

## ВЛИЯНИЕ СОБСТВЕННОЙ ПРОВОДИМОСТИ НА СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $P-Bi_{0,5}Sb_{1,5}T_{3-x}Se_x$ ( $X=0-0,6$ )

В. Ш. САРКИСЯН, Б. М. ГОЛЬЦМАН, А. Н. ГОРБАЧЕВА

Рассмотрено влияние собственной проводимости на параметры, определяющие термоэлектрическую эффективность твердых растворов  $P-Bi_{0,5}Sb_{1,5}(TeSe)_3$  при  $T=300^\circ K$ .

Показано, что это влияние существенно в  $P-Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$  при значениях коэффициента термо-э.д.с.  $z > 150 \text{ Мкв/град}$ . Выяснены также причины слабого влияния собственной проводимости на свойства  $P-Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_{2,4}Se_{0,6}$ .

### § 1. Введение

Твердые растворы на основе  $Bi_2Te_3$  и  $Sb_2Te_3$  как лучшие термоэлектрические материалы в интервале температур  $150-600^\circ K$  были предложены Синани С. С. с сотр. [1, 2] и Шмелевым Г. И. [3]. Исследование этих материалов было вызвано идеей А. Ф. Иоффе, согласно которой в твердых растворах с нарушенным ближним порядком кристаллической решетки и сохраняющимся дальним порядком отношение подвижности ( $\mu$ ) к теплопроводности решетки ( $\chi_p$ ) должно быть большим, чем в образующих твердый раствор компонентах. И следовательно, величина термоэлектрической эффективности ( $Z$ ) может повышаться [4].

Увеличение отношения  $\mu/\chi_p$  связано с тем, что электроны с длинной волны в десятки межатомных расстояний должны слабее рассеиваться из-за нарушений ближнего порядка, чем коротковолновые фононы с длиной волны, сравнимой с межатомными расстояниями.

Согласно теории Иоффе [5], в классическом приближении, если пренебречь электронной составляющей теплопроводности ( $\chi_e$ ) по сравнению с  $\chi_p$ , для примесной проводимости термоэлектрическая эффективность

$$Z \sim \frac{\mu_0 (m^*/m_0)^{3/2}}{\chi_p},$$

где  $\mu_0$  — дрейфовая подвижность невырожденных носителей заряда,  $m^*$  — их эффективная масса,  $m_0$  — масса свободных электронов\*.

По данным [6] произведение  $\mu_{0,p} (m_p^*/m_0)^{3/2}$  незначительно изменяется в системе  $P-(BiSb)_2Te_3$  и наибольшая эффективность определяется минимумом теплопроводности, который соответствует составам  $Bi_{2-x}Sb_xTe_3$  при  $X=1-1,5$ . В работах [3, 6, 7, 8, 9] показано, что

\* В дальнейшем, чтобы различать соответствующие параметры для электронов и дырок, будем снабжать их индексами  $n$  — и  $p$  — соответственно.

высокая эффективность ( $Z = 3,0 - 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ град}^{-1}$ ) достигается при  $X = 1,5$ . Приведенные значения эффективности  $P-Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$  существенно превышают величину  $Z$   $P-Bi_2Te_3$ , равную  $\approx 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ град}^{-1}$  [10]. В литературе встречаются также данные о высокой эффективности твердых растворов  $Bi_{0,5}Sb_{1,5}(TeSe)_3$  [11, 12].

Следует отметить, что несмотря на значительное число работ, посвященных эффективности твердых растворов на основе  $Bi_2Te_3$  и  $Sb_2Te_3$ , достаточно полный анализ факторов, определяющих термоэлектрическую эффективность, не производился. В частности, при исследовании твердых растворов  $P-Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$  и  $P-Bi_{0,5}Sb_{1,0}(TeSe)_2$  не учитывалось влияние собственной проводимости.

В настоящей работе произведен учет влияния собственной проводимости на параметр  $\mu_{0,p} (m_p/m_0)^{3/2}$  и  $\chi_p$  твердых растворов  $P-Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_{3-x}Se_x$  ( $X = 0 - 0,6$ ) при температуре  $300^\circ\text{K}$ .

Результаты исследования термоэлектрической эффективности твердых растворов  $P-Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_{3-x}Se_x$  в широком интервале концентрации носителей заряда и содержания  $Se$  при комнатной температуре нами приведены в работе [12]. Данные настоящей работы являются дополнением к ней.

## § 2. Приготовление образцов и метод их измерения

Исследование твердых растворов  $Bi_{0,5}Sb_{1,5}(TeSe)_3$  выполнено на направленных поликристаллах, полученных методом вертикальной зонной плавки. Условия кристаллизации были выбраны такими, чтобы концентрационные неоднородности и отклонение плоскостей спайности кристаллических зерен от направления оси образца не оказали существенного влияния на термоэлектрические свойства (применялись малая скорость роста, большой осевой градиент температуры у фронта кристаллизации, искусственное перемешивание расплава).

При измерении термоэлектрических свойств ( $\alpha$ ,  $\sigma$ ,  $\chi$ ) электрический ток и тепловой поток были ориентированы в направлении оси образца, т. е. параллельно плоскости спайности зерен. В этом направлении термоэлектрическая эффективность имеет наибольшую величину, так как в рассматриваемых материалах коэффициент анизотропии  $\sigma_{11}/\sigma_{33}$  больше коэффициента  $\chi_{11}/\chi_{33}$ , а  $\alpha$  в примесной области изотропная величина [13]. Концентрация носителей в твердых растворах на основе  $Sb_2Te_3$  регулировалась введением свинца (акцептор), иода, избытка теллура (донор), а также отжигом образцов.

Схема установки, позволяющей измерять коэффициенты термо-э.д.с. ( $\alpha$ ), электропроводности ( $\sigma$ ) и теплопроводности ( $\chi$ ) в интервале температур  $80 - 300^\circ\text{K}$  изображена на рис. 1. Измеряемый образец 1 помещен в вакуумную камеру 2 (давление  $\approx 10^{-5}$  мм рт. ст.), расположенную в сосуде дьюара над поверхностью жидкого азота. Верхний торец образца находится в тепловом и электрическом контакте с ка-

мерой, к нижнему торцу при помощи тонкого кварцевого стержня прижат электрод 3, в котором помещен плоский нагреватель.

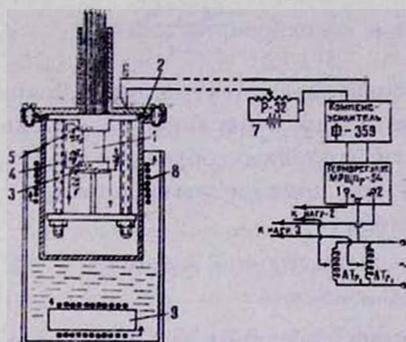


Рис. 1. Схема установки для измерения  $\alpha$ ,  $\sigma$  и  $\eta$  в интервале температур  $80 \div 300^\circ\text{K}$ .

Температура торцов образца измеряется медь-константановыми термопарами 4 и 5. Для того чтобы обеспечить надежный низкоомный контакт образца при низких температурах, к торцам образца припаиваются легкоплавким припоем  $\text{In}_{33}\text{Bi}_{67}$  медные „пяточки“ толщиной 0,5 мм. Контакт „пяточков“ с камерой и электродом осуществляется сплавом  $\text{In}\cdot\text{Ga}$  эвтектического состава. При этом суммарное переходное сопротивление не превышает 1–3% от сопротивления образца.

Термостатирование камеры 2 производится следующим образом: ЭДС термопары 6, измеряющей температуру камеры, компенсируется делителем 7. Напряжение, возникающее при отклонении температуры от заданной величины, усиливается фотоэлектрическим усилителем типа Ф-359 и подается на регулирующий милливольтметр МРЦПр-54, при помощи которого, в зависимости от необходимости повысить или понизить температуру, включается нагреватель 8, намотанный на камеру, либо нагреватель 9, усиливающий испарение жидкого азота. Точность поддержания температуры в камере составляет  $\pm 0,1^\circ$ .

Электропроводность определяется по падению напряжения  $V$ , на образце при протекании постоянного тока  $I$ :

$$\sigma = Il/V_p S,$$

где  $S$  — площадь сечения образца,  $l$  — длина, на которой измеряется падение напряжения.

Влияние эффекта Пельтье, возникающего при протекании постоянного тока, исключалось измерениями при двух направлениях тока.

Коэффициент термо-э.д.с. определялся путем измерения термо-э.д.с.  $V_x$  образца при известном перепаде температуры  $\Delta T$  на нем:

$$\alpha = \frac{V_x}{\Delta T} + \alpha',$$

де  $\alpha'$  — коэффициент термо-э.д.с. измерительных проводов.

Для определения теплопроводности измерялся перепад температуры  $\Delta T$  на образце при определенной мощности  $Q$  нагревателя в электроде:

$$\alpha = \frac{Q - Q'}{\Delta T},$$

где  $Q'$  — тепло, рассеиваемое электродом и боковой поверхностью образца в окружающую среду. Поправка  $Q'$ , определена путем измерения теплопроводности эталонных образцов  $Bi_2Te_3$ . Измерения  $V_p$ ,  $V_n$  и  $\Delta T$  производились при помощи потенциометра Р 2/1. Относительная погрешность определения

$$\sigma \text{ и } \alpha - 2-3\%, \quad \alpha - 4-6\%.$$

### § 3. Учет влияния собственной проводимости на параметр

$\mu_{0,p} (m_p^*/m_0)^{3/2}$  и  $\chi_p$  твердых растворов  $P-Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$   
и  $P-Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_{2,4}Se_{0,6}$  при  $T = 300^\circ K$

В работе [12] мы наблюдаем „кажущийся“ рост  $\chi_p$  и уменьшение  $\mu_{0,p} (m_p^*/m_0)^{3/2}$   $P-Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$  при значениях термо-э.д.с.  $\alpha > 150$  мкв/град из-за того, что не учитывалось влияние носителей второго типа (электронов). Ниже приведен учет этого влияния.

Наиболее общие выражения для термоэлектрических параметров, когда в проводимости участвует несколько типов электронов и дырок, даны в работе [14]. В случае смешанной проводимости, в которой участвует один тип электронов и один тип дырок, величины  $\alpha$ ,  $\sigma$  и  $\chi$  определяются соотношениями

$$\begin{aligned} \alpha &= (\alpha_n \sigma_n + \alpha_p \sigma_p) / \sigma, \\ \sigma &= \sigma_n + \sigma_p, \\ \chi &= \chi_p + \chi_{э. n} + \chi_{э. p} + \chi_0, \end{aligned} \quad (1)$$

где  $\alpha_{n,p}$ ,  $\sigma_{n,p}$ ,  $\chi_{э. n,p}$  — даются с помощью соответствующих выражений для примесной проводимости [5],

$$\chi_0 = \left( \frac{k_0}{n} \right)^2 T \frac{\sigma_n \sigma_p}{\sigma_n + \sigma_p} (\zeta_0 + r_p + r_n + 5)^2, \quad (2)$$

$\zeta_0$  — приведенная ширина запрещенной зоны,

$r_{n,p}$  — показатель степени энергетической зависимости времени релаксации носителей заряда  $\tau_{n,p} = \tau_{0,n,p} \varepsilon_{n,p}^{r_{n,p}}$ ,

$\varepsilon_{n,p}$  — энергия носителей.

Как установлено в ряде работ [6, 13], в  $Bi_2Te_3$  и его твердых растворах при комнатной температуре преобладает акустический механизм рассеяния носителей заряда ( $r_n = r_p = -0,5$ ).

Таким образом, как можно заключить из (1) и (2), при расчете влияния собственной проводимости необходимо знать ширину запрещенной зоны и параметр

$$\gamma = \mu_{0, n} (m_n^*/m_0)^{3/2} / \mu_{0, p} (m_p^*/m_0)^{3/2}.$$

Литературные данные о ширине запрещенной зоны ( $E_g$ )  $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$  сильно различаются между собой [15, 16, 17].

Для уточнения  $E_g$   $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$  был применен метод Б. Я. Мойжеса и сотр. [18], использующий температурные зависимости  $\alpha$ ,  $\sigma$  и  $\chi$  образцов  $p$ - и  $n$ -типа. При  $300^\circ K$  для ширины запрещенной зоны  $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$  получено [19]  $E_g = 0,13$  эв. Эта величина и принята в дальнейшем расчете. Близкая величина  $E_g = 0,12$  эв получена методом, предложенным [20], в котором используются максимальные значения коэффициента термо-э.д.с. на экспериментальной кривой  $\sigma(\alpha)$ , построенной при  $T = 300^\circ K$  для образцов  $p$ - и  $n$ -типа (рис. 2).

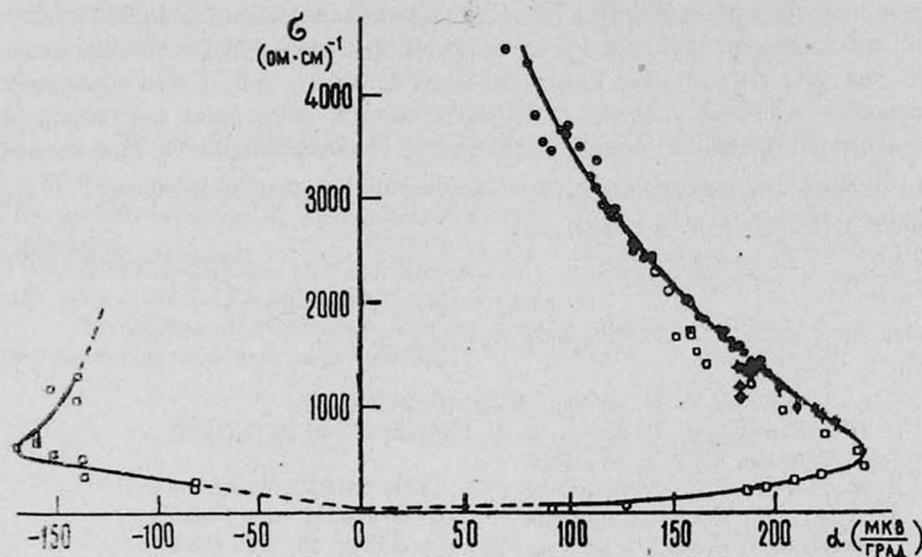


Рис. 2. Зависимость  $\sigma(\alpha)$  для  $p$ - и  $n$ - $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$ .

Величина  $\gamma$ , определенная по этой же кривой, составляет 0,5 для  $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$ . Параметры  $\mu_{0, p} (m_p^*/m_0)^{3/2}$  и  $\chi_p$   $p$ - $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$ , найденные из выражений (1) и (2) для принятых значений  $E_g$  и  $\gamma$ , показаны на рис. 3. На этих же рисунках для сравнения приведены данные без учета влияния собственной проводимости. Как видно из рис. 3, учет влияния собственной проводимости снижает аномалии в концентрационной зависимости  $\mu_{0, p} (m_p^*/m_0)^{3/2}$  и  $\chi_p$   $p$ - $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$ .

В работе [12] было также установлено, что введение селена в твердый раствор  $p$ - $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$  ослабляет влияние собственной проводимости. Это можно объяснить либо расширением запрещенной зоны, либо уменьшением параметров  $\gamma$  и  $\mu_{0, p} (m_p^*/m_0)^{3/2}$ . Расчет ширины запрещенной зоны  $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_{2,1}Se_{0,6}$ , выполненный по методу Б. Я. Мойжеса и сотр. [18], показал, однако, что величина  $E_g$  этого твердого раствора не превосходит значения для  $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$  [21]. В то же вре-

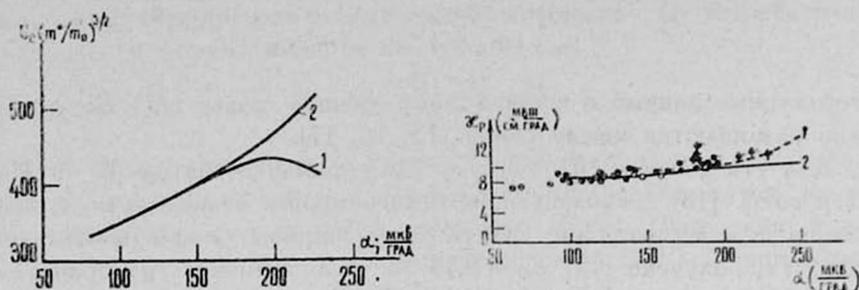


Рис. 3. Зависимость  $\mu_{0,p} (m_p^*/m_0)^{3/2}$  и  $\alpha_p$   $p$ - $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$  от  $\alpha$ . а)  $\mu_{0,p} (m_p^*/m_0)^{3/2}$  от  $\alpha$ , 1 — без учета собственной проводимости. 2 — с учетом собственной проводимости. б)  $\alpha_p$  от  $\alpha$ , 1 — без учета собственной проводимости. 2 — с учетом собственной проводимости.

м параметр  $\gamma$  для  $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_{2,4}Se_{0,6}$ , определенный из экспериментальной зависимости  $\tau(\alpha)$  для этого твердого раствора, существенно меньше, чем для  $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$  (для  $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_{2,4}Se_{0,6}$   $\gamma = 0,3$ ), что объясняет снижение действия собственной проводимости в твердых растворах с селеном. Уменьшение биполярной части теплопроводности при введении селена связано также с уменьшением параметра  $\mu_{0,p} (m_p^*/m_0)^{3/2}$  [12].

ИРФЭ АН АрмССР, г. Аштарак,  
ИПАЧ СССР, г. Ленинград

Поступила 28.XII.1970

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Н. Гордяков, С. С. Синани, ЖТФ, 26, 2493 (1956).
2. Г. Н. Гордякова, Г. В. Кокош, С. С. Синани, ЖТФ, 23, 3 (1959).
3. Г. И. Шмелев, ФТТ, 1, 63 (1959).
4. А. Ф. Иоффе, С. В. Айрапетяну и др., ДАН СССР, 106, 981 (1966)
5. А. Ф. Иоффе, Полупроводниковые термоэлементы, М.—Л., 1960.
6. L. Testardi, J. Bierly, F. Donahoe, J. Phys. Chem., 23, 1209 (1962).
7. C. Champness, P. Chiang, P. Parekeh, Can. J. Phys., 43, 653 (1965)
8. Г. И. Шмелев, Кандидатская диссертация, Л., 1949.
9. K. Smiroux, L. Stourac, Zs. Naturforsch, 14a, 848 (1959).
10. Г. Гольдсмит, Применение термоэлектричества, М., 1963.
11. P. Bergvall and P. Beckman, Solid State Electronics, 6, 133 (1963).
12. Б. М. Гольцман, В. Ш. Саркисян, Изв. АН АрмССР, Физика, IV, 33 (1969).
13. Г. Гольдсмит, Сб. Материалы, используемые в полупроводниковых приборах, 1968.
14. R. Simon J. Appl. Phys., 33, 1830 (1962).
15. R. Sher. L. Testardi J. Phys., Chem. Sol., 23, 1219 (1962).
16. Б. М. Гольцман, И. А. Смирнов, Сборн. Материалы, используемые в полупроводниковых приборах, 1968.
17. Mac. J. Smith. et al., J. Appl., Phys. 33, 2186 (1962).
18. В. А. Кутасов, Б. Я. Мойжес, И. А. Смирнов, ФТТ, 7, 1065 (1965).
19. В. В. Тихонов, В. Я. Хуснутдинова, В. Ш. Саркисян, ФТТ, 11, 3678 (1968).
20. С. В. Айрапетяну, Е. А. Ефимова, ЖТФ, 28, 1768 (1958).
21. В. В. Тихонов, В. Ш. Саркисян и др., ФТТ, 12, 1576 (1970).

ՍԵՓԱԿԱՆ ՀԱՂՈՐԴԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ԱԶԳԵՅՈՒԹՅՈՒՆԸ  
 $p\text{-Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  ( $x = 0-0,6$ ) ՊԻՆԴԻ ԼՈՒՄՈՒՅԹՆԵՐԻ  
 ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՎՐԱ

Վ. Շ. ՍԱՐԿԻՍՅԱՆ, Բ. Մ. ԳՈՒՑՄԱՆ, Ա. Ն. ԳՈՐԲԱԶՅՈՒՎԱ

Գիտարկված է սենյակային շերտաստիճանում սեփական հաղորդականության ազդեցությունը  $p\text{-Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}(\text{TeSe})_3$  պինդ լուծույթների շերտաէլեկտրական էֆեկտիվությունը որոշող պարամետրերի վրա:

Ցույց է արված, որ  $p\text{-Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ -ում շերտաէլեկտրոշարժ ուժի գործակցի  $\alpha < 150$  վոլտ/աստ. արժեքների դեպքում այդ ազդեցությունը դադար է:

Պարզարանված են նաև  $p\text{-Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$  հատկությունների վրա սեփական հաղորդականության մուլի ազդեցության պատճառները:

ON THE INFLUENCE OF INTERNAL CONDUCTIVITY ON THE  
 PROPERTIES OF SOLID SOLUTIONS  $p\text{-Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$   
 ( $x = 0-0,6$ )

V. SH. SARKISSIAN, B. M. GOLDSMAN, A. N. GORBACHOVA

The influence of internal conductivity on the parameters defining the merit of thermoelectrical power of the solid solutions  $p\text{-Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}(\text{TeSe})_3$  at  $T = 300^\circ\text{K}$  has been considered.

It has been shown, that this influence is essential in  $p\text{-Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  solution at the value of Seebeck coefficient  $\alpha \geq 150 \mu\text{v/degree}$ .

The reasons of weak influence of the internal conductivity on the properties of  $p\text{-Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$  have been found out.