

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ТЕЛЛУРИДА ВИСМУТА

© В.А.Кутасов, Л.Н.Лукьянова

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия
(Поступила в Редакцию 20 марта 1996 г.)

Исследованы термоэлектрические свойства многокомпонентных твердых растворов на основе теллурида висмута. Обсуждаются особенности поведения эффективной массы плотности состояний, подвижности носителей заряда и теплопроводности кристаллической решетки при различных изовалентных замещениях атомов в $\text{Bi}_{2-z}\text{Sb}_z\text{Te}_{3-x-y}\text{Se}_x\text{S}_y$ ($0 \leq z \leq 0.6$, $0 < x + y \leq 0.9$).

Твердые растворы на основе теллурида висмута n -типа $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ являются наиболее распространенными материалами, которые используются в термоэлектрических преобразователях энергии различного назначения. Наряду с данными об этих материалах в литературе периодически появляются сведения о более сложных составах твердых растворов, которые образованы при замещении атомов как в анионной, так и в катионной подрешетках теллурида висмута $^{[1-3]}$. Эти составы имеют высокие значения термоэлектрической эффективности при 300 К $^{[1,2]}$, а также в области более низких температур $^{[3]}$. При этом, как правило, авторы не обсуждают особенностей поведения термоэлектрических свойств этих многокомпонентных твердых растворов в более широкой области составов, чем предлагаемый для использования конкретный материал. В настоящей работе изучались многокомпонентные твердые растворы n -типа на основе теллурида висмута, области существования которых были определены в $^{[4-6]}$. Исследовались следующие системы многокомпонентных твердых растворов: $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x-y}\text{Se}_x\text{S}_y$ (при $x = y$ и $x = 2y$, $0 \leq x + y \leq 0.9$), $\text{Bi}_{2-z}\text{Sb}_z\text{Te}_{3-x-y}\text{Se}_x\text{S}_y$ (при $x = y$, $x = 2y$, $0 \leq x + y \leq 0.9$, $0 \leq z \leq 0.6$), а также два твердых раствора ($\text{Bi}_{2-z}\text{Sb}_z\text{Te}_{3-y}\text{S}_y$ ($0 \leq y \leq 0.3$, $z \leq 0.2$) и $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{S}_y$ ($0 \leq y \leq 0.3$)), не содержащих Se.

Образцы были получены методом направленной кристаллизации в условиях, исключавших возникновение концентрационного переохлаждения $^{[7]}$. Скорости кристаллизации не превышали 0.5 mm/min, градиент температуры на фронте кристаллизации был не более 200 K/cm. Плоскости спайности в образцах были ориентированы вдоль оси кристаллизации, блочно-кристаллическая структура образцов обеспечи-

вала (с помощью электроискровой резки) возможность получения монокристаллов для исследования анизотропии термоэлектрических свойств. Большинство измерений электропроводности, теплопроводности и коэффициента термоэдс было выполнено на цилиндрических образцах (диаметр 10 мм, длина 10–12 мм). Тепловой поток и электрический ток были направлены вдоль плоскостей спайности. Все измерения выполнены при комнатной температуре.

Известное выражение для термоэлектрической эффективности

$$Z = \frac{\alpha^2 \sigma}{\kappa}, \quad (1)$$

где σ и κ — электро- и теплопроводность, α — коэффициент термоэдс, можно записать, пренебрегая величиной электронной части теплопроводности κ_e , в другом виде:

$$Z \sim \frac{(m^*/m)^{3/2} \mu_0}{\kappa_L}, \quad (2)$$

где m^* — эффективная масса плотности состояний, μ_0 — подвижность носителей заряда с учетом вырождения, m — масса свободного электрона, κ_L — теплопроводность кристаллической решетки. Выражение (2) связывает термоэлектрическую эффективность с величинами, которые определяются рассеянием электронов и фононов, а также особенностями зонной структуры материала. Величину $(m^*/m_0)^{3/2} \mu_0$ можно рассчитать из измерений α и σ при определенных предположениях относительно механизма рассеяния носителей заряда.

В большинстве работ предполагается, что преобладающим является акустический механизм рассеяния носителей заряда. При этом величина параметра рассеяния $r = -0.5$ (r — показатель степени в зависимости времени релаксации τ от энергии: $\tau = \tau_0 \varepsilon^r$). Значение $r = -0.5$ может быть использовано для качественных оценок. В этом случае влияние примесного и межзонного рассеяния не учитывается. Для более детального анализа термоэлектрических свойств необходимо учитывать эффективный параметр рассеяния, значения которого r_{eff} изменяются в пределах от -0.4 до -0.8 [8].

Величина $(m^*/m)^{3/2} \mu_0$ может быть рассчитана с помощью выражений для концентрации носителей заряда n и коэффициента термоэдс α в случае произвольного вырождения

$$n = \frac{4(2\pi m^* k_0 T)^{3/2}}{\sqrt{\pi} h^3} F_{1/2}(\eta, r), \quad (3)$$

$$\alpha = \frac{k_0}{e} \left[\frac{(2r+5) F_{r+3/2}(\eta)}{(2r+3) F_{r+1/2}(\eta)} - \eta \right] \quad (4)$$

и соотношения

$$\sigma = ne\mu, \quad (5)$$

где η — приведенный химический потенциал, $F_r(\eta)$ — функция Ферми.

$$F_r(\eta) = \int_0^{\infty} x^r [\exp(x - \eta) + 1]^{-1} dx. \quad (6)$$

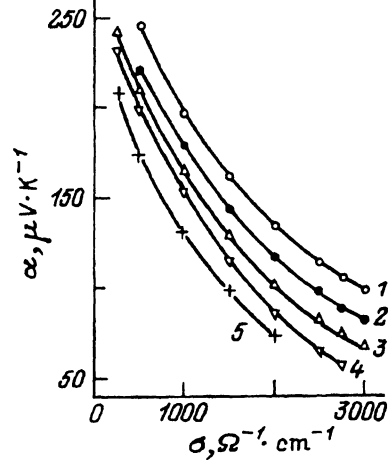


Рис. 1. Зависимости коэффициента термоэдс α от электропроводности σ в твердом растворе $\text{Bi}_{2-z}\text{Sb}_z\text{Te}_{3-x-y}\text{Se}_x\text{S}_y$.
 $x = y$: 1 — 0.15, 2, 4 — 0.3; 3, 5 — 0.45.
 z : 4 — 0.4, 5 — 0.6.

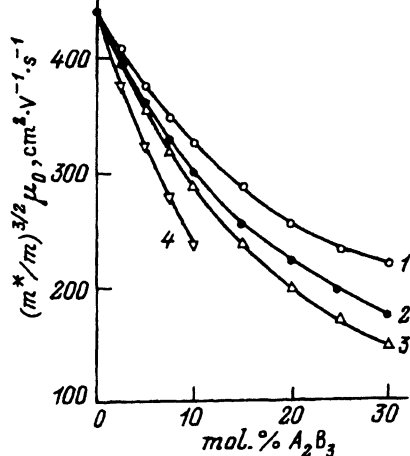


Рис. 2. Зависимость параметра $(m^*/m)^{3/2}\mu_0$ от состава твердого раствора $\text{Bi}_{2-z}\text{Sb}_z\text{Te}_{3-x-y}\text{Se}_x\text{S}_y$.
 1 — $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{1-x}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x$, 2 — $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{1-x-y}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_y$ при $x = 2y$,
 3 — $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{1-x-y}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_y$ при $x = y$, 4 — $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{1-y}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_y$.

Экспериментальные данные, полученные из измерений σ и α , мы обсудим на примере зависимостей $\alpha = f(\sigma)$ для твердого раствора $\text{Bi}_{2-z}\text{Sb}_z\text{Te}_{3-x-y}\text{Se}_x\text{S}_y$ в примесной области при близких концентрациях носителей заряда.

Как видно из рис. 1, значения электропроводности при $\alpha = \text{const}$ уменьшаются с ростом концентрации атомов второй компоненты при всех значениях x, y, z . Результаты расчета показывают (рис. 2), что величина $(m^*/m)^{3/2}\mu_0$ уменьшается с ростом x, y, z . Из рис. 2 также следует, что наиболее резкие изменения $(m^*/m)^{3/2}\mu_0$ с составом твердого раствора наблюдаются в области малых концентраций второй компоненты. Подобный анализ был сделан и для других твердых растворов. На рис. 3 приведены зависимости $(m^*/m)^{3/2}\mu_0$ от состава в $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x-y}\text{Se}_x\text{S}_y$. Сравнение данных рис. 2 и 3 показывает, что при одинаковых значениях $x + y$ введение Sb приводит к дополнительному уменьшению величины $(m^*/m)^{3/2}\mu_0$. Это уменьшение может быть связано как с изменением эффективной массы, так и с уменьшением подвижности носителей заряда. Проведенный в работе [9] анализ зависимости величины $(m^*/m)^{3/2}\mu_0$ от концентрации второй компоненты в твердом растворе $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ показал, что в области малых концентраций ($x \leq 0.3$) изменение $(m^*/m)^{3/2}\mu_0 \sim m^{*-1}$. В пользу этого предположения свидетельствуют и данные [10] о значениях m^* в монокристаллах $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$, рассчитанные на основании измерений гальваномагнитных коэффициентов. Однако при дальнейшем увеличении x величина m^* изменяется незначительно (от 0.59 при $x = 0.3$ до 0.61 при $x = 0.9$). Этот факт не позволяет связывать значительное уменьшение $(m^*/m)^{3/2}\mu_0$ только с изменениями m^* . В данной области изменения x

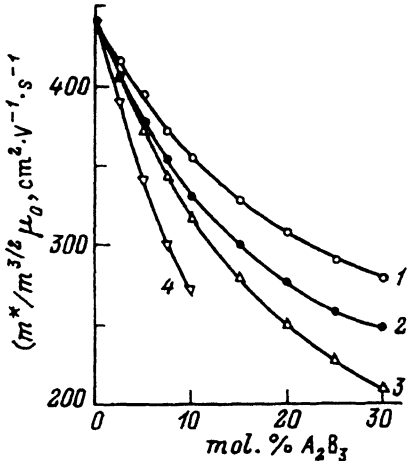


Рис. 3. Зависимость параметра $(m^*/m)^{3/2} \mu_0$ от состава твердого раствора $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x-y}\text{Se}_x\text{S}_y$.

1 — $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{1-x}-(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_x$, 2 — $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{1-x-y}-(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_x-(\text{Bi}_2\text{S}_3)_y$ при $x = 2y$, 3 — $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{1-x-y}-(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_x-(\text{Bi}_2\text{S}_3)_y$ при $x = y$, 4 — $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{1-y}-(\text{Bi}_2\text{S}_3)_y$.

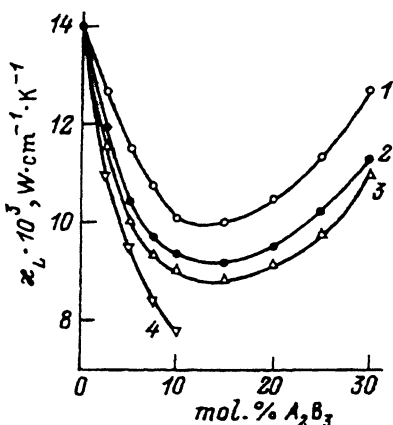


Рис. 4. Зависимость теплопроводности кристаллической решетки κ_L от состава твердого раствора $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x-y}\text{Se}_x\text{S}_y$.

1 — $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{1-x}-(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_x$, 2 — $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{1-x-y}-(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_x-(\text{Bi}_2\text{S}_3)_y$ при $x = 2y$, 3 — $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{1-x-y}-(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_x-(\text{Bi}_2\text{S}_3)_y$ при $x = y$, 4 — $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{1-y}-(\text{Bi}_2\text{S}_3)_y$.

мы должны принимать во внимание влияние рассеяния носителей атомами второй компоненты (в данном случае атомов Se). Таким образом, из данных по зависимостям $\alpha(\sigma)$, измеренным для всех указанных выше составов твердых растворов n -типа на основе Bi_2Te_3 , можно сделать заключение, что параметр $(m^*/m)^{3/2} \mu_0$ непрерывно уменьшается по мере увеличения x, y, z . При больших величинах x, y, z изменения $(m^*/m)^{3/2} \mu_0$ становятся более пологими по сравнению с составами, близкими к теллуриду висмута.

Интересной особенностью обладают твердые растворы $\text{Bi}_{2-z}\text{Sb}_z\text{Te}_{3-y}\text{S}_y$, в которых растворимость Bi_2S_3 (или Sb_2S_3) не превышает 10 mol.% (т.е. $x + y \leq 0.3, z \leq 0.2$). Как видно из рис. 2, 3, в этих материалах значения $(m^*/m)^{3/2} \mu_0$ уменьшаются наиболее резко по сравнению со всеми другими составами, обладающими как неограниченной растворимостью (Bi_2Se_3), так и ограниченной (70 mol.% Sb_2Se_3 [6], 30 mol.% $\text{Bi}_2\text{Se}_3 + \text{Bi}_2\text{S}_3$ [4]) растворимостью.

Исследования теплопроводности были выполнены на тех же составах твердых растворов, что и измерения электропроводности и термоэдс. Электронная часть теплопроводности κ_e рассчитывалась с помощью закона Видемана-Франца при $r = -0.5$. Величина теплопроводности кристаллической решетки κ_L рассчитывалась как разность между полной теплопроводностью κ и электронной частью κ_e в области примесной проводимости. Зависимости κ_L от состава твердого раствора приведены на рис. 4, 5 при одинаковой концентрации носителей заряда. Как видно из рис. 4, 5 в области малых значений x, y, z ($x \leq 0.3; x + y \leq 0.3; x + y \leq 0.3, z \leq 0.2$) величина κ_L уменьшается с ростом концентрации атомов, участвующих в образовании твердого раствора. В материалах, не содержащих Sb (рис. 4), величина

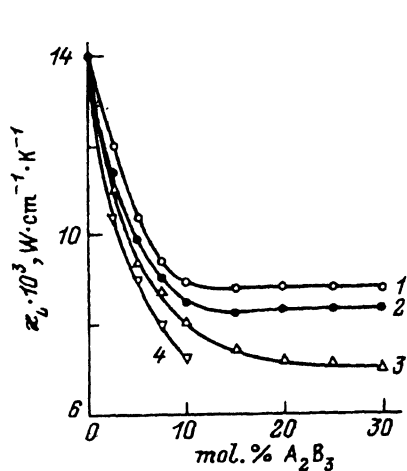


Рис. 5. Зависимость теплопроводности кристаллической решетки κ_L от состава твердого раствора $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-x-y}\text{Se}_x\text{S}_y$.
 1 — $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{1-x}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x$, 2 — $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{1-x-y}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_y$ при $x = 2y$, 3 — $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{1-x-y}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_y$ при $x = y$, 4 — $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{1-y}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_y$.

на κ_L имеет минимум. Этот минимум связан с упорядочением, которое обусловлено полным замещением атомов Te^2 в пятислойном пакете $\text{Te}^1\text{-Bi-Te}^2\text{-Bi-Te}^1$ атомами Se в твердом растворе $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$. Аналогичная картина, по-видимому, наблюдается и в $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x-y}\text{Se}_x\text{S}_y$, где места Te^2 замещают атомы Se и S. При этом необходимо отметить, что существенного различия в концентрации, соответствующей минимуму зависимости κ_L от состава для случаев $x = 2y$ и $x = y$, обнаружить не удалось. В то же время, как видно из рис. 4, кривая κ_L для $x = y$ расположена ниже кривой для $x = 2y$ во всем интервале измерения концентраций Se и S (см. кривые 3, 4).

В твердых растворах $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-x-y}\text{Se}_x\text{S}_y$, где атомы Sb замещают атомы Bi, расположенные в двух эквивалентных слоях квинтета, упорядочения квинтета в целом не происходит. Данное обстоятельство является причиной того, что минимум на кривых зависимостей κ_L от состава твердого раствора не наблюдается (рис. 5).

Таким образом, как следует из предыдущего рассмотрения, величины $(m^*/m)^{3/2}\mu_0$ и κ_L уменьшаются вблизи Bi_2Te_3 по мере роста концентрации атомов, участвующих при образовании твердого раствора. Однако величина $(m^*/m)^{3/2}\mu_0$ изменяется менее резко, чем величина κ_L . Это является основной причиной роста Z при 300 К. В области малых концентраций носителей заряда известный вклад может вносить и наличие носителей второго знака, которые исчезают по мере роста ширины запрещенной зоны E_g с составом [11] твердого раствора. Как видно из рис. 6, величина Z имеет максимум в $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ при $x = 0.3$, при дальнейшем увеличении x термоэлектрическая эффективность уменьшается. Интересно отметить, что поведение Z в других твердых растворах n -типа на основе Bi_2Te_3 в целом подобно поведению в составе $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$. Однако некоторое различие все же

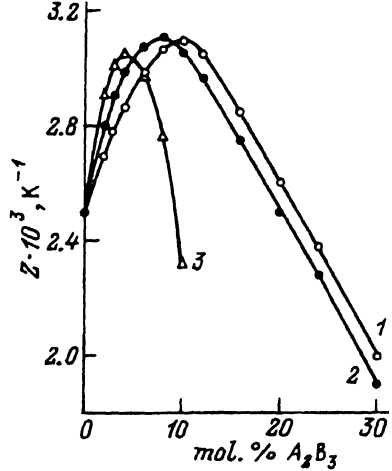


Рис. 6. Зависимость термоэлектрической эффективности Z от состава твердого раствора $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x-y}\text{Se}_x\text{S}_y$.
 1 — $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$, 2 — $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x-y}\text{Se}_x\text{S}_y$, 3 — $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{S}_y$.

существует. Как видно из рис. 6, значения $Z \simeq (3-3.1) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ при 300 К достигаются при различных концентрациях второй компоненты: при $y = 0.06-0.01$ в $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{S}_y$, при $x + y = 0.24$ в $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x-y}\text{Se}_x\text{S}_y$. Аналогичная картина наблюдается и в других твердых растворах, в том числе в $\text{Bi}_{2-z}\text{Sb}_z\text{Te}_{3-x-y}\text{Se}_x\text{S}_y$.

В заключение следует отметить, что особенности рассеяния носителей заряда и фононов при 300 К в рассмотренных материалах представляют интерес и при более низких температурах. Различные изовалентные замещения атомов в подрешетках теллурида висмута при этом могут существенно изменять свойства материалов, что позволит расширить области применения термоэлектрических преобразователей.

Список литературы

- [1] W.M. Yim, F.D. Rosi, Sol. Stat. Electr. **15**, 9, 1121 (1972).
- [2] H.J. Goldsmid. Electronic Refrigeration. Pion Limited. London (1985). 227 p.
- [3] В.А. Семенюк, Л.Д. Иванова, Т.Е. Свечникова. Изв. РАН. Неорганич. материалы **31**, 1, 32 (1995).
- [4] Н.Х. Абрикосов, М.Л. Бегларян. Изв. АН СССР. Неорганич. материалы **9**, 1529 (1973).
- [5] Е.А. Гуриева, А.И. Заславский, В.А. Кутасов, И.А. Смирнов. ФТТ **7**, 4, 1221 (1965).
- [6] В.Г. Кузнецов, К.К. Палкина. ЖНХ **8**, 5, 1204 (1963).
- [7] W.A. Tiller. Growth and Perfection of Crystals. John Wiley and Sons. Inc. N.Y. (1958). 329 p.
- [8] В.А. Кутасов, Л.Н. Лукьянова. ФТТ **26**, 8, 2501 (1984).
- [9] Б.М. Гольцман, Г.Н. Иконникова, В.А. Кутасов, Ю.И. Равич. ФТТ **27**, 2, 334 (1985).
- [10] O. Beckman, P. Bergvall, K. Tripathi. Ark. für Fys. **B28**, 3, 215 (1965).
- [11] Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 . Наука. М. (1972). 320 с.