

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

 $p - Bi_{0.5} Sb_{1.5} Te_3$ И $p - Bi_{0.5} Sb_{1.5} (TeSe)_3$

Б. М. ГОЛЬЦМАН, В. Ш. САРКИСЯН

Исследования термоэлектрические параметры твердых растворов $p - Bi_{0.5} Sb_{1.5} Te_{3-x} Se_x$ ($x=0 \div 0.6$), легированных Pb и Te . Присутствие второй фазы Te (до 3 вес $\%$) не снижает термоэлектрическую эффективность $Bi_{0.5} Sb_{1.5} Te_3$. Введение Se в твердый раствор снижает параметр $\mu_0 m^{*3/2}$ (μ_0 — подвижность невырожденных дырок, m^* — эффективная масса дырок), существенно не влияет на теплопроводность решетки и подавляет эффекты собственной проводимости, наблюдаемые в $Bi_{0.5} Sb_{1.5} Te_3$ и понижающие оптимальное значение α (коэффициент термо-э.д.с.) этого материала по сравнению с теоретическим значением.

Твердые растворы $(BiSb)_2 Te_3$ и $(BiSb)_2 (TeSe)_3$ в настоящее время являются лучшими термоэлектрическими материалами p -типа в интервале температур $150 \div 500^\circ K$. В системе $(BiSb)_2 Te_3$ наиболее эффективен твердый раствор $Bi_{0.5} Sb_{1.5} Te_3$, для которого при $300^\circ K$ величина термоэлектрической эффективности $Z = \frac{\alpha^2 \sigma}{\chi}$ (где α — коэффициент термо-э.д.с., σ — электропроводность, χ — теплопроводность) составляет $\sim 3 \cdot 10^{-3} \text{ град}^{-1}$ [1].

Вместе с тем величина $\alpha_{\text{опт.}}$, при которой достигается максимум Z этого твердого раствора, не соответствует оптимальному значению, рассчитанному для однозонной модели [2] в предположении: а) рассеяния носителей на акустических фононах, б) сферических изоэнергетических поверхностей, в) независимых от концентрации носителей теплопроводности решетки χ_p и параметра $\mu_0 (m^*/m_0)^{3/2}$. (μ_0 — дрейфовая подвижность невырожденных носителей, m^* — эффективная масса, m_0 — масса свободного электрона)*. Вместо значения $\alpha_{\text{опт.}}$, равного для этой модели $\sim 240 \frac{\text{мкВ}}{\text{град}}$, максимум Z соответствует $\alpha_{\text{опт.}} = 200 \frac{\text{мкВ}}{\text{град}}$. В настоящей работе рассмотрены причины этого несоответствия.

Кроме того, в работе исследованы термоэлектрические свойства практически интересных твердых растворов $(BiSb)_2 (TeSe)_3$ в достаточно широком интервале концентраций селена, данные о которых в литературе отсутствуют.

Исследования проведены на направленных поликристаллах твердых растворов $Bi_{0.5} Sb_{1.5} Te_{3-x} Se_x$ ($x=0; 0,09; 0,15; 0,3$ и $0,6$), выращенных зонной плавкой. Измерения выполнены в условиях, когда электрический ток и поток тепла направлены вдоль плоскости спайности кристаллической решетки.

* Параметр $\mu_0 (m^*/m_0)^{3/2}$ является одним из основных параметров, определяющих Z . Приблизительно можно считать $Z \sim \mu_0 (m^*/m_0)^{3/2} / \chi_p$

Из-за смещения стехиометрии в сторону избытков висмута и сурьмы твердый раствор $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$, выращенный из расплава стехиометрического состава имеет высокую концентрацию дырок.

Поэтому при выращивании образцов с низкой концентрацией дырок в расплав вводился избыток теллура (до 3 вес %), оказывающий донорное действие. Такие образцы содержали некоторое количество теллуровой эвтектики в виде второй фазы. Для получения высоких концентраций дырок материал легировался свинцом.

Введение в твердый раствор селена уменьшает смещение от стехиометрии (или акценторное действие избытков висмута и сурьмы). Это видно из рис. 1, на котором показаны зависимости α и σ от содержания селена в образцах, выращенных из стехиометрического расплава. Из рис. 1 видно, что при увеличении содержания селена изменения α и σ соответствуют понижению концентрации дырок, а для

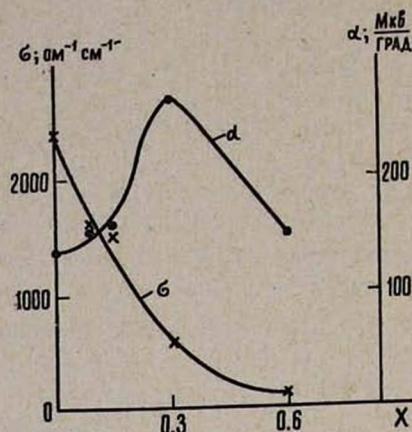


Рис. 1. Зависимости α и σ от содержания Se в твердых растворах $p-Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_{3-x}Se_x$ ● — α × — σ .

$Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_{2.4}Se_{0.6}$ наблюдается собственная проводимость. В $Bi_{0.5}Sb_{1.5}(TeSe)_3$ требуемая концентрация также достигалась легированием свинцом или введением избыточного теллура в расплав. На рис. 2 показаны зависимости σ и χ от α для исследованных материалов. Из этого рисунка видно, что данные для образцов, легированных свинцом или избыточным теллуrom в расплаве или и тем и другим одновременно, лежат на одной кривой, т. е. присутствие второй фазы, соответствующее 3 вес % избытка теллура в расплаве, не влияет на термоэлектрические свойства. При большом содержании избытка теллура (5÷10% вес) и при фиксированном α в $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ наблюдается снижение σ .

На основании зависимостей $\sigma(\alpha)$ и $\chi(\alpha)$ вычислены

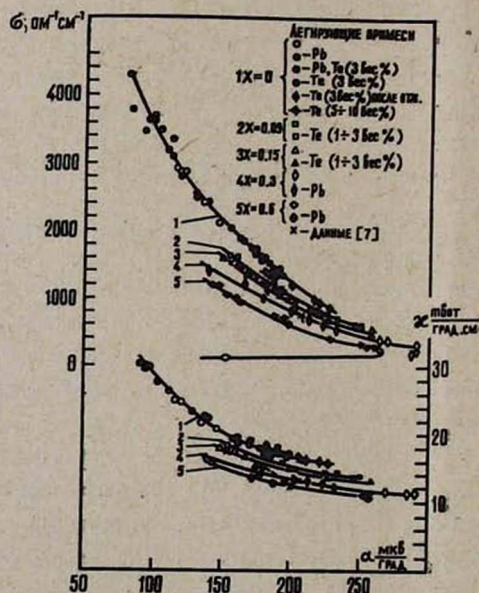


Рис. 2. Зависимости σ и χ от α твердых растворов $p-Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_{3-x}Se_x$.

зависимости χ_p и $\mu_0 (m^*/m_0)^{3/2}$ от α . Величина χ_p найдена из соотношения $\chi = \chi_p + \chi_{эл}$, где $\chi_{эл}$ — электронная часть теплопроводности, определяемая законом Видемана—Франца. Величина $\mu_0 (m^*/m_0)^{3/2}$ определена из соотношений [3]

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

$$\sigma = \frac{2e}{\Gamma(3/2 + r)} \left(\frac{2\pi k m_0}{h^2} \right)^{3/2} F_{r+1/2}(\eta) \mu_0 \left(\frac{m^*}{m_0} \right)^{3/2} T^{3/2}, \quad (**)$$

где r — показатель степени в зависимости времени релаксации τ от энергии ($\tau \sim \varepsilon^r$): η — приведенный уровень Ферми. Для этого из (*) определялось η и затем подставлялась в (**). При вычислениях принято $r = -1/2$, так как в Bi_2Te_3 и твердых растворах на его основе при комнатной температуре преобладает рассеяние на акустических фононах [4] и, кроме того, как показано в [5], в этих материалах величина r слабо зависит от вида

механизма рассеяния (на акустических фононах нейтральных или ионизированных примесях). Зависимости $\mu_0 (m^*/m_0)^{3/2}$ и χ_p от α для исследованных твердых растворов показаны на рис. 3, из которого видно, что эти параметры заметно изменяются при изменении концентрации дырок. Параметр $\mu_0 (m^*/m_0)^{3/2}$ в $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ имеет максимум при $\sigma \approx 1230 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ и $\alpha \approx 200 \text{ мкв/град}$. Уменьшение $\mu_0 (m^*/m_0)^{3/2}$ при увеличении α можно объяснить влиянием собственной проводимости*, а при уменьшении α — повышением концентрации заряженных центров

рассеяния. Теплопроводность решетки $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ при повышении α возрастает из-за уменьшения концентрации заряженных центров (аналогичное влияние заряженных центров на χ_p Bi_2Te_3 установлено в [6]). При $\alpha > 200 \text{ мкв/град}$ наблюдается

дополнительное „кажущееся“ увеличение χ_p , связанное с биполярной теплопроводностью.

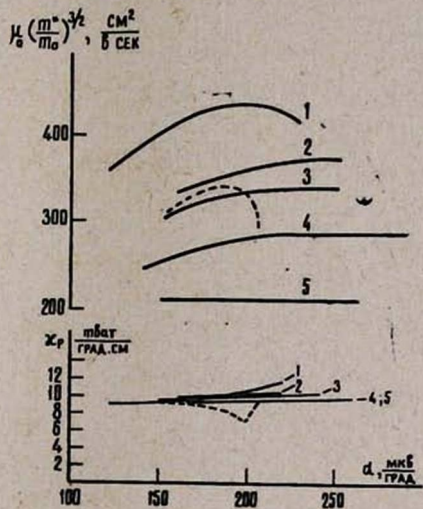


Рис. 3. Зависимость $\mu_0 (m^*/m_0)^{3/2}$ и χ_p от α твердых растворов $p-Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_{3-x}Se_x$. Обозначения кривых соответствуют обозначениям рис. 2.

* Уменьшение $\mu_0 (m^*/m_0)^{3/2}$ только кажущееся, оно связано с понижением α из-за действия носителей второго знака и возникающей при этом погрешности в вычислениях η .

Влияние собственной проводимости при понижении концентрации дырок смещает максимум Z в сторону больших концентраций относительно оптимальной концентрации для однозонной модели.

В твердых растворах, содержащих селен, $\mu_0 (m^*/m_0)^{3/2}$ также снижается при уменьшении α под влиянием рассеяния на заряженных центрах. Исключение составляет $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_{2.4}Se_{0.6}$, в котором этот эффект не проявляется, по-видимому, из-за рассеивающего действия атомов селена. Снижение $\mu_0 (m^*/m_0)^{3/2}$ из-за собственной проводимости в твердых растворах с селеном не наблюдается (даже при $\alpha \approx 290 \frac{\text{мкВ}}{\text{град}}$ в $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_{2.7}Se_{0.3}$), что свидетельствует о расширении запрещенной зоны, либо об увеличении отношения $\mu_{0,h} (m_h^*/m_0)^{3/2} / \mu_{0,e} (m_e^*/m_0)^{3/2}$ (индексы h и e относятся к дыркам и электронам соответственно).

Так же как в $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$, в твердых растворах с селеном χ_p слабо возрастает при увеличении α из-за понижения концентрации заряженных центров, однако влияние собственной проводимости на χ_p в твердых растворах с селеном в отличие от $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ отсутствует даже при сравнительно больших значениях α (до 290 мкВ/град).

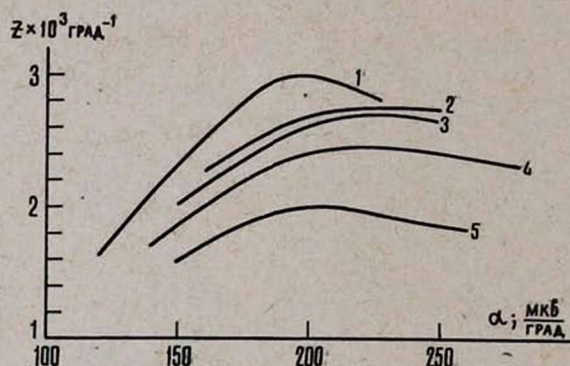


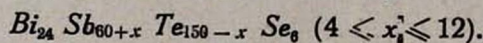
Рис. 4. Зависимости Z от α твердых растворов $p-Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_{3-x}Se_x$.

Обозначения кривых соответствуют обозначениям рис. 2.

В результате, значения $\alpha_{\text{опт.}}$ в твердых растворах $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_{3-x}Se_x$ при $x=0,09; 0,15; 0,3$ смещены в сторону больших величин по сравнению с $\alpha_{\text{опт.}}$ для $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ (рис. 4).

В твердом растворе $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_{2.4}Se_{0.6}$ параметры $\mu_0 (m^*/m_0)^{3/2}$ и χ_p слабо зависят от концентрации дырок и $\alpha_{\text{опт.}}$ может быть рассчитана согласно теории для однозонной модели. Такой расчет дает значение $\alpha_{\text{опт.}} \approx 220 \frac{\text{мкВ}}{\text{град}}$, что соответствует экспериментальной величине (см. рис. 4).

Пунктирные линии на рис. 2, 3 относятся к данным Бекмана и Бергвалла [7], исследовавших твердые растворы



По содержанию селена эти твердые растворы находятся в промежутке между исследованными нами составами $Bi_{0.5} Sb_{1.5} Te_{2.91} Se_{0.09}$ и $Bi_{0.5} Sb_{1.5} Te_{2.85} Se_{0.15}$.

Как видно из рис. 2, при значениях $x=12 \div 8$ (содержание избытка Te в расплаве $0 \div 4\%$ вес и α в пределах $154 \div 200 \frac{мкв}{град}$) зависимость σ от α согласуется с полученными нами данными. При меньших значениях x наблюдается аномальное снижение σ из-за увеличения количества избыточного Te , выделяющегося на границах зерен.

В отличие от наших данных Бекман и Бергвалл [7] наблюдали в примесной области ($x=12 \div 8$) снижение x_p при увеличении α (рис. 3). Авторы [7] объясняют это действием избытка Te , аналогичным действию избытка иода и селена на теплопроводность Bi_2Te_3 [8], не учитывая, однако, что увеличение избытка Te в расплаве приближает состав рассматриваемых твердых растворов к стехиометрическому и должно поэтому повышать теплопроводность.

Это заставляет сомневаться в правильности зависимости $x_p(\alpha)$, полученной Бекманом и Бергваллом в интервале $x=8 \div 12^*$. При меньших значениях x x_p резко возрастает из-за влияния избытка теллура, выделяющегося на границах зерен.

На рис. 5 показаны зависимости $\mu_0 (m^*/m_0)^{1/2}$, x_p и Z_{max} от содержания селена в твердых растворах $Bi_{0.5} Sb_{1.5} Te_{3-x} Se_x$, построенные для разных значений α . Из рис. 5 видно, что при увеличении содержания селена величина $\mu_0 (m^*/m_0)^{1/2}$ уменьшается.

Возможные причины этого: рассеяние носителей на атомах селена и увеличение эффективной массы**. Теплопроводность решетки в пределах точности определения этой величины не зависит от содержания селена, за исключением образцов с большими значениями α . В этом случае наблюдается снижение x_p по сравнению с $Bi_{0.5} Sb_{1.5} Te_3$ из-за отмеченного выше действия собственной проводимости в этом твердом растворе.

Различное действие селена на x_p и $\mu_0 (m^*/m_0)^{1/2}$ можно объяснить исходя из следующих предположений:

* При изменении x в этих пределах атомное соотношение Bi и Sb изменяется от 2,83 до 3. Маловероятно, чтобы такое изменение повлияло на ход $x_p(\alpha)$.

** Для принятой нами модели $\mu_0 (m^*/m_0)^{1/2} \sim (m^*)^{-1}$

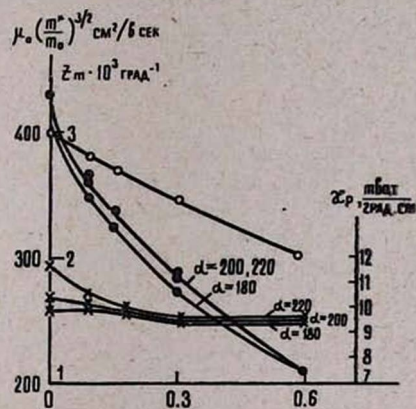
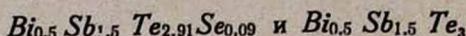


Рис. 5. Зависимости $\mu_0 (m^*/m_0)^{1/2}$, Z_m и x_p от содержания Se в твердых растворах $p-Bi_{0.5} Sb_{1.5} Te_{3-x} Se_x$ для трех различных α : $\alpha=180$; 200 ; 220 .
● — $\mu_0 (m^*/m_0)^{1/2}$ × — x_p ○ — Z_m .

1. Введение селена оказывает слабое рассеивающее действие на дырки и фононы* и снижение $\mu_0 (m^*/m_0)^{3/2}$ в основном связано с изменением эффективной массы.

2. Из-за сильного рассеивающего действия атомов висмута коротковолновые фононы не участвуют в переносе тепла. Перенос тепла в рассматриваемых твердых растворах при комнатной температуре осуществляется в основном длинноволновыми фононами, на которые не влияет введение атомов селена.

Термоэлектрическая эффективность при увеличении содержания селена падает (см. рис. 5). Однако значение $Z_{\max}$ твердых растворов



мало различаются.

Это объясняется тем, что снижение $\mu_0 (m^*/m_0)^{3/2}$ под действием селена компенсируется отсутствием собственной проводимости в твердых растворах, содержащих селен.

Авторы приносят глубокую благодарность профессору Л. С. Стильбансу за обсуждение результатов работы, А. Н. Горбачевой и Л. С. Тайц за помощь в проведении экспериментов.

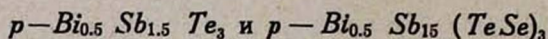
Ленинградский институт полупроводников

АН СССР

Поступила 3.IX.1968

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Champness, P. Chiang, P. Parekh. Can. Journ. of Physics, 43, 653 (1965).
2. R. P. Chasmar and R. Stratton, Journ. of Electr. and Control, 7, 1 (1963).
3. Гольдсמיד, Применение термоэлектричества, 1963.
4. L. Testardi, J. Bierly and F. Donahol. J. Phys. Chem. Solids, 23, 1209 (1962).
5. Б. А. Ефимова, Е. В. Кельман, Л. С. Стильбанс, ФТТ, 4, 152 (1962)
6. Goldsmid, Proc. Phys. Soc., 72, 17 (1958)
7. P. Bergvall and P. Beckman, Solid State Electronics, 6, 133 (1963).
8. Drabble and Goldsmid, Thermal conduction in semiconductors, 1961.



ՊԻԵԴ ԼՈՒՍՈՒՅԹՆԵՐԻ ԶԵՐՄԱԷԼԵԿՏՐԱԿԱՆ ՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Բ. Մ. ԳՈԼՏՄԻՆ, Վ. Շ. ՍԱՐԳԻՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված են Pb-ով և Te-ով լիգերացված $P-Bi_{0.5} Sb_{1.5} Te_{3-x} Se_x$ ($x = 0 \div 0.10$) պինդ լուծույթների ջերմաէլեկտրական պարամետրերը:

Te-ի (մինչև 3 կշռային %) երկրորդ ֆազի առկայությունը չի փոքրացնում $Bi_{0.5} Sb_{1.5} Te_3$ -ի ջերմաէլեկտրական էֆեկտիվությունը:

Պինդ լուծույթի մեջ Se մացնելը բերում է $\mu_0 m^{*3/2}$ պարամետրի փոքրացմանը (որտեղ μ_0 -ն չափասանված խոռոչների շարժունակությունն է, m^* — ը նրանց էֆեկտիվ զանգվածը), նկատելիորեն չի ազդում ցանցի ջերմահաղորդականության վրա և ճնշում է $Bi_{0.5} Sb_{1.5} Te_3$ -ի մեջ նկատվող սեփական հաղորդականության էֆեկտները՝ որոնք փոքրացնում են այդ նյութի α -ի (α — ջերմաէլեկտրաշարժ ուժի գործակից) օպտիմալ արժեքը տեսական հաշվարքի համեմատությամբ:

* Это предположение основано на том, что атомы селена, меньшие по размерам, чем атомы теллура, могут уменьшать искажения кристаллической решетки, создаваемые атомами висмута, размеры которых превышают размеры атомов сурьмы.

THERMOELECTRIC PARAMETERS OF ALOYS $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ AND $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}(\text{TeSe})_x$

B. M. GOLTSMANN, V. SH. SARKISIAN

Thermoelectric parameters of solid solutions $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ ($x = 0 - 0.6$) doped with Pb and Te are studied. The presence of the second phase of Te (up to 3 weight %) does not decrease the thermoelectric effectiveness of $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$. The addition of Se to the solid solution decreases the parameter $\mu_0 m^{*3/2}$ (where μ_0 is the mobility of nondegenerated holes, m^* is the effective mass of holes) does not essentially affect the lattice thermal conductivity, excludes effects of ambipolar diffusion observed in $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ and decreases the optimum value α of the Seebeck coefficient of this substance with respect to the theoretical value.