

Б. ГОЛЬЦМАН, М. КОМИССАРЧИК, Л. ЛУКЪЯНОВА, А. ПААТ

**ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ НЕОДНОРОДНОСТЕЙ
НА ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ТВЕРДОГО РАСТВОРА 80 мол. % Bi_2Te_3 + 20 мол. % Bi_2Se_3**

1. Твердые растворы $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ являются наиболее эффективными термоэлектрическими материалами в области температур $-100+350^\circ\text{C}$ [1, 2]. Для приготовления из этих материалов ветвей термоэлементов применяются методы направленной кристаллизации из расплава (зонная плавка, метод Бриджмена). Величина термоэлектрической эффективности $z = \frac{\alpha^2 \sigma}{\kappa}$ (α — коэффициент термоэдс, σ — электропроводность, κ — теплопроводность) твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ зависит от условий кристаллизации. Например, величина $\alpha^2 \sigma$ твердого раствора 80 мол. % Bi_2Te_3 + 20 мол. % Bi_2Se_3 n -типа, полученного зонным выравниванием и легированного CdCl_2 , уменьшается на 20—25% при увеличении скорости роста v от $2,5 \cdot 10^{-4}$ до $8,3 \cdot 10^{-3}$ см/сек, а κ при этом увеличивается на 3—5%, что вызывает сильное снижение z .

Одной из причин такого влияния скорости роста может быть неравномерное распределение селенида висмута и легирующей примеси, приводящее к образованию областей с разными значениями концентрации электронов n , подвижности μ , эффективной массы m^* и параметра рассеяния r . В твердых растворах $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$, полученных направленной кристаллизацией, наблюдаются микронеоднородности в виде плоских слоев толщиной 20—100 мк («слоистая» неоднородность). Слои вытянуты в направлении роста. Такая структура образуется следующим путем.

Если величина $\frac{G}{v}$ (G — градиент температуры в расплаве у фронта кристаллизации) меньше критической, то фронт кристаллизации становится неустойчивым. Из-за концентрационного переохлаждения [3, 4] на фронте появляются пластинчатые выступы, проникающие в расплав. Выступы обогащены селенидом висмута, легирующая примесь скапливается в промежутках между ними.

В твердом растворе 80 мол. % Bi_2Te_3 + 20 мол. % Bi_2Se_3 концентрационное переохлаждение возникает при значениях $G \approx 200$ град/см и $v > 3 \cdot 10^{-4}$ см/сек. Уменьшение величины z с ростом v может быть также связано с нарушением направленной структуры, при которой плоскости спайности зерен ориентированы параллельно оси слитка [5]. При такой структуре z имеет наибольшее значение, так как электропроводность в направлении плоскости спайности в твердых растворах $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ мак-

симальна. Однако z снижается при ухудшении направленности структуры в меньшей степени, чем σ из-за уменьшения теплопроводности.

Возможной причиной уменьшения z при увеличении скорости роста является образование дефектов, рассеивающих носителей тока [6]. В настоящей работе оценивается влияние «слоистой» неоднородности на термоэлектрические свойства твердого раствора 80 мол. % Bi_2Te_3 + 20 мол. % Bi_2Se_3 n -типа.

2. Рассмотрим модель материала со «слоистой» неоднородностью, состоящую из чередующихся слоев двух типов равной толщины* с разными C и n (C — концентрация Bi_2Se_3) (рис. 1а). Параметры слоев обозначим индексами 1 и 2. Если градиент температуры направлен вдоль слоев и $\alpha_1 \neq \alpha_2$, в материале возникнут вихревые токи, влияющие на эффективные значения α_z и κ_z неоднородного материала. При параметрах, не зависящих от температуры слоев, для вычисления α_z и κ_z можно использовать эквивалентную схему «слоистого» материала (рис. 1б) и метод расчета, приведенные в работе [7].

В результате получим**

$$\alpha_z = \frac{\alpha_1 \sigma_1 + \alpha_2 \sigma_2}{\sigma_1 + \sigma_2} \quad (1)$$

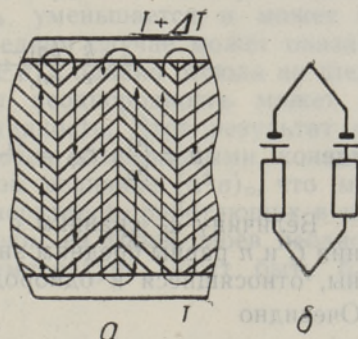


Рис. 1. Вихревые токи в слоистом неоднородном материале: а — модель неоднородного материала; б — эквивалентная электрическая схема.

Вводя в (1) обозначения $\alpha_{cp} = \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{2}$ и $\Delta \alpha = \frac{\alpha_2 - \alpha_1}{2}$, запишем:

$$\alpha_z = \alpha_{cp} - \Delta \alpha \frac{\frac{\sigma_1}{\sigma_2} - 1}{\frac{\sigma_1}{\sigma_2} + 1} \quad (2)$$

Рассмотрим влияние на α_z физических величин, определяющих α и σ , в случае невырожденного полупроводника с одним типом носителей и с простой сферической изоэнергетической поверхностью***.

* Условие равной толщины слоев принято для упрощения формул, которые могут быть легко обобщены для случая разной толщины слоев.

** Формулу (1) можно обобщить для случая N -слоев с разными толщинами:

$$\alpha_z = \frac{\sum_{i=1}^N \alpha_i \sigma_i d_i}{\sum_{i=1}^N \sigma_i d_i},$$

где d_i — удельная толщина слоев ($\sum_{i=1}^N d_i = 1$). Для плавного перехода от характеристик одного слоя к характеристикам следующего слоя

$$\alpha_z = \int_0^d \alpha \sigma dx / \int_0^d \sigma dx.$$

*** В области частичного вырождения, свойственного термоэлектрическим материалам, применение классической статистики при оценке влияния неоднородностей на α не приводит к заметным ошибкам.

Подставив в (2) выражения

$$\alpha_i = \frac{k}{e} \left[r_i + 2 + \ln \frac{2(2\pi m_i^* kT)^{3/2}}{h^3 n_i} \right];$$

$$\sigma_i = e \mu_i n_i; \quad i = 1, 2 \quad (3)$$

(применяются обычные обозначения), получим

$$\alpha_{\text{э}} = \frac{k}{e} \left\{ r_{\text{ср}} + 2 + \ln \frac{2 [2\pi (m_1^* m_2^*)^{1/2} kT]^{3/2}}{h^3 (n_1 n_2)^{1/2}} \right\} -$$

$$- \frac{k}{e} \frac{bn_1 - n_2}{bn_1 + n_2} \left\{ -\Delta r + \ln \left[\left(\frac{m_2^*}{m_1^*} \right)^{3/4} \left(\frac{n_1}{n_2} \right)^{1/2} \right] \right\}, \quad (4)$$

где $b = \frac{\mu_1}{\mu_2}$; $r_{\text{ср}} = \frac{r_1 + r_2}{2}$; $\Delta r = \frac{r_1 - r_2}{2}$.

Величину $\alpha_{\text{э}}$ сравним с α однородного материала, в котором значения S и n равны средним значениям в неоднородном материале. Величины, относящиеся к однородному материалу, обозначим индексом (0). Очевидно

$$\alpha_0 = \frac{k}{e} \left[r_0 + 2 + \ln \frac{2(2\pi m_0^* kT)^{3/2}}{h^3 n_0} \right]. \quad (5)$$

Вообще говоря, $\alpha_0 \neq \alpha_{\text{ср}}$. Если пренебречь зависимостью r и m^* от состава твердого раствора, то $\alpha_0 < \alpha_{\text{ср}}$.

Из (4) и (5) получим изменение коэффициента термоэдс за счет вихревых токов:

$$\alpha_0 - \alpha_{\text{э}} = \frac{k}{e} \left\{ r_0 - r_{\text{ср}} + \ln \left[\left(\frac{m_0^{*2}}{m_1^* m_2^*} \right)^{3/4} \frac{(n_1 \cdot n_2)^{1/2}}{n_0} \right] \right\} +$$

$$+ \frac{k}{e} \frac{bn_1 - n_2}{bn_1 + n_2} \left\{ -\Delta r + \ln \left[\left(\frac{m_2^*}{m_1^*} \right)^{3/4} \left(\frac{n_1}{n_2} \right)^{1/2} \right] \right\}. \quad (6)$$

При исследовании неоднородности твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ определяются S и α слоев (см. ниже). Поэтому для расчета влияния неоднородности $\alpha_0 - \alpha_{\text{э}}$ следует выразить через $\Delta\alpha$, r , μ и m^* слоев и однородного материала.

Из (3), (6) и соотношения $n_0 = \frac{n_1 + n_2}{2}$ имеем:

$$\alpha_0 - \alpha_{\text{э}} = \frac{k}{e} \left\{ r_0 - r_{\text{ср}} - \ln \left[\left(\frac{m_1^* m_2^*}{m_0^{*2}} \right)^{3/4} \text{ch} \left(\frac{e}{k} \Delta\alpha + \Delta r + \frac{3}{4} \ln \frac{m_1^*}{m_2^*} \right) \right] \right\} +$$

$$+ \Delta\alpha \text{th} \left(\frac{e}{k} \Delta\alpha + \Delta r + \frac{3}{4} \ln \frac{m_1^*}{m_2^*} + \frac{1}{2} \ln b \right). \quad (7)$$

В дальнейшем будем считать $r_0 = r_1 = r_2 = 0$. Это допустимо для твер-

дых растворов $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ в интересующем нас интервале $0 \leq C \leq 30$ мол. % Bi_2Se_3 при температурах выше комнатной [8, 9]. Рассмотрим формулу (7), полагая также, что $m^* = \text{const}$. Как показано ниже, зависимость $m^*(C)$ мало влияет на величину $\alpha_o - \alpha_s$ твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$. Тогда (7) запишется в следующем виде:

$$\alpha_o - \alpha_s = \Delta\alpha \operatorname{th} \left(\frac{e}{k} \Delta\alpha + \frac{1}{2} \ln b \right) - \frac{k}{e} \ln \operatorname{ch} \left(\frac{e}{k} \Delta\alpha \right). \quad (8)$$

Если $\mu_1 = \mu_2$, то можно показать, что $\alpha_o - \alpha_s > 0$; если же в одном из слоев α больше, а μ меньше, чем в другом, то величина $\alpha_o - \alpha_s$ увеличивается по сравнению со случаем $\mu_1 = \mu_2$. Если α и μ в одном из слоев больше, чем в другом, то $\alpha_o - \alpha_s$ уменьшается и может быть даже отрицательной величиной. В последнем случае может оказаться, что при данной температуре $(\alpha^2 \sigma)_s > (\alpha^2 \sigma)_o$, однако отсюда не следует, что в рамках рассматриваемой модели неоднородность может дать выигрыш в термоэлектрической эффективности. Этот результат относится к случаю, когда n_o и C_o не являются оптимальными концентрациями, соответствующими максимальной величине $(\alpha^2 \sigma)_o$, что может иметь место в материалах для термогенераторов, работающих в широком диапазоне температур. Тогда в одном из типов слоев неоднородного материала n и C при данной температуре могут быть ближе к оптимальным значениям, чем n_o и C_o .

3. Вихревые токи вызывают выделение или поглощение тепла Пельтье на границах слоев. У горячего конца образца тепло Пельтье поглощается, а у холодного выделяется, в результате чего эффективная теплопроводность повышается. Для рассматриваемой модели увеличение теплопроводности из-за эффекта Пельтье выражается [7] следующим образом:

$$\Delta\kappa_{\pi} = \frac{2\Delta\alpha^2 T}{q_1 + q_2}, \quad (9)$$

где q — удельное сопротивление.

На эффективную теплопроводность влияет также тепло Джоуля, выделяемое вихревыми токами. Приблизительно половина этого тепла передается на холодный конец образца, что повышает теплопроводность на величину $\Delta\kappa_D$, равную

$$\Delta\kappa_D = \frac{\Delta\alpha^2 \Delta T}{q_1 + q_2}, \quad (10)$$

где ΔT — перепад температуры на образце.

Величину $\Delta\kappa_D$ следует учитывать только для термогенераторов. В холодильниках и тепловых насосах, а также при измерении теплопроводности величина $\Delta\kappa_D$ незначительна вследствие малого значения ΔT .

В неоднородных твердых растворах κ повышается на величину $\Delta\kappa_C$ из-за нелинейной зависимости теплопроводности решетки κ_p от C . По данным [10–12], зависимость $\kappa_p(C)$ имеет минимум при $C = 15 \div 25$ мол. % Bi_2Se_3 ; таким образом в рассматриваемом сплаве этот эффект может заметно повысить κ .

4. Распределение компонентов твердого раствора по поперечному сечению образцов определялось рентгеноспектральным микроанализом

на установке типа «Камека»*. Локальные значения α в слоях определялись с помощью автоматической микронзондовой установки. Для контроля однозондовым методом измерялось распределение σ в слоях.

Микронзондовые измерения α и σ , а также автордиографические исследования показали, что в слоях с повышенной концентрацией селенида висмута значения α выше, а значения σ ниже средних.

Данные о неоднородности образцов 80 мол.% Bi_2Te_3 + 20 мол.% Bi_2Se_3 , полученных зонной плавкой в условиях концентрационного переохлаждения ($G = 200$ град/см; $v = 8,3 \cdot 10^{-3}$ см/сек) или при его отсутствии ($G = 200$ град/см; $v = 2,5 \cdot 10^{-4}$ см/сек), приведены в табл. 1.

В табл. 1 приведены также экспериментальные значения α_0 и α_3 образцов и величины m_0^* , m_1^* , m_2^* и b , полученные по зависимостям $m^*(C)$ и $\mu(C)$ из [8, 9] и по измеренной неоднородности твердого раствора. Все данные получены при комнатной температуре.

В табл. 2 приведены значения $\alpha_0 - \alpha_3$, $\Delta\kappa_\pi$ и $\Delta\kappa_C$, рассчитанные по формулам (7), (9), на основании данных табл. 1. В табл. 2 даны также значения σ_1/σ_2 , вычисленные из соотношений

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \frac{\mu_1 n_1}{\mu_2 n_2};$$

$$\frac{n_1}{n_2} = \left(\frac{m_1^*}{m_2^*} \right)^{3/2} \exp \left(2 \frac{e}{k} \Delta\alpha \right).$$

Последняя формула вытекает из (3). Вычисленные значения σ_1/σ_2 согласуются с экспериментальными.

Кроме того, в табл. 2 приведены данные работы [5] об относительном уменьшении электропроводности из-за отклонения от направленной структуры при увеличении скорости роста $\frac{\sigma_{\text{II}} - \sigma_3}{\sigma_{\text{II}}}$ (σ_{II} — электропроводность в плоскости спайности, σ_3 — измеряемая вдоль оси образца эффективная электропроводность) и аналогичные данные об уменьшении теплопроводности. Указаны также расчетные значения относительного уменьшения $\alpha^2\sigma$:

$$\frac{\Delta(\alpha^2\sigma)}{\alpha^2\sigma} = 2 \frac{\alpha_0 - \alpha_3}{\alpha_0} + \frac{\sigma_{\text{II}} - \sigma_3}{\sigma_{\text{II}}}.$$

Из табл. 2 видно, что неоднородность практически не влияет на α и κ образцов, выращенных при отсутствии концентрационного переохлаждения. В дальнейшем такие образцы называем однородными. Коэффициент термоэдс образцов, полученных в условиях концентрационного переохлаждения (неоднородные образцы), понижается на 2—5% из-за «слоистой» неоднородности, причем неравномерное распределение n приводит к уменьшению α на 1—2,5%, неравномерное распределение μ вызывает дополнительное снижение на 1—2,5%, а неравномерное распределение m^* снижает α меньше, чем на 0,5%.

Теплопроводность неоднородных образцов повышается преимущественно из-за нелинейной зависимости $\kappa_p(C)$. Влияние вихревых токов незначительное. Повышение κ из-за неоднородности отчасти компенсируется уменьшением κ , связанным с разориентацией зерен. Однако все изменения κ лежат в пределах точности измерений. Разориента-

* Эти измерения выполнены А. И. Заславским и Т. Т. Дедегкаевым.

Таблица 1

Экспериментальные данные о неоднородностях в твердом растворе
80 мол.% Bi_2Te_3 + 20 мол.% Bi_2Se_3

v , см/сек	C_1 , мол.% Bi_2Se_3	C_2 , мол.% Bi_2Se_3	$\Delta\alpha$, мкв/град	$\frac{\sigma_1}{\sigma_2}$	α_n , мкв/град	κ_n , мвт/см·град	m_0^*	m_1^*	m_2^*	b
$2,5 \cdot 10^{-4}$	18—20	20—22	8	1,2	171	17	0,58(5) <i>m</i>	0,58(5) <i>m</i>	0,58(5) <i>m</i>	1
$8,3 \cdot 10^{-3}$	8—12	28—32	18—26	2—3	165	17	0,58(5) <i>m</i>	0,57 <i>m</i>	0,60 <i>m</i>	1,4—1,7

Таблица 2

Влияние неоднородностей на термоэлектрические параметры твердого раствора
80 мол.% Bi_2Te_3 + 20 мол.% Bi_2Se_3

v , см/сек	$\alpha_0 - \alpha_n$, мкв/град	$\Delta\kappa_n$, мвт/см·град	$\Delta\kappa_s$, мвт/см·град	$\frac{\sigma_1}{\sigma_2}$	$\frac{\sigma_{\parallel} - \sigma_n}{\sigma_{\parallel}}$, %	$\frac{\kappa_{\parallel} - \kappa_n}{\kappa_{\parallel}}$, %	$\frac{\Delta(\alpha^2\sigma)}{\alpha^2\sigma}$, %
$2,5 \cdot 10^{-4}$	<0,5	<0,05	0	<1,2	<5	<2	<6
$8,3 \cdot 10^{-3}$	4—8	0,1—0,2	0,7—1,0	2,0—2,9	8—10	3—4	13—20

ция зерен приводит к существенному уменьшению σ неоднородных образцов.

Уменьшение $\alpha^2\sigma$ при увеличении v от $2,5 \cdot 10^{-4}$ до $8,3 \cdot 10^{-3}$ см/сек, рассчитанное с учетом неоднородности и разориентации зерен, меньше экспериментально наблюдаемой величины. Это может быть связано с неточностью рассматриваемой модели или с понижением $\alpha^2\sigma$ из-за рассеяния электронов на дефектах структуры, возникающих при увеличении v .

5. Для исследования влияния неоднородности при температурах выше комнатных были измерены температурные зависимости $\alpha(T)$, $\sigma(T)$, $\kappa(T)$ и $z(T)$ однородных и неоднородных образцов состава 80 мол.% Bi_2Te_3 + 20 мол.% Bi_2Se_3 , а также образцов с составом твердого раствора и концентрацией электронов, соответствующими двум типам слоев в неоднородном образце (согласно данным табл. 1). Температурные зависимости, измеренные по методу Хармана [13] в интервале $20-320^\circ$, приведены на рис. 2.

На рис. 2 показаны также температурные зависимости $\alpha_p(T)$, $\sigma_p(T)$, $\kappa_p(T)$ и $z_p(T)$ неоднородного образца, рассчитанные по формулам (1), (9) и соотношениям $\kappa_p = \frac{\kappa_1 + \kappa_2}{2} + \Delta\kappa_n$, $\sigma_p = \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2}$ на основании температурных зависимостей параметров образцов, соответствующих материалу слоев. При вычислении σ_p не учитывалось влияние разориентации зерен, так как анизотропия электро- и теплопроводности твердых раст-

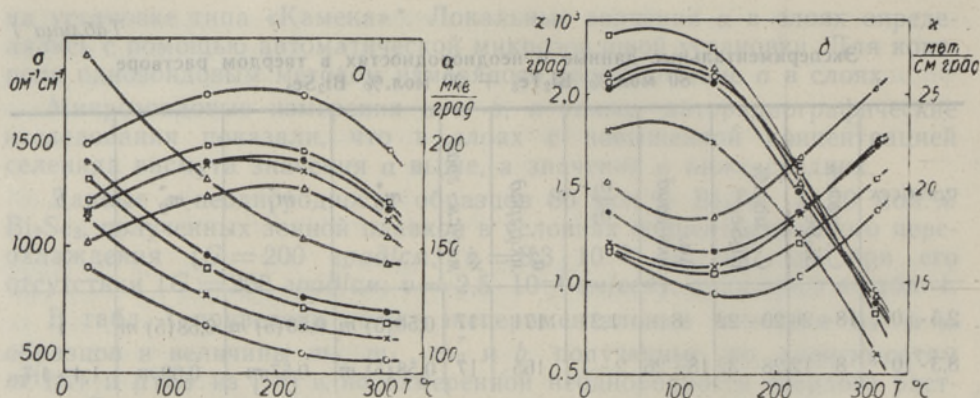


Рис. 2. Температурные зависимости термоэлектрических параметров:

□ — «однородный» твердый раствор 80 мол.% Bi_2Te_3 + 20 мол.% Bi_2Se_3 ; × — «неоднородный» твердый раствор 80 мол.% Bi_2Te_3 + 20 мол.% Bi_2Se_3 ; ○ — «однородный» твердый раствор 70 мол.% Bi_2Te_3 + 30 мол.% Bi_2Se_3 ; △ — «однородный» твердый раствор 90 мол.% Bi_2Te_3 + 10 мол.% Bi_2Se_3 ; ● — рассчитанные зависимости для «неоднородного» твердого раствора 80 мол.% Bi_2Te_3 + 20 мол.% Bi_2Se_3 .

всров при температурах выше комнатной не исследована. Экспериментальные зависимости $\alpha(T)$ и $\kappa(T)$ неоднородных образцов в пределах точности измерений совпадают с расчетными зависимостями.

Измеренная величина σ неоднородных образцов во всем интервале температур на 15—20% ниже расчетной. Это может быть связано с действием разориентации зерен и влиянием дефектов.

Из рис. 2 видно, что в случае неоднородности состава твердого раствора и концентрации носителей тока влияние собственной проводимости (снижение z из-за уменьшения α и роста κ) при температурах, более низких, чем в однородном твердом растворе, не проявляется. Очевидно, в неоднородном твердом растворе возникает своеобразная компенсация: слои с меньшей шириной запрещенной зоны (меньше C) имеют большую концентрацию электронов и наоборот. Как уже отмечалось, $(\alpha^2\sigma)_z$ может быть больше $(\alpha^2\sigma)_o$, если легировать материал примесью, для которой α выше в слоях с большей величиной μ (меньше C). Однако в таком материале эффекты, связанные с собственной проводимостью, должны возникать при более низких температурах из-за отсутствия указанной выше компенсации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иоффе А. Ф., Полупроводниковые термоэлементы, М.—Л., АН СССР, 1960.
2. Goldsmid H. J., Thermoelectric Refrigeration, Temple Press, London, 1964.
3. Tiller W. A., Growth and Perfection of Crystals, Wiley, New York, p. 332, 1958.
4. Гольцман Б. М., Прохорова С. Д., ФТТ, 7, 1265 (1965).
5. Гольцман Б. М., Паат А. А., Шапиро Э. Х., Изв. АН СССР. Сер. Неорг. материалы. (В печати).
6. Gosgrove G. J., McHugh J. P., Tiller W. A., J. Appl. Phys. 32, 621 (1961).
7. Ure R. W., J. Appl. Phys., 33, 2290 (1962).
8. Birkholz U., Haacke G., Z. Naturforsch., 17a, 161 (1962).
9. Beckman O., Bergvall P., Tripathi K., Arkiv Phys., 28, 215 (1965).
10. Birkholz U., Z. Naturforsch., 13a, 780 (1958).
11. Rosi F. D., Abels B., Jensen R. V., J. Phys. Chem. Sol. 10, 191 (1959).
12. Goldsmid H. J., Ph. D. Thesis, Univ. London, 1957.
13. Harman T. C., J. Appl. Phys., 19, 1373 (1958).

B. GOLTSMAN, M. KOMISSARTSIK, L. LUKJANOVA, A. PAAT

KONSTRUKTIONSMÄSSIGE MITTELHOMOGENEITÄT BEI DER HERSTELLUNG VON Bi_2Te_3 + 20 MOLL-% Bi_2Se_3 THERMOELEKTRISCHEN MATERIALIEN

B. GOLZMAN, M. KOMISSARTSCHIK, L. LUKJANOVA, A. PAAT

**DER EINFLUSS VON KONZENTRATIONISCHEN INHOMOGENITÄTEN
AUF DIE THERMOELEKTRISCHEN EIGENSCHAFTEN DER FESTEN
LÖSUNG 80 MOL.-% Bi_2Te_3 + 20 MOL.-% Bi_2Se_3**