

УДК 621.315.529.

М.Ю.Никулина (6 курс, каф. ПФОТТ), М.К.Житинская, к.ф.-м.н., доц.,
С.А.Немов, д.ф.-м.н., проф.

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОБРАЗЦОВ $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x\text{:Sn}$, ВЫРАЩЕННЫХ МЕТОДОМ НАПРАВЛЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Известно, что введение примеси Sn в монокристаллы $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$, улучшает их пространственную однородность. Ввиду такого влияния олова на энергетический спектр $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$, представляет интерес исследование влияния примеси Sn на термоэлектрические свойства твердых растворов, применяющихся для изготовления термоэлектрических модулей, а именно, поликристаллов $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$.

В настоящей работе представлены результаты экспериментального изучения кинетических коэффициентов (Нернста-Эттингсгаузена, Холла, Зеебека, электропроводности) и электрической однородности поликристаллов $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x\text{:Sn}$, выращенных методом направленной кристаллизации.

На основе измеренных кинетических коэффициентов в работе проведен расчет E_g и τ , оценена $\alpha_{\text{эл}}$ и параметр эффективности Z .

Поиск высокоэффективных термоэлектриков был и остается актуальной задачей современной физики. Среди многих применяющихся термоэлектрических материалов одним из самых популярных является теллурид висмута и твердые растворы на его основе. Резонансные состояния Sn, как показано в [1-5], в значительной мере видоизменяют электрофизические свойства кристаллов Bi_2Te_3 . В частности, наличие подобных состояний повышает электрическую однородность кристаллов. Однако, большая часть имеющихся на данный момент данных относится к монокристаллам теллурида висмута, выращенных методом Чохральского, который хотя и позволяет получить почти совершенные монокристаллы, не пригоден для широкого промышленного применения. Поэтому данная работа посвящена изучению влияния примеси олова на термоэлектрические свойства поликристаллического теллурида висмута, выращенного методом направленной кристаллизации. На поликристаллических образцах $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ с оловом и без него были измерены четыре основных кинетических коэффициента, что позволило, с привлечением некоторых дополнительных данных, оценить величину коэффициента термоэлектрической эффективности Z для образца с оловом и без него.

На образцах $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ с оловом и без него были измерены коэффициенты: электропроводности и Зеебека при температуре $T=300$ К. Степень однородности кристаллов оценивалась по распределению термо-э.д.с. по поверхности образца с помощью термозонда. На нескольких образцах были измерены температурные зависимости коэффициентов электропроводности, Зеебека, Холла и Нернста-Эттингсгаузена. Результаты измерений электропроводности и коэффициента Зеебека при $T=300$ К приведены на рис. 1. Видно, что увеличение содержания олова приводит к снижению электропроводности при одинаковом значении коэффициента Зеебека. На образцах, выращенных методом Чохральского, тоже наблюдалось снижение электропроводности при введении атомов Sn, тем не менее их термоэлектрическая эффективность (ТЭ) повышалась. Рис. 2 иллюстрирует увеличение степени однородности кристаллов при легировании атомами олова.

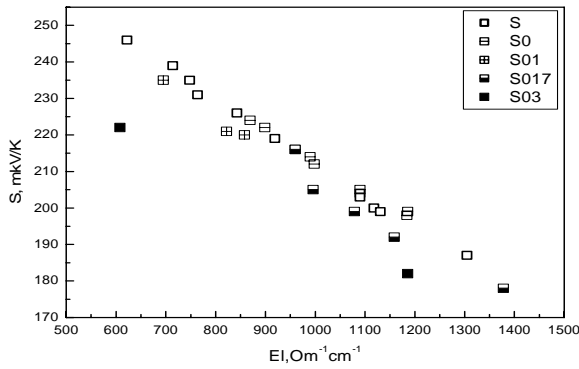


Рис. 1. Зависимость коэффициента Зеебека от электропроводности для направленно-кристаллизованных образцов с различным содержанием олова.

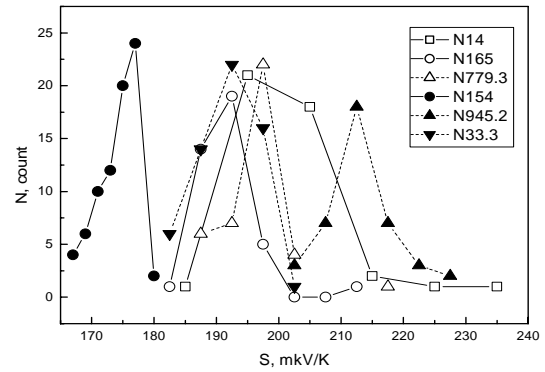


Рис. 2. График, характеризующий разброс значений коэффициента Зеебека, измеренного на поверхности образцов. N, count – число измерений.

Для того, чтобы рассчитать параметр эффективности $Z = \alpha^2 \sigma / \kappa$, были использованы экспериментальные значения α и σ , а теплопроводность рассчитывалась из данных о теплопроводности кристаллической решетки, теплоемкости и сечении рассеяния, а также из закона Видемана-Франца и формулы Иоффе $\alpha_0 / \alpha_{\text{прим.}} = 1 + N/N_0 * \Phi * l_0/a$, где N – концентрация примесей; N_0 – число атомов вещества в 1 cm^3 ; a – расстояние между соседними атомами; l_0 – средняя длина свободного пробега фонона в кристалле без примесей; Φ – сечение рассеяния фонона на примеси; $\alpha_{\text{прим}}$ и α_0 – решеточная теплопроводность кристалла с примесью и без нее, соответственно.

При комнатной температуре решеточная теплопроводность $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ [6] $\alpha_p = 11 * 10^{-2} \text{ вт см}^{-1} \text{ K}^{-1}$, по сравнению с расчетной $\alpha_p = 9,9 * 10^{-2} \text{ вт см}^{-1} \text{ K}^{-1}$, что позволяет сделать предположение, что ошибка в данном случае не слишком велика. Однако несмотря на это мы в дальнейшем будем пользоваться экспериментальной α_p для $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$. Из формулы для $\alpha_{\text{прим.}}$ мы получим значение $\alpha_p = 9,34 * 10^{-2} \text{ вт см}^{-1} \text{ K}^{-1}$ для образца, легированного оловом ($\text{Bi}_{1.998}\text{Sn}_{0.002}\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$). Вычисляя $\alpha_{\text{эл.}} = LT\sigma$ и учитывая, что $L = (k/e)^2(r+2)$, где r – эффективный параметр рассеяния, получим:

- (1) для $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ $\alpha = 18,93 \text{ вт см}^{-1} \text{ K}^{-1}$;
- (2) для $\text{Bi}_{1.998}\text{Sn}_{0.002}\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ $\alpha = 12,38 \text{ вт см}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Вычисляя по полученным данным и данным о теплопроводности и электропроводности коэффициент эффективности получаем:

- (1) для $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ $Z = 2,9$ [6];
- (2) для $\text{Bi}_{1.998}\text{Sn}_{0.002}\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ $Z = 3,1$.

Из указанного выше видно, что введение примеси Sn в $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ повышает его термоэлектрическую эффективность, т.к. несмотря на то, что электропроводность $\text{Bi}_{1.998}\text{Sn}_{0.002}\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ падает с введением примеси, теплопроводность также падает и общий эффект оказывается положительным.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Kulbachinskii V.A., Brandt N.B., Cheremnykh P.A., Azou S.A., Horak J., Lostak P., Phys.Stat.Sol. (b) 150, 237 (1988).
2. Алексеева Г.Т., Константинов П.П., Кутасов В.А., Лукьянова Л.Н., Равич Ю.И., ФТТ, 38, 2998, (1996).
3. Житинская М.К., Немов С.А., Свечникова Т.Е., ФТТ, 40, 1428, (1998).
4. Гасенкова И.В., Житинская М.К., Немов С.А., Свечникова Т.Е., ФТТ, 41, 1969, (1999).

5. Zhitinskaya M. K., Nemov S. A., Svechnikova T. E., Reinshaus P., Muller E., Semiconductors, 34, (2000),1363.8. П.И. Барановский, В.П. Клочков, И.В. Потыкевич, "Полупроводниковая электроника", Наукова думка, Киев, 1975 г.
6. А.В. Кутасов, Л.Н. Лукьянова, П.П. Константинов, ФТТ, 42, 1985 (2000).