

Санкт-Петербургский политехнический университет
Петра Великого
Институт металлургии, машиностроения и транспорта

На правах рукописи

Антон Евгеньевич Демченко

**Исследование электрофизических свойств термоэлектрических
материалов на основе халькогенидов элементов IV и V группы**

Направление подготовки 22.06.01 Технология материалов

Код и наименование

Направленность

22.06.01_05 Порошковая металлургия и композиционные материалы

Код и наименование

НАУЧНЫЙ ДОКЛАД

об основных результатах научно-квалификационной работы (диссертации)

Автор работы: Демченко А.Е.

Научный руководитель:
профессор, доктор физ. мат. наук,
Немов С.А.

Санкт Петербург – 2019

Научно-квалификационная работа выполнена в ВШ/на кафедре Института металлургии, машиностроения и транспорта федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

Директор ВШ:

Научный руководитель: Немов С.А профессор, доктор физ. мат. наук,

Рецензент:

Актуальность темы исследования

В современном мире, основные используемые материалы в термоэлектрических преобразователях, способные работать около комнатной температуры, это основанные на теллуриде сурьмы и висмута сплавы. Однако, сравнительно невысокий КПД (около 8%) не позволяет использовать термоэлектрические генераторы и холодильники в широкой сфере. Поэтому поиск материалов с новыми свойствами, позволяющим им иметь термоэлектрическую эффективность выше современной, является важной задачей. Синтез и изучение свойств термоэлектрических материалов на основе халькогенидов элементов IV и V группы, является одним из перспективных направлений для исследования.

Механизмы рассеяния, зонная структура и свойства электронного газа являются факторами, в первую очередь определяющими термоэлектрические свойства материалов. Также, понимание механизмов рассеяния и параметров энергетического спектра позволит оценить возможность эффективного применения подобных материалов в термоэлектричестве, путем расчёта электрофизических свойств в диапазоне используемых температур. Одним из известных способов влияния на электрофизические свойства термоэлектрических материалов является введение добавок в исходные соединения.

Вышеизложенный материал позволяет сделать вывод, что исследование электрофизических свойств материалов при помощи измерения температурных зависимостей кинетических коэффициентов и их анизотропии для оценки влияния различных добавок, определении механизмов рассеяния носителей тока, параметров энергетического спектра являются актуальной задачей.

Цель и задачи исследования

В термоэлектрических генераторах и холодильниках, используемых в настоящее время, коэффициент полезного действия недостаточно высок. Поэтому стоит задача повышения КПД. Для решения этой задачи необходимо совершенствовать технологию и оптимизировать состав используемых соединений. Для этого необходимо изучение электрофизических характеристик и проведение сравнительных исследований свойств образцов полученных методом порошковой металлургии и монокристаллов, а также детально исследовать зонную структуру и механизмы рассеяния электронов.

Научная новизна

В образцах p - Bi_2Te_3 , полученных при помощи метода Чохральского, измерены температурные зависимости коэффициентов Холла, термоэдс электропроводности и поперечного эффекта Нернста–Эттингсгаузена в пределах температур 77–450 К, а также спектр пропускания в диапазоне 400–5250 см^{-1} около комнатной температуры. Объяснено, что для описания температурных зависимостей параметра рассеяния, а также отношения термоэдс к температуре стоит учесть непростое строение валентной зоны и влияние тяжелых дырок на явления переноса. Полученные оценки зонных параметров в описании при помощи двухзонной модели позволяют получить значения эффективной массы дырок порядка массы свободного электрона и энергетического зазора между неэквивалентными экстремумами порядка нескольких сотых эВ. На спектре поглощения, полученном из пропускания, в диапазоне частот $\nu \geq 1000 \text{ см}^{-1}$ наблюдается резкий подъем поглощения, обусловленный непрямыми межзонными переходами с запрещенной зоной $E_g \approx 0.14 \text{ эВ}$. Спектр поглощения, рассчитанный из данных по отражению с помощью соотношений Крамерса–Кронига, находится в согласии с измеренным.

На монокристалле твёрдого раствора $p\text{-Sb}_2\text{Te}_{2.9}\text{Se}_{0.1}$, выращенном методом Чохральского, исследована температурная зависимость коэффициента Холла в диапазоне температур 77–450 К. Полученные по коэффициенту Холла монокристалла $\text{Sb}_2\text{Te}_{2.9}\text{Se}_{0.1}$ в совокупности с данными по эффектам Зеебека, Нернста–Эттингсгаузена и электропроводности проанализированы с учётом межзонного рассеяния. Из анализа температурных зависимостей четырёх кинетических коэффициентов следует, что при $T = 200$ К экспериментальные данные качественно и количественно описываются в рамках однозонной модели. При более высоких температурах необходимо учитывать сложное строение валентной зоны и участие в явлениях переноса дополнительных носителей второго сорта (тяжёлых дырок). Показано, что расчёты в двухзонной модели температурных зависимостей коэффициентов Зеебека и Холла согласуются с экспериментальными данными при учёте межзонного рассеяния с использованием следующих параметров: эффективные массы плотности состояний лёгких дырок $m^*d1 \approx 0.5m_0$ (m_0 — масса свободного электрона) и тяжёлых дырок $m^*d2 \approx 1.4m_0$, энергетический зазор между основным и дополнительным экстремумами валентной зоны $1E_v \approx 0.14$ eV, слабо зависящий от температуры.

Практическая значимость

Исследования, проведенные на образцах с свойствами, близкими к используемым в промышленности и поэтому могут быть использованы для оценки предельных технических параметров порошковых материалов.

Теоретическая значимость

Впервые установлены оценены получены механизмы рассеяния зонные параметры и сделаны оценки вкладов различных механизмов в рассеяние носителей тока.

Апробация

Основные научные результаты докладывались на конференции «Современные металлические материалы и технологии (СММТ'15)» - 2015 Санкт-Петербург. Так же полученные результаты опубликованы в библиографических и реферативных базах данных РИНЦ и Scopus. (статьи: С.А. Немов, Ю.В. Улашкевич, А.А. Рулимов, А.Е. Демченко, А.А. Аллаххак, И.В. Свешников, М. Джафаров О зонной структуре Bi_2Te_3 // Физика и техника полупроводников. - 2019. - том 53 вып. 5; С.А. Немов, Н.М. Благих, А.А. Аллаххак, Л.Д. Иванова, М.Б. Джафаров, А.Е. Демченко Энергетический спектр дырок твёрдого раствора $\text{Sb}_2\text{Te}_{2.9}\text{Se}_{0.1}$ по данным явлений переноса // Физика твердого тела. - 2016. - том 58, вып. 11)

Результаты и их обсуждение

Полученные, в результате проведенного эксперимента данные по термоэдс позволили нам сделать выбор между двухзонной и однозонной моделями энергетического спектра валентной зоны Bi_2Te_3 . В общем, для вырожденных образцов проводимости р-типа коэффициент термоэдс можно описать выражением:

$$\alpha = \frac{k_0}{e} \frac{\pi^2}{3} \frac{k_0 T}{\mu} (r + 1), \quad (1)$$

где T — абсолютная температура; r — параметр рассеяния — показывающий степень в энергетической зависимости времени релаксации $\tau(\epsilon) \propto \epsilon^{r-1/2}$; e — модуль заряда электрона; k_0 — постоянная Больцмана; μ — химический потенциал, связанный с концентрацией носителей тока p (дырок в образцах р-типа) соотношением:

$$\mu = \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{2/3} \frac{h^2}{2m^*} p^{2/3}, \quad (2)$$

в котором m^* — эффективная масса, h — постоянная Планка. Химический потенциал в вырожденных полупроводниках, в промежутке температур 100–300 К, изменяется слабо, в соответствии с формулой:

$$\mu = \mu_0 \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_0 T}{\mu_0} \right)^2 \right], \quad (3)$$

в которой экстраполированное к 0К значение химического потенциала обозначается μ_0 .

Из (1) можно получить выражение

$$\frac{\alpha}{T} = \frac{k_0^2 \pi^2 (r + 1)}{e 3 \mu(T)}, \quad (4)$$

слабо зависящее от температуры. Данные по поперечному эффекту Нернста–Эттингсгаузена говорят о том, что в интервале температур 77–400 К доминирующим механизмом рассеяния носителей тока в Bi_2Te_3 является механизм рассеяния на длинноволновых акустических фононах. В этом механизме рассеяния параметр $r = 0$. При расчете параметра r в кристалле с холловской концентрацией дырок $p = 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ из комбинации четырех кинетических коэффициентов по формуле:

$$\frac{r - 0.5}{r + 1} = \frac{Q}{R\sigma\alpha}, \quad (5)$$

где σ — удельная электропроводность, получаются значения близкие к нулю в исследованном диапазоне температур (см. рис. 1), что является подтверждением доминирующего характера акустического механизма рассеяния.

Важно отметить, что полученный на рис. 1 рост параметра рассеяния при повышении температуры невозможно объяснить предполагая, что в явлениях переноса участвует один сорт носителей тока. Исходя из вышесказанного, можно сделать вывод о необходимости учета сложного строения валентной зоны и вклада как минимум второго сорта дырок в кинетические явления. Так же об этом свидетельствует полученный на рис. 2 значительный рост отношения α/T с температурой.

Эффективная масса плотности состояний тяжёлых дырок (m^*) оказалась примерно равной массе свободного электрона (m_0), т. е. $m^* \approx m_0$, а энергетический зазор между неэквивалентными экстремумами $1\text{eV} \approx 0.02 \text{ эВ}$

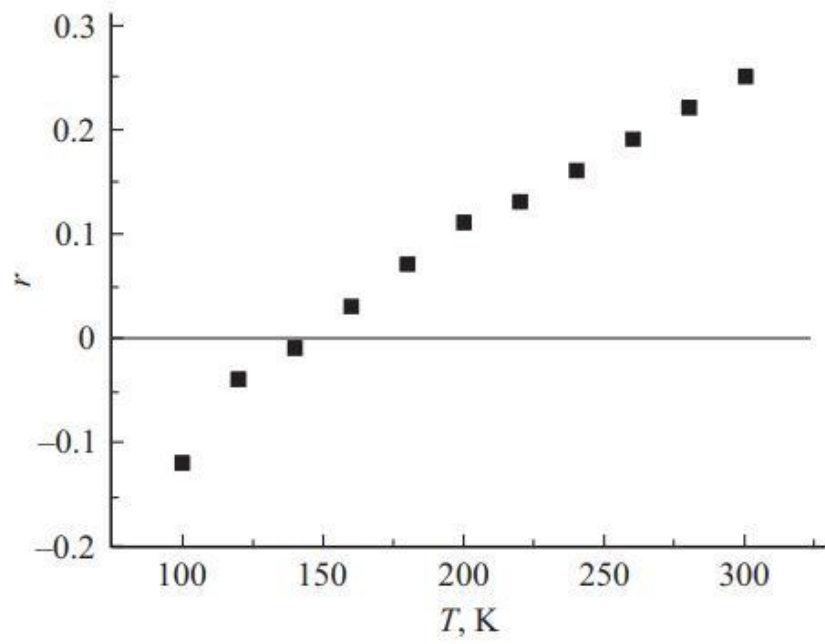


Рис. 1. Зависимость параметра рассеяния r от температуры в образце p - Vi_2Te_3 с концентрацией дырок $p \approx 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Величина p определялась из большей компоненты тензора Холла R_{321} при $T = 77 \text{ К}$.

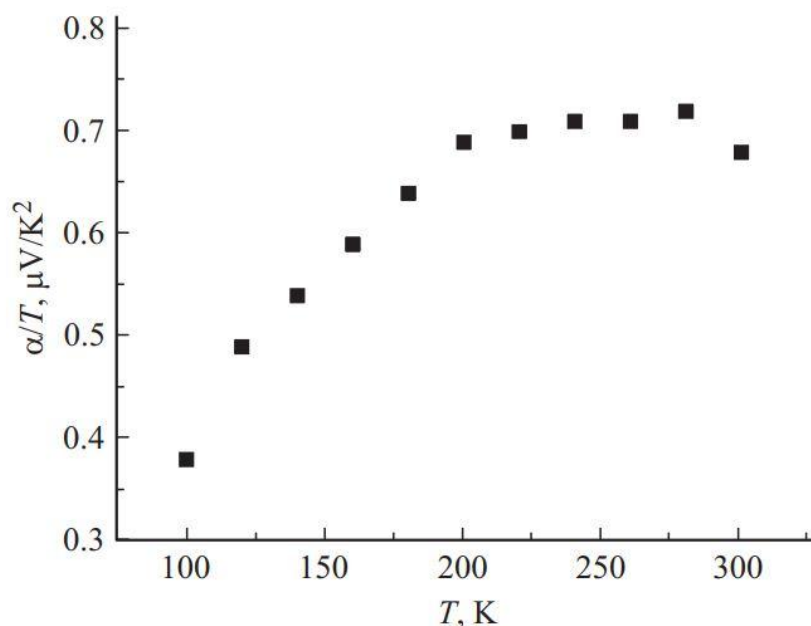


Рис.2 Температурная зависимость отношения коэффициента термоэдс к температуре (α/T) полученная в образце Bi_2Te_3 концентрация дырок в котором составляет $p \approx 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

Заключение

В проведенных исследованиях установлено сложное строение валентной зоны Bi_2Te_3 . Оценена эффективная масса тяжелых дырок $m^* \approx m_0$ и энергетический зазор между экстремумами легких и тяжелых дырок $\Delta E_v \approx 0.02$ эВ. Данные оценки были проведены в рамках двухзонной модели. Также, полученные ранее значения по поглощению говорят о том, что можно наблюдать как прямые межзонные переходы с запрещенной зоной около 0.21 эВ, так и непрямые с энергией 14 эВ, что также позволяет сделать выводы в пользу сложной структуры энергетических зон в Bi_2Te_3 .

В том числе, в кристаллах $\text{Sb}_2\text{Te}_{2.9}\text{Se}_{0.1}$ с холловской концентрацией дырок $p \approx 8.2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ был проведен анализ температурных зависимостей основных кинетических коэффициентов выявивший, что в явлениях переноса участвуют дырки двух сортов (легкие и тяжелые), а также валентная зона твердого раствора имеет сложное строение.

Список работ, опубликованных по теме научно-квалификационной работы

Публикации в изданиях, рецензируемых ВАК

1. *С.А. Немов, Ю.В. Улашкевич, А.А. Рулимов, А.Е. Демченко, А.А. Аллаххах, И.В. Свешников, М. Джафаров* О зонной структуре Bi_2Te_3 // Физика и техника полупроводников. - 2019. - том 53 вып. 5.
2. *С.А. Немов, Н.М. Благих, А.А. Аллаххах, Л.Д. Иванова, М.Б. Джафаров, А.Е. Демченко* Энергетический спектр дырок твёрдого раствора $\text{Sb}_2\text{Te}_{2.9}\text{Se}_{0.1}$ по данным явлений переноса // Физика твердого тела. - 2016. - том 58, вып. 11

Публикации в других изданиях

1. *С.А. Немов, М.К. Житинская, А. Аллаххах, А.Е. Демченко* Использование эффекта Нернста-Эттингсгаузена для изучения зонной структуры, механизмов рассеяния и неоднородностей узкозонных термоэлектриков. - сборник конференции «Современные металлические материалы и технологии (СММТ'15)» - 2015 Санкт-Петербург