

УДК 546.87.24.23.56

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДОГО РАСТВОРА $\text{Bi}_2\text{Te}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$, ЛЕГИРОВАННОГО ОЛОВОМ

© 2020 г. Г. Р. Гурбанов¹, *, М. Б. Адыгезалова¹, **

¹Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности,
пр. Азадлыг, 20, Баку, AZ 1010 Азербайджан

*e-mail: ebikib@mail.ru

**e-mail: mehpareadigozelova@yahoo.com

Поступила в редакцию 13.07.2018 г.

После доработки 22.11.2019 г.

Принята к публикации 26.11.2019 г.

Исследовано влияние легирования оловом (0.004 и 0.008 ат. %) на свойства монокристаллов твердого раствора $\text{Bi}_2\text{Te}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$ *n*-типа проводимости, выращенных по методу Бриджмена. Изменения коэффициента термо-ЭДС, электропроводности, теплопроводности и эффекта Холла в интервале 77–400 К показывают, что олово оказывает влияние на электрофизические свойства твердого раствора. Монокристаллы состава $\text{Bi}_{1.9996}\text{Sn}_{0.0004}\text{Te}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$ имеют более высокую термоэлектрическую эффективность в интервале температур 300–370 К по сравнению с твердым раствором, не содержащим олово. Кроме того, на основании измерений коэффициента микротермо-ЭДС, который весьма чувствителен к флуктуациям концентрации носителей заряда, установлена высокая однородность электрических свойств по длине и поперечному сечению монокристаллов, легированных оловом.

Ключевые слова: термо-ЭДС, эффект Холла, электропроводность, теплопроводность, монокристалл, коэффициент Зеебека

DOI: 10.31857/S0002337X20060056

ВВЕДЕНИЕ

Термоэлектричество относится к перспективным способам прямого преобразования тепловой энергии в электрическую без промежуточного этапа перехода в механическую энергию, как это происходит на тепловых и атомных электростанциях [1–4]. Большое внимание обращено в этой связи на твердотельные термоэлектрические преобразователи, которые имеют ряд преимуществ перед традиционными электрическими генераторами и холодильниками: простота конструкции, отсутствие движущихся частей, бесшумность работы, высокая надежность, возможность миниатюризации без потери эффективности. Однако для масштабных промышленных применений термоэлектрических преобразователей энергии необходимо существенное повышение их эффективности, которое в первую очередь связано с увеличением эффективности термоэлектрических материалов.

В настоящее время возрастает интерес к созданию термоэлектрических охлаждающих устройств для интервала температур ниже комнатной. Успех в этом направлении будет в значительной степени определяться свойствами термоэлектрических ма-

териалов, которые могут быть использованы в такого рода приборах [5].

В соответствии с выражением, характеризующим связь безразмерной термоэлектрической добротности (ZT), определяющей холодильный коэффициент, с параметрами термоэлектрического материала

$$ZT = \text{const}(m/m_0)^{3/2} \mu K_L^{-1} T^{5/2},$$

понижение рабочих температур непосредственно приводит к уменьшению ZT . Поэтому для ослабления этой зависимости необходимо создавать в материале условия для достаточно крутого роста подвижности (μ) с понижением температуры и слабого уменьшения теплового сопротивления решетки ($1/K_L$). Обычно для достижения этой цели используют твердые растворы [6–9].

Твердые растворы халькогенидов висмута и сурьмы являются термоэлектрическими материалами, которые могут использоваться в температурном интервале от 77 до 620 К. Эти материалы используются как в охлаждающих и стабилизирующих температура устройствах, так и в термоэлектродгенераторах. Такой широкий круг применений этих материалов определяется воз-

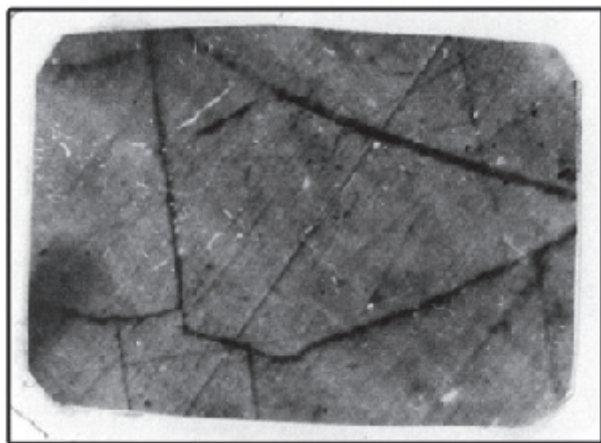


Рис. 1. Микроструктура сплавов твердого раствора $\text{Bi}_2\text{Te}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$.

возможностью управления термоэлектрическими свойствами за счет изменения как состава твердого раствора, так и концентрации носителей заряда [4].

Твердые растворы на основе теллурида висмута *n*-типа проводимости являются эффективными материалами для термоэлектрических преобразователей энергии. Кристаллы этих соединений принадлежат к тригональной сингонии и обладают значительной анизотропией электрофизических свойств. В монокристаллах теллурида висмута и твердых растворов на его основе, выращенных по методу Чохральского, имеются неоднородности типа точечных дефектов решетки и слоистые неоднородности. Их наличие снижает термоэлектрические характеристики материала.

Введение легирующих примесей приводит, как правило, к заметному увеличению флуктуаций термо-ЭДС, связанному с неоднородным характером распределения примеси. Однако в случае легирования примесями, создающими резонансные состояния, наблюдается заметное улучшение однородности кристалла. Поиск возможностей повышения однородности монокристаллов с целью улучшения их термоэлектрических свойств является актуальной задачей исследований. К такому типу добавок относится олово (Sn) [10–13].

Целью данной работы является изучение влияния олова на электрофизические свойства твердого раствора $\text{Bi}_2\text{Te}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Твердый раствор синтезировали в вакуумированных кварцевых ампулах из элементов, взятых в соответствующих соотношениях, при 1000 К в течение 6 ч с последующим охлаждением на воздухе. В качестве исходных материалов использовали Sn,

Sb, Bi и Te высокой степени чистоты с содержанием основного вещества не менее 99,999%. Поликристаллические образцы отжигали при 600 К в течение 1200 ч, после чего закачивали в воду со льдом. Полученные сплавы были компактными, устойчивыми на воздухе и в органических растворителях, взаимодействовали с концентрированными минеральными кислотами (HCl, HNO₃, H₂SO₄ и др.). Монокристаллы твердого раствора были выращены методом Бриджмена в кварцевых ампулах с коническим дном.

Однородность монокристаллов исследовали путем измерения коэффициента Зеебека с помощью сканирующего термозонда на плоскости (0001) в направлении выращивания и по поперечному сечению кристаллов по методике, разработанной в [14]. Перепад температуры между зондом и кристаллом составлял 3–5 К, точность измерения $\leq 1\%$.

На монокристаллических образцах (рис. 1) легированного оловом твердого раствора $\text{Bi}_2\text{Te}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$ были измерены следующие параметры: коэффициент Зеебека (α), электропроводность (σ), теплопроводность (κ), коэффициент Холла (R_{X321} , R_{X123}) в температурной области 77–400 К.

Индексы при коэффициентах Холла соответствуют в порядке их расположения: первый – направлению измеряемого электрического поля, второй – направлению электрического тока или градиента температуры, третий – направлению магнитного поля (индекс 3 соответствует направлению тригональной оси C_3).

Все образцы были вырезаны на расстоянии 70–90 мм от затравки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Легирование твердого раствора $\text{Bi}_2\text{Te}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$ оловом – примесью, создающей резонансные уровни, предполагает получение материалов с высокой однородностью и улучшенными термоэлектрическими свойствами. Были исследованы три состава монокристаллов: $\text{Bi}_2\text{Te}_{1.5}\text{Se}_{1.5} + \text{SbI}_3$, $\text{Bi}_{1.9998}\text{Sn}_{0.0002}\text{Se}_{1.5}\text{Te}_{1.5} + \text{SbI}_3$, $\text{Bi}_{1.9996}\text{Sn}_{0.0004}\text{Te}_{1.5}\text{Se}_{1.5} + \text{SbI}_3$. Исследование однородности образца $\text{Bi}_2\text{Te}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$ с добавкой SbI_3 , но не содержащего олово, показало, что он имеет небольшие флуктуации коэффициента Зеебека. С увеличением содержания олова в твердом растворе наблюдается существенное уменьшение флуктуаций коэффициента Зеебека. Гомогенность повышается как вдоль направления выращивания, так и по поперечному сечению монокристаллов. Гомогенизирующий эффект может быть объяснен взаимодействием олова с трехиодистой сурьмой.

В табл. 1 приведены термоэлектрические свойства нелегированного и легированных оловом мо-

Таблица 1. Электрофизические свойства твердых растворов при комнатной температуре

Состав	SbI ₃ , мол. %	-α, мкВ/К	σ, См/см	κ _p × 10 ³ , Вт/(см К)	Z × 10 ³ , К ⁻¹
Bi ₂ Te _{1.5} Se _{1.5}	0.24	171	1910	10.2	2.8
Bi _{1.9998} Sn _{0.0002} Te _{1.5} Se _{1.5}	0.26	161	2120	9.5	2.7
Bi _{1.9996} Sn _{0.0004} Te _{1.5} Se _{1.5}	0.33	163	2320	8.9	3.0

нокристаллов *n*-типа проводимости Bi₂Te_{1.5}Se_{1.5}. Как видно из табл. 1, при увеличении содержания олова в твердом растворе уменьшается решеточная теплопроводность и, соответственно, увеличивается термоэлектрическая эффективность.

Термоэлектрическая эффективность образца Bi_{1.9996}Sn_{0.0004}Te_{1.5}Se_{1.5} имеет максимальное значение Z = 3.3 × 10⁻³ К⁻¹ в температурной области 340–370 К (рис. 2). Из анализа температурных зависимостей следует, что легирование оловом не изменяет характер температурных зависимостей

α(T), σ(T), κ_p(T) по сравнению с твердым раствором Bi₂Te_{1.5}Se_{1.5} *n*-типа проводимости, легированным только донорной добавкой SbI₃ (табл. 1 и 2, рис. 3).

В твердые растворы Bi_{1.9998}Sn_{0.0002}Te_{1.5}Se_{1.5} и Bi_{1.9996}Sn_{0.0004}Te_{1.5}Se_{1.5} вводили SbI₃ для того, чтобы скомпенсировать дополнительную концентрацию дырок, создаваемых оловом, и получить образцы с одинаковой концентрацией носителей тока.

Измерения коэффициентов Холла R_{X321} и R_{X123} в твердых растворах Bi₂Se_{1.5}Te_{1.5} и Bi_{1.9996}Sn_{0.0004}Te_{1.5}Se_{1.5}

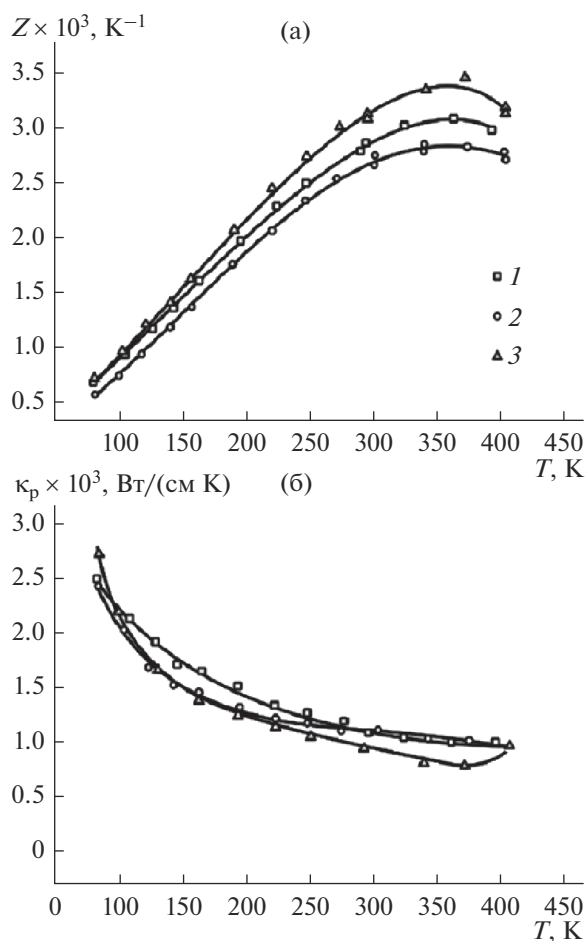


Рис. 2. Температурные зависимости термоэлектрической эффективности Z (а) и решеточной теплопроводности κ_p (б) для Bi₂Te_{1.5}Se_{1.5} (1), Bi_{1.9998}Sn_{0.0002}Te_{1.5}Se_{1.5} (2) и Bi_{1.9996}Sn_{0.0004}Te_{1.5}Se_{1.5} (3).

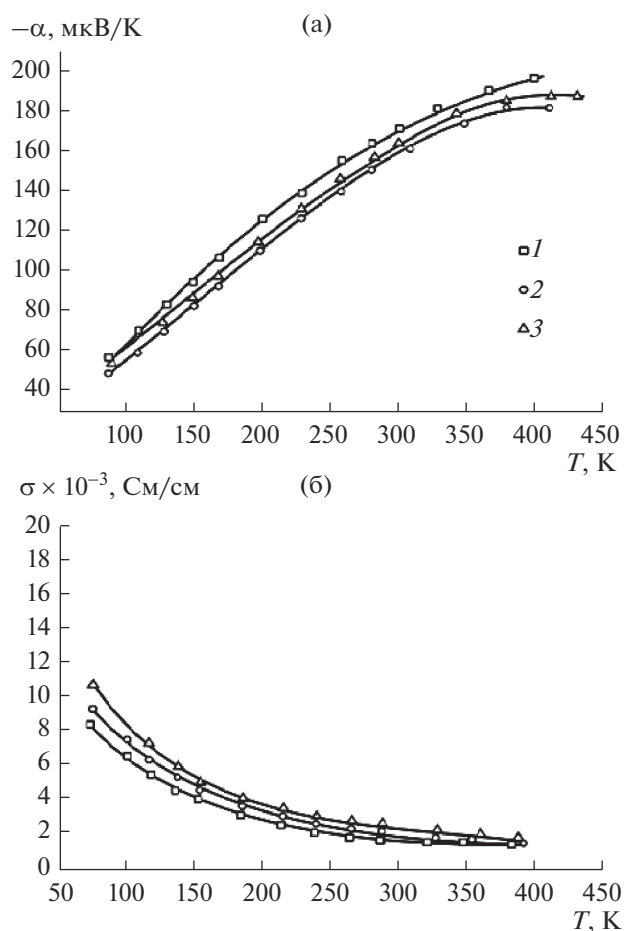


Рис. 3. Температурные зависимости коэффициентов Зеебека (а) и электропроводности (б) для Bi₂Te_{1.5}Se_{1.5} (1), Bi_{1.9998}Sn_{0.0002}Te_{1.5}Se_{1.5} (2) и Bi_{1.9996}Sn_{0.0004}Te_{1.5}Se_{1.5} (3).

Таблица 2. Значения коэффициентов в температурных зависимостях $\alpha = -K_0 \ln T$, $\sigma \sim T^{-m}$, и $\kappa_p \sim T^{-s}$ для твердых растворов

Состав	$-\alpha$, мкВ/К	K_0	m	s
$\text{Bi}_2\text{Te}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$	173	115	1.35	0.6
$\text{Bi}_{1.9998}\text{Sn}_{0.0002}\text{Te}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$	162	115	1.4	0.55
$\text{Bi}_{1.9996}\text{Sn}_{0.0004}\text{Te}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$	164	115	1.4	0.55

n -типа проводимости показали, что легирование оловом не изменяет характер их температурной зависимости (рис. 4 и 5). Коэффициенты Холла

слегка уменьшаются с увеличением температуры. Анизотропия коэффициентов Холла уменьшается от состава $\text{Bi}_{1.9998}\text{Sn}_{0.0002}\text{Te}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$ к составу $\text{Bi}_{1.9996}\text{Sn}_{0.0004}\text{Te}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$. Из анализа коэффициента R_{X321} следует, что концентрация электронов уменьшается при легировании оловом. Однако это уменьшение было бы больше, если бы все атомы олова были ионизированы [16].

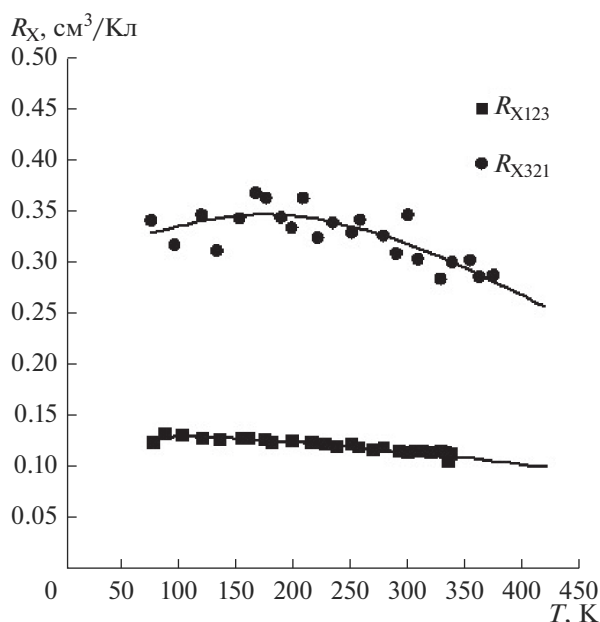


Рис. 4. Температурные зависимости коэффициентов Холла для $\text{Bi}_2\text{Te}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$.

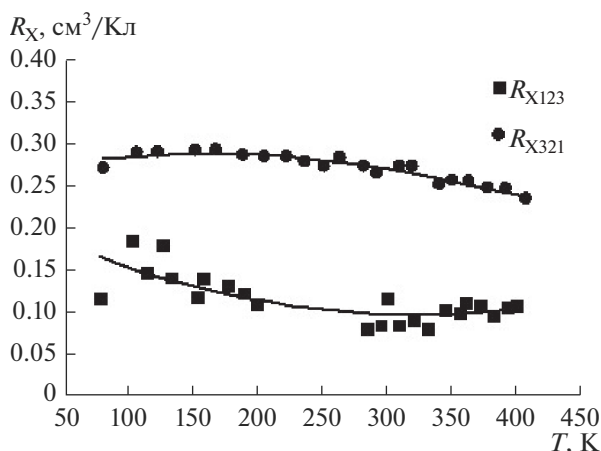


Рис. 5. Температурные зависимости коэффициентов Холла для $\text{Bi}_{1.9996}\text{Sn}_{0.0004}\text{Te}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В интервале 77–400 К изучено влияние легирования оловом на свойства монокристаллов твердого раствора $\text{Bi}_2\text{Te}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$.

Установлено, что при увеличении содержания олова в твердом растворе уменьшается решеточная теплопроводность и, соответственно, увеличивается термоэлектрическая эффективность.

Монокристаллы $\text{Bi}_{1.9996}\text{Sn}_{0.0004}\text{Te}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$ имеют максимальное значение $Z = 3.3 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ в интервале 340–370 К.

Показано, что анизотропия коэффициентов Холла R_{X321} и R_{X123} уменьшается от $\text{Bi}_2\text{Te}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$ к $\text{Bi}_{1.9996}\text{Sn}_{0.0004}\text{Te}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kanatzidis M.G.* Structural Evolution and Homologies for “Design” and Prediction of Solid-State Compounds // *Acc. Chem. Res.* 2005. V. 38. № 4. P. 361–370.
2. *Шелимова Л.Е., Карпинский О.Г., Земсков В.С.* Перспективные термоэлектрические материалы на основе слоистых тетрадимитоподобных халькогенидов // *Перспективные материалы.* 2000. № 5. С. 23–32.
3. *Шевельков А.В.* Химические аспекты создания термоэлектрических материалов // *Успехи химии.* 2008. Т. 77. № 1. С. 3–21. <https://doi.org/10.1070/RC2008v077n01ABEH003746>
4. *Kanatzidis M.G.* The Role of Solid State Chemistry in the Discovery of New Thermoelectric Materials // *Semiconductors and Semimetals* / Ed. Terry M. Tritt. San Diego: San Francisco; N.Y.; Boston; London; Sydney; Tokyo: Academ. Press, 2001. V. 69. P. 51–98.
5. *Иванова Л.Р., Гранаткина Ю.В.* Термоэлектрические свойства монокристаллов твердых растворов системы $\text{Sb}_2\text{Te}_3\text{—Bi}_2\text{Te}_3$ в области температур 100–700 К // *Неорган. материалы.* 2000. Т. 36. № 7. С. 810–816.

6. *Лякишев Н.П., Банных О.А., Рохлин Л.Л.* Диаграммы состояния двойных металлических систем. Машиностроение, 1996. Т. 1. 992 с.
7. *Иванова Л.Д., Гранаткин Ю.В., Сидоренко Н.А.* Доклады VII Межгосударственного семинара “Термоэлектрики и их применения”, Санкт-Петербург, 2000. С. 6–11.
8. *Chung D.-Y., Hogan T., Schibler J. et al.* Complex Bismuth Chalcogenides as Thermoelectrics // Proc. XVI Int. Conf. on Thermoelectrics. Dresden, Danver: IEEE, 1997. P. 459–462.
9. *Гасенокова И.В., Свечникова Т.Е.* Докл. VIII Межгосударственного семинара “Термоэлектрики и их применения”. Санкт-Петербург, 2002. С. 145–150.
10. *Житинская М.К., Немов С.А., Свечникова Т.Е.* Особенности легирования Bi_2Te_3 примесью Sn // ФТТ. 1998. Т. 40. № 8. С. 1428–1432.
11. *Zhitinskaya M.K., Nemov S.A., Svechnikova T.E.* Improved Homogeneity of the Electrical Properties of $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ Doped with Sn // Proc. 6th Eur. Workshop on Thermoelectrics. Freiburg. 2001.
12. *Zhitinskaya M.K., Nemov S.A., Svechnikova T.E. et al.* Extraordinary High Homogeneity of Electrical Properties of $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ Single Crystals // Proc. 18th Int. Conf. on Thermoelectrics. ICT 99. Baltimor. 1999. P. 185–187.
13. *Житинская М.К., Немов С.А., Свечникова Т.Е., Мюллер Е.* Примесные состояния олова в твердых растворах $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ ($x = 0.06, x = 0.12$) // ФТП. 2004. Т. 38. № 2. С. 186–189.
14. *Reinshaus P., Sussmann H., Bohni M. et al.* Proc. of the 2nd Eur. Symp. on Thermoelectric Materials // Proc. Techniques and Applications. Dresden, 1994. P. 90.