MATERIAL BY ELECTROACTIVE IMPURITIES

The experimental investigation of dependencies of the thermal electromotive force and electroconductivity of p -(Bi₂Te₃)_{0,25}(Sb₂Te₃)_{0,72}(Sb₂Se₃)_{0,03} and n -(Bi₂Te₃)_{0,9}(Sb₂Te₃)_{0,05}(Sb₂Se₃)_{0,05}, grown by the vertical zone melting, depending on doping of the synthesized ingots has been carried out. It was established that an increase of the ratio of charge carriers, formed by the impurities (Pb, I), with respect to other defects, including antisite defects, leads to the increase of thermoelectric efficiency ($\alpha^2\sigma$) and a decrease of the material thermal degradation at the working temperature of the hot generator junction ~ 650 K. It was shown that the doping of the p -(Bi₂Te₃)_{0,25}(Sb₂Te₃)_{0,72}(Sb₂Se₃)_{0,03} by lead higher than 0,6 % mass. % leads to the saturation. The use of such materials for manufacturing the thermoelectric generator allows to increase the module efficiency by 18 %.

Keywords: thermoelectric material, efficiency of the thermal electromotive force, electroconductivity, charge carriers, defects.

1. Иоффе А.Ф. Полупроводниковые термоэлементы. — Л.: Изд. АН СССР, 1960. — 188 с.
2. High Thermopower and Low Thermal Conductivity in Semiconducting Ternary K—Bi—Se Compounds. Synthesis and Properties of β -K₂Bi₈Se₁₃ and K_{2,5}Bi_{8,5}Se₁₄ and Their Sb Analogues / D.-

- Y. Chung, K.-S. Choi, L. Iordanidis et al.* // Chem. Materials. — 1997. — **9**, N 12. — P. 3060—3071.
3. *Гольцман Б.М., Кудинов В.А., Смирнов А.И.* Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 . — М.: Наука, 1972. — 320 с.
 4. *Житинская М.К., Слово С.А., Свечникова Т.Э., Мюллер Э.* Термоэлектрики и их применения // Докл. VII Межгосударственного семинара. — 2000. — **42**. — С. 210.
 5. *Birkholz U.* Untersuchung der intermetallischen Verbindung Bi_2Te_3 sowie der festen Losunder $\text{Bi}_2\text{-Sb}_x\text{Te}_3$ und $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ hinsichtlich ihrer Eignung also Material fuer Halbleiter-Thermoelemente // Z. Naturforsch. — 1958. — **13**, N 9. — P. 780—792.
 6. *Чижевская С.Н., Шелимова Л.Е.* Электроактивные и неактивные примеси в Bi_2Te_3 и их взаимодействие с антиструктурными дефектами // Неорг. материалы. — 1995. — **31**. — С. 1184—1197.
 7. *Айрапетянц С.В., Ефимова Б.А., Ставицкая Т.В.* О подвижности электронов и дырок в твердых растворах, полученных на основе теллуридов свинца и висмута // ЖТФ. — 1957. — **27**, N 9. — С. 2167—2169.
 8. *Fuschillo N., Bierly J.N., Donahoe F.J.* Transport Properties of the Pseudo-Binary Alloy System $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ // J. Phys. Chem. Solids. — 1959. — **8**. — P. 430—433.
 9. *Ефимова Б.А., Ставицкая Т.С., Стильбанс Л.С.* О механизме рассеяния носителей в некоторых твердых растворах на основе теллуридов свинца и висмута // ФТТ. — 1959. — **1**, № 9. — С. 1325—1332.
 10. *Horak J., Stry Z., Klikorka J.* Relations between Structure, Bonding and Nature of Point Defect in Layered Crystals Tetradymite Structure // Phys. Status Solid. — 1988. — **147**, N 2. — P. 501—510.
 11. *Абрикосов Н.Х., Иванова Л.Д., Поликарпова Н.В.* Термоэлектрические свойства монокристаллов твердых растворов системы $\text{Sb}_{1.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Te}_3\text{—Bi}_3\text{Se}_3$, легированных свинцом // Неорг. материалы. — 1987. — **23**, № 11. — С. 1826—1829.

Институт фізики напівпровідників
ім. В.Є. Лашкарьова
НАН України
Проспект Науки, 41
03028 Київ
e-mail pavlovich.inga@mail.ru.

Отримано 07.04.2010

*Институт термоэлектрики
НАН України
Вул. Науки, 1
58002 Чернівці