

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
**«БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ  
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**  
( Н И У « Б е л Г У » )

ИНСТИТУТ ИНЖЕНЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК  
КАФЕДРА МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ И НАНОТЕХНОЛОГИЙ

**ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕЛЛУРИДА ВИСМУТА,  
ЛЕГИРОВАННОГО РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ**

Выпускная квалификационная работа

обучающегося по направлению подготовки

22.04.01 Материаловедение и технологии материалов очной формы  
обучения,

группы 07001639

Великородной Татьяны Сергеевны

Научный руководитель  
доктор физико-математический  
наук, старший научный  
сотрудник Иванов Олег  
Николаевич

БЕЛГОРОД 2018

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	4
1 Обзор литературы.....	8
1.1. Термоэлектрические свойства материалов.....	8
1.2 Термоэлектрические материалы.....	18
1.2.1 Традиционные термоэлектрические материалы.....	18
1.2.2 Перспективные термоэлектрические материалы.....	19
1.2.3 Направления оптимизации термоэлектрических свойств.....	23
1.3 Кристаллическая структура и свойства соединений на основе теллурида висмута.....	29
1.3.1 Основные физические свойства теллурида висмута.....	29
1.3.2 Влияние легирования редкоземельными элементами на термоэлектрические свойства теллурида висмута.....	30
1.4 Частные задачи исследования.....	35
2 Материал, методы исследований и техника безопасности.....	37
2.1 Получение экспериментальных образцов теллурида висмута, легированного редкоземельными элементами.....	37
2.2 Методы исследования термоэлектрических свойств.....	40
2.2.1 Измерение удельного электрического сопротивления и коэффициента Зеебека.....	40
2.2.2 Определение удельной теплопроводности.....	42
2.2.3 Исследование эффекта Холла.....	46
2.3 Техника безопасности при выполнении работ.....	47
3 Результаты исследований и их обсуждение.....	48
3.1 Кристаллическая и зеренная структура, фазовый и элементный состав образцов исследуемых материалов.....	48
3.2 Тип, концентрация и Холловская подвижность носителей заряда..	53
3.3 Удельное электрическое сопротивление.....	57
3.4 Коэффициент Зеебека и фактор мощности.....	65

3.5 Теплопроводность.....	71
3.6 Термоэлектрическая добротность.....	75
3.7 Преимущества выполненных исследований.....	77
Выводы.....	78
Список литературы.....	80

## Введение

Поиск и разработка новых и возобновляемых источников энергии традиционно является одной из самых актуальных и масштабных проблем науки и техники. В последнее время одним из основных требований, предъявляемым к источникам электрической энергии, помимо высокой эффективности, является экологичность источников. Это значит, что вырабатываемая электрическая энергия должна быть, во-первых, возобновляемой, и, во-вторых, не оказывать вредного влияния на окружающую среду. Важным и перспективным направлением развития «зеленой» энергетики является промышленное освоение и широкое внедрение термоэлектрических генераторов, работающих на эффекте Зеебека. Термоэлектрические генераторы осуществляют прямое преобразование тепловой энергии (как правило, в виде отработанного или «сбросового» тепла) в электрическую энергию.

В зависимости от интервала рабочих температур все термоэлектрические материалы делят на три группы: низкотемпературные материалы, среднетемпературные материалы и высокотемпературные материалы. Существенным недостатком всех термоэлектрических материалов является их сравнительно невысокая эффективность, существенно ограничивающая масштабное применение термоэлектрических генераторов. Эффективность преобразования тепловой энергии в электрическую энергию определяется термоэлектрической добротностью материала. Термоэлектрическая добротность материала зависит от удельного электрического сопротивления, коэффициента Зеебека и полной теплопроводности, включающей решеточный вклад и вклад свободных носителей заряда. Высокоэффективный термоэлектрический материал должен одновременно обладать низкой теплопроводностью и удельным электрическим сопротивлением, и высоким значением коэффициента Зеебека. Эти термоэлектрические свойства тесно связаны друг с другом, но неблагоприятно зависят друг от друга, что приводит

к тому, что оптимизация одного термоэлектрического свойства часто ухудшает другие. Чтобы «развязать» эти термоэлектрические свойства, в термоэлектрическом материале различными технологическими способами контролируемо создают дефекты различной природы.

В настоящее время теллурид висмута  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и сплавы на основе теллурида висмута, несмотря на низкое значение термоэлектрической добротности ( $ZT \approx 1$ ), являются наилучшими низкотемпературными термоэлектрическими материалами. Одним из самых перспективных и эффективных способов улучшения термоэлектрических свойств теллурида висмута является его легирование. В последнее время было показано, что использование в качестве легирующего элемента редкоземельных элементов (Ce, Gd, Sm, Lu, Tm и т.д.) позволяет добиться существенного возрастания термоэлектрической добротности вплоть до значений  $ZT > 1,5$ . Предполагается, что увеличение термоэлектрической добротности теллурида висмута, легированного редкоземельными элементами, может быть связано с возрастанием фактора мощности, обусловленного специфической электронной структурой редкоземельных элементов, уменьшением теплопроводности материала, возможностью варьирования и оптимизации концентрации и подвижности носителей заряда.

Целью настоящей работы является идентификация и анализ физических механизмов, определяющих повышение термоэлектрической добротности теллурида висмута, легированного редкоземельными элементами.

## 1 Обзор литературы

### 1.1. Термоэлектрические свойства материалов

Термоэлектрическая добротность  $ZT$  термоэлектрических материалов характеризует эффективность преобразования тепловой энергии в электрическую энергию (и наоборот). В свою очередь, термоэлектрическая добротность может быть представлена формулой Иоффе [1]

$$ZT = \frac{S^2 T}{\rho k}, \quad (1.1)$$

Здесь  $\rho$  – удельное электрическое сопротивление,  $S$  – коэффициент Зеебека,  $k$  – полная теплопроводность и  $T$  – средняя (между горячим и холодным торцами образца) или рабочая температура.

Иногда вместо термоэлектрической добротности  $ZT$  используют величину  $Z$ . Ее тоже называют термоэлектрической добротностью. В отличие от безразмерной  $ZT$ , величина  $Z$  имеет размерность обратной температуры.

Рассмотрим кратко особенности термоэлектрических свойств ( $\rho$ ,  $S$  и  $k$ ) материалов, определяющих в соответствии с формулой Иоффе термоэлектрическую добротность термоэлектриков [2, 3].

Удельное электрическое сопротивление является физической величиной, обратной удельной электропроводности ( $\sigma$ ) твердого тела. Если основными носителями тока являются электроны, то удельную электропроводность можно определить как

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = en\mu. \quad (1.2)$$

Здесь  $e$  - заряд электрона,  $n$  - концентрация электронов и  $\mu$  - подвижность электронов.

Как физическая величина, удельная электропроводность связывает плотность электрического тока  $\vec{j}$ , протекающего через твердое тело под действием внешнего электрического поля напряженностью  $\vec{E}$ , с величиной

этого поля следующим образом

$$\vec{j} = \sigma \vec{E}. \quad (1.3)$$

Как видно и выражения (1.2), удельная электропроводность будет определяться, во-первых, механизмами возникновения электронов проводимости (влияет на концентрацию электронов) и, во-вторых, различными процессами рассеяния электронов, совершающих дрейфовое движение под действием внешнего электрического поле (влияет на подвижность электронов).

В физике твердого тела при классификации твердых тел по электрическим свойствам их традиционно делят на две большие группы: металлы (или проводники) и полупроводники (диэлектрики относят к классу полупроводников). Различия в электрических свойствах металлов и полупроводников связано с особенностями их зонной структуры, т.е. с заполнением электронами разрешенных энергетических зон. Рассмотрим эти особенности.

Как показано на рис. 1.1, в металлах валентная зона частично заполнена электронами. При температуре абсолютного нуля заполненные уровни от незаполненных отделяются уровнем Ферми  $E_F$ . Следует заметить, что, в отличие от полупроводников, в металлах валентная зона является одновременно и зоной проводимости.

Так как в металлах уровень Ферми располагается в разрешенной зоне, то электронный газ (газ свободных обобществленных электронов) является сильно вырожденным. В этом случае концентрация электронов в металлах практически не будет зависеть от температуры. Следует заметить, что свободные носители тока, т.е. электроны, существуют в металлах вследствие особого металлического типа химической связи, когда при создании твердого тела – металла, атомы отдают электроны, как раз формирующие свободный электронный газ, а образующиеся ионы составляют кристаллическую решетку металла.

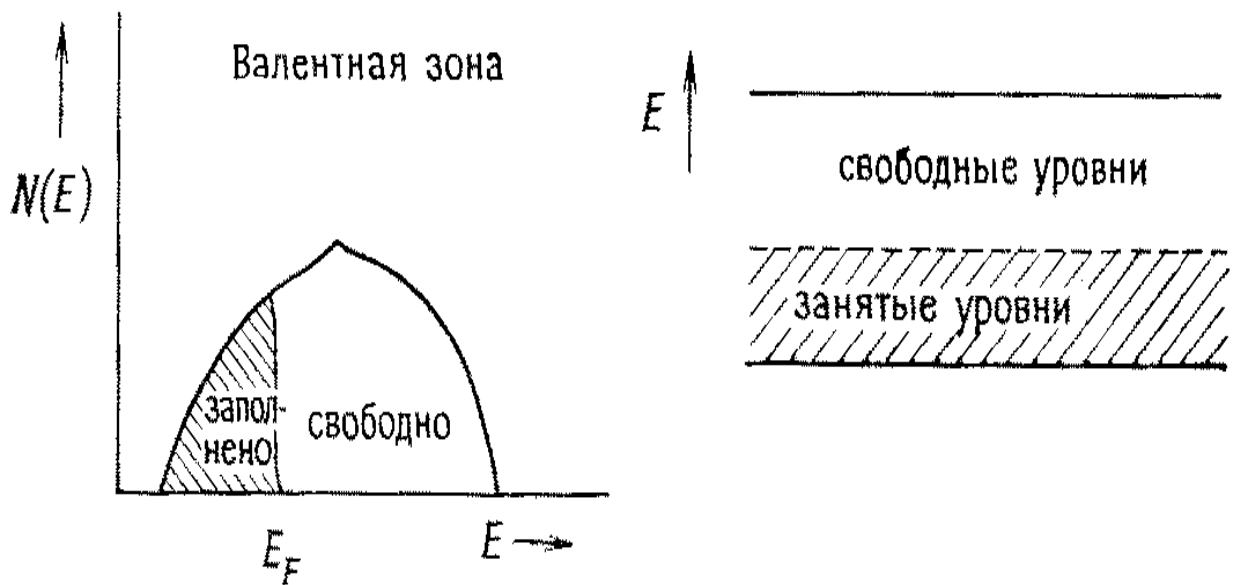


Рис 1.1 Особенности зонной структуры металлов: зависимость плотности состояний от энергии электронов (слева) и схематическое изображение заполнения электронами валентной зоны (зоны проводимости)

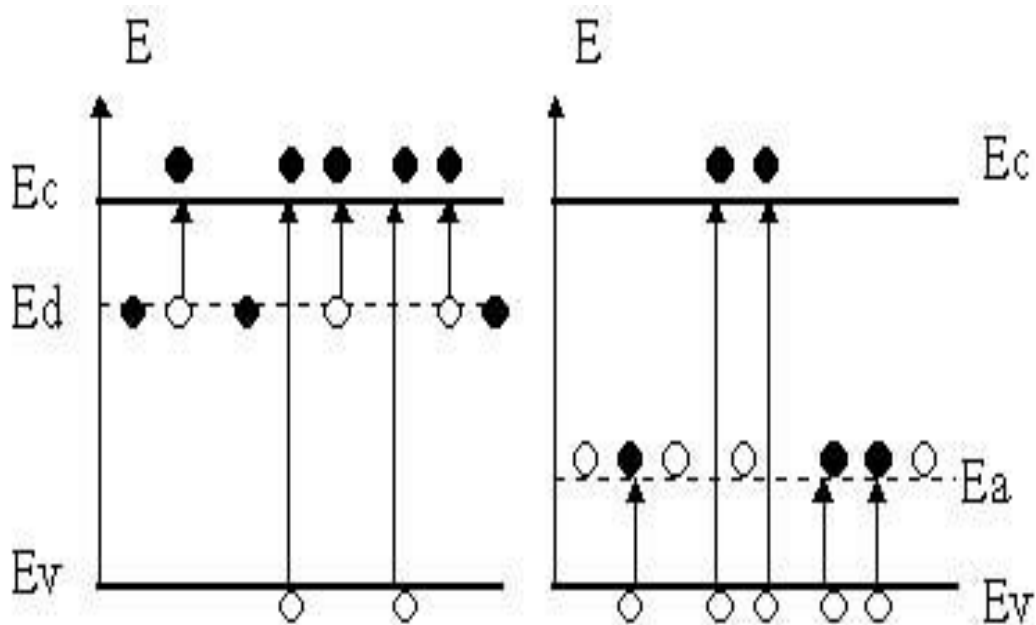


Рис. 1.2 Образование носителей тока в полупроводниках при собственной (переходы «зона – зона») и примесной (проводимости): слева – донорный (электронный), справа – акцепторный (дырочный)



Таким образом, можно сделать вывод, что температурная зависимость электропроводности металлов будет определяться только температурной зависимостью подвижности электронов, но не температурной зависимостью их концентрации.

В полупроводниках, в отличие от металлов, концентрация носителей тока (электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне) уже зависит от температуры и определяется генерацией электронно-дырочных пар за счет переходов “валентная зона → зона проводимости” (при собственной проводимости) или за счет переходов электронов с уровня донорной примеси в зону проводимости (донорные полупроводники, основные носители заряда – электроны в зоне проводимости), а также переходов электронов с валентной зоны на уровень акцепторной примеси (акцепторные полупроводники, основные носители заряда – дырки в валентной зоне). Как правило, генерация носителей тока в соответствующих зонах происходит под действием тепловой энергии (так называемая термическая генерация). Также генерация носителей тока может происходить и под действием квантов света, действием электрического поля и т.д. Процессы генерации носителей тока при собственной и примесной проводимости схематически представлены на рис. 1.2.

Равновесные концентрации носителей тока в собственных и примесных полупроводниках при определенной температуре в области термической генерации зависят от: 1) “глубины залегания” примесных уровней в запрещенной зоне («расстояния» между уровнем донорной примеси и дном зоны проводимости или «расстояния» между уровнем акцепторной примеси и потолком валентной зоны), 2) ширины запрещенной зоны («расстоянием» между дном зоны проводимости и потолком валентной зоны), 3) эффективных масс носителей тока, 4) концентраций соответствующей легирующей примеси (донорной или акцепторной).

Выражения для равновесных концентраций носителей тока имеют вид:

- при собственной проводимости в случае невырожденного

полупроводника концентрация носителей заряда  $n_i$

$$n_i = 2 \left( \frac{2\pi k_B}{h^2} \right)^{3/2} (m_n^* m_p^*)^{3/4} T^{3/2} \exp\left(-\frac{E_g}{k_B T}\right). \quad (1.4)$$

Здесь  $m_n^*$  и  $m_p^*$  – эффективные массы электронов и дырок, соответственно,  $h$  – постоянная Планка,  $k_B$  – постоянная Больцмана и  $E_g$  – ширина запрещенной зоны.

- при примесной проводимости в донорных полупроводниках:

$$n = \sqrt{\frac{N_c N_d}{g}} \exp\left(-\frac{E_c - E_d}{k_B T}\right) \quad (1.5)$$

Здесь  $N_c$  – эффективная плотность состояний в зоне проводимости,  $N_d$  – концентрация атомов донорной примеси,  $g$  – фактор спинового вырождения примесного уровня,  $E_c$  – энергия, соответствующая дну зоны проводимости и  $E_d$  – энергия уровня донорной примеси.

Для акцепторных полупроводников равновесная концентрация дырок будет определяться выражением, аналогичным выражению (1.5).

Подвижность носителей тока в твердом теле характеризует дрейфовое движение носителей под действием внешнего электрического поля. В свою очередь, подвижность носителей тока зависит от времени релаксации и от их эффективной массы. Для электронов подвижность  $\mu_n$  определяется как

$$\mu_n = \frac{e\langle\tau\rangle}{m_n^*}. \quad (1.6)$$

Здесь  $\langle\tau\rangle$  - среднее время релаксации.

Среднее время релаксации изменяется в зависимости от конкретных механизмов рассеяния носителей тока. Основными механизмами являются: 1) рассеяние на точечных дефектах (как на нейтральных атомах, так и на заряженных ионах) и 2) рассеяние на фононах (как на акустических, так и на оптических). Кроме того, в ряде твердых тел существуют и другие механизмы рассеяния носителей тока: 3) пьезоэлектрическое рассеяние (наблюдается в

полупроводниках с частичной долей ионной связи), 4) рассеяние на дислокациях (в твердых телах с большой концентрацией дислокаций), 5) рассеяние на границах зерен (в поликристаллических материалах с микро- или нанозеренной структурой), 6) рассеяние на магнитных примесях (так называемый эффект Кондо).

В случае, если в изменение подвижности носителей тока вносят вклады одновременно несколько механизмов со своими значениями подвижности  $\mu_i$ , то полную подвижность можно рассчитать в соответствии с правилом Маттиессена

$$\mu^{-1} = \sum_i \mu_i^{-1}. \quad (1.7)$$

т.е. при определении полной подвижности носителей тока необходимо складывать обратные подвижности для каждого конкретного механизма рассеяния.

Важно заметить, что каждый конкретный механизм рассеяния носителей тока характеризуется своей специфической зависимостью подвижности носителей тока от температуры. Так, если имеет место рассеяние носителей тока на ионах, то температурная зависимость подвижности будет определяться выражением

$$\mu_n \sim T^{3/2}. \quad (1.8)$$

В случае рассеяния носителей тока на акустических фононах температурную зависимость подвижности уже можно представить в виде

$$\mu_n \sim T^{-3/2}. \quad (1.9)$$

Процессы рассеяния носителей тока на тепловых колебаниях и заряженных ионах схематически представлены на рис. 1.3.

Коэффициент Зеебека (или термо-ЭДС) является физической величиной, определяющей эффект Зеебека. В общем случае под эффектом Зеебека понимают возникновение электродвижущей силы  $\mathcal{E}$  в электрической цепи, где существует некоторый градиент температуры [3]. В случае

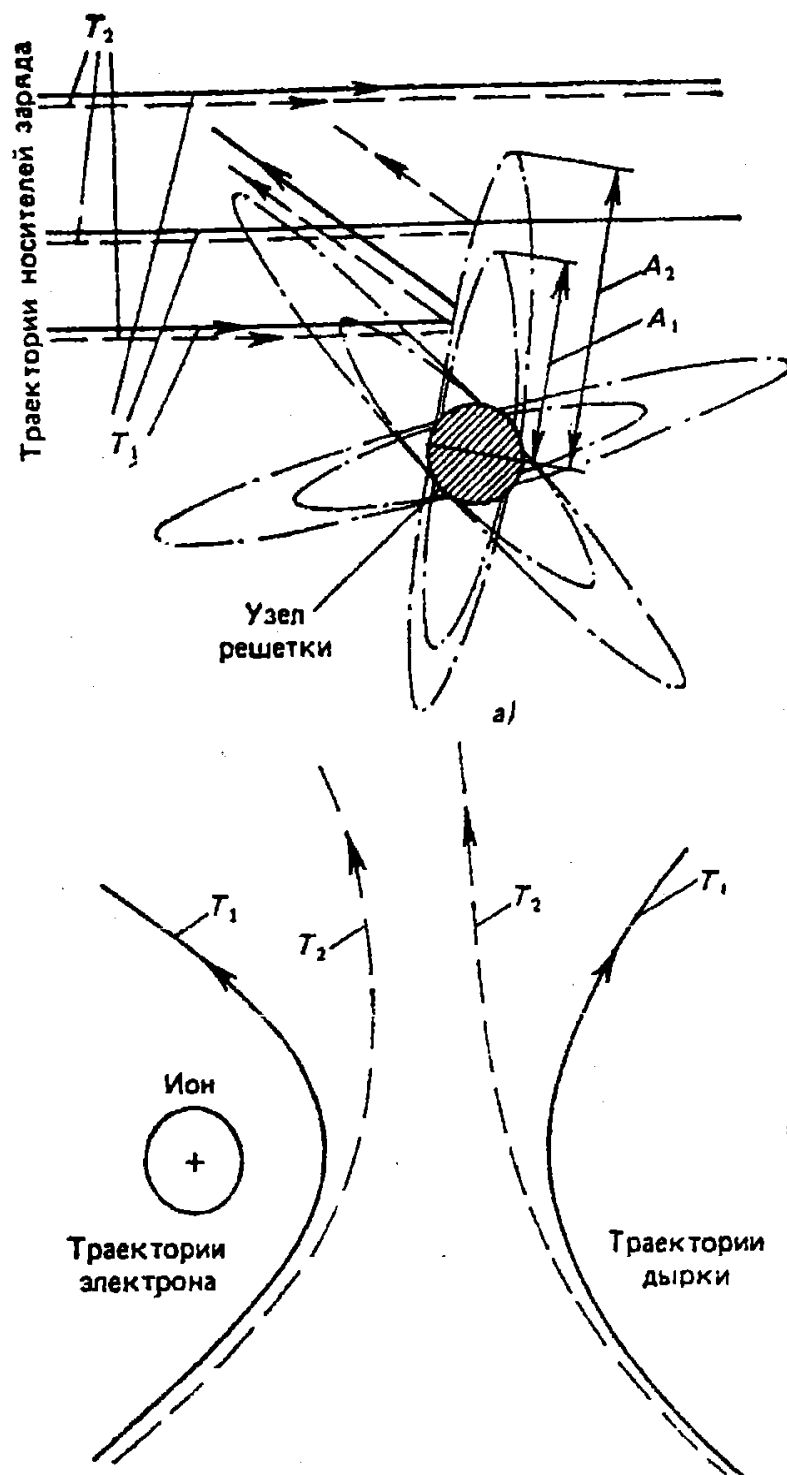


Рис. 1.3 Схематическое изображение процессов рассеяния носителей тока на тепловых колебаниях (изображение сверху) и заряженных ионах (изображение внизу)

замкнутой электрической цепи в ней потечет электрического ток. Коэффициент Зеебека как раз и связывает градиент температуры и электродвижущую силу, причем в случае малых градиентов температуры эта связь будет линейной.

Термо-ЭДС возникает вследствие действия двух основных механизмов:

1) термической диффузии носителей заряда; 2) фононного увлечение.

Возникновение диффузионного вклада в термо-ЭДС обусловлено тем, что средняя кинетическая энергия носителей тока в проводниках при повышении температуры значительно увеличивается. В полупроводниках при повышении температуры, помимо увеличения кинетической энергии, также может увеличиваться и концентрация носителей заряда. Тогда созданный градиент температур между горячим и холодным торцами проводника вызовет диффузионный поток носителей тока. Это поток будет направлен от горячего торца проводника к холодному торцу. В этом случае в стационарном состоянии в разомкнутой цепи произойдет перераспределение зарядов. Такое перераспределение создаст внутреннее электрическое поле. Вектор напряженности внутреннего поля будет направлен против диффузионного потока носителей тока.

Фононное увлечение носителей тока связано с тем, что в более нагретой части проводника увеличивается энергия тепловых колебаний атомом (или ионов) кристаллической решетки, т.е. увеличивается число фононов. Фононы распространяются в сторону холодного торца твердого тела, сталкиваются с электронами и передают им часть своей энергии. При этом происходит и одновременная передача части импульса фонона, что вызывает движение электронов в направлении распространения фононов. Это также приводит к соответствующему перераспределению зарядов и вызывает появление дополнительного вклада в термо-ЭДС. Фононное увлечение носителей заряда является важным вкладом в коэффициент Зеебека только в низкотемпературной области.

Коэффициент Зеебека для вырожденных полупроводников, определяется выражением

$$S = \frac{2k_B^2 T m^*}{3e\hbar^2} \left(\frac{\pi}{3n}\right)^{2/3} \left(\frac{3}{2} + \gamma\right). \quad (1.10)$$

Здесь  $\hbar$  – постоянная Планка и  $\gamma$  – фактор рассеяния, значение которого определяется механизмом рассеяния носителей заряда ( $\gamma = -1/2$  в случае рассеяния на акустических фононах,  $3/2$  – рассеяние на примесных ионах,  $1/2$  – рассеяние на оптических фононах ниже температуры Дебая,  $0$  – рассеяние на оптических фононах выше температуры Дебая).

В соответствии с выражением (1.9), коэффициент Зеебека зависит от: 1) концентрации, 2) эффективной массы и 3) фактора рассеяния носителей тока. Важно заметить, что коэффициент Зеебека линейно возрастает с ростом температуры. Кроме того, знак коэффициента Зеебека определяется знаком основных носителей тока: отрицательный знак в случае электронной проводимости и положительный – для дырочной проводимости. Это дает возможность экспериментально определять тип основных носителей тока в исследуемом твердом теле.

Очевидно, что как коэффициент Зеебека, так и удельная электропроводность, зависят только от электронных свойств твердого тела. Поэтому их часто объединяют в новую физическую величину, называемую фактором мощности  $P$  и определяемую следующим образом [4]

$$P = \sigma S^2. \quad (1.11)$$

Физический смысл теплопроводности легко понять из закона Фурье, который описывает распространение теплоты в твердом теле под действием градиента температур. Для изотропного твердого тела закон Фурье имеет вид

$$\vec{q} = -k \text{grad}. \quad (1.12)$$

Здесь  $\vec{q}$  – поверхностная плотность теплового потока. Знак минус в правой части выражения показывает, что теплота течет в направлении,

противоположном градиенту температуры (т.е. от горячей области к холодной).

Таким образом, теплопроводностью является коэффициент пропорциональности  $k$  между температурным градиентом и поверхностной плотностью теплового потока, характеризующий способность твердого тела проводить тепло.

В полупроводниках основными переносчиками тепла являются фононы и свободные носители заряда – электроны или дырки. В полупроводниках, прозрачных для инфракрасного излучения, таких как CdSb, заметный вклад в теплопроводность при высоких температурах могут также давать фотоны. Другие квазичастицы (экситоны, магноны, поляроны) также могут переносить тепло в некоторых твердых телах. В термоэлектрических материалах их вклад в теплопроводность, как правило, очень мал и обычно им пренебрегают.

Учитывая вклад фононов (или решеточный вклад)  $k_{latt}$  и вклад свободных носителей заряда (электронный вклад для электронной проводимости)  $k_{carr}$ , полную теплопроводность  $k$  можно определить как сумму вкладов  $k = k_{latt} + k_{carr}$ .

Очевидно, что электронный вклад в теплопроводность должен быть связан с удельной электропроводностью твердого тела, так как эти величины связаны с наличием свободных носителей заряда. Эта связь определяется через закон Видемана-Франца

$$\frac{k_{carr}}{\sigma} = LT . \quad (1.13)$$

Здесь  $L$  – число Лоренца.

Для вырожденного электронного газа число Лоренца имеет значение

$$L = \frac{\pi^2}{3} \left( \frac{k_B}{e} \right)^2 = 2,44 \times 10^{-8} \frac{\text{B}^2}{\text{K}^2},$$

тогда как для невырожденного

$$L = 2 \left( \frac{k_B}{e} \right)^2 = 1,48 \times 10^{-8} \frac{\text{B}^2}{\text{K}^2}.$$

В металлах появление электронного вклада в теплопроводность

обусловлено тем, что свободные электроны у горячего торца металла имеют бóльшую кинетическую энергию по сравнению с энергией электронов у холодного торца. При направленном диффузионном движении электронов под действием градиента температур, они «сталкиваются» с положительно заряженными ионами, расположенными в узлах кристаллической решетки, в процессе чего передают им свою избыточную энергию. В результате температура металла будет увеличиваться. Это и есть распространение тепла. Следует заметить, что в соответствии со статистикой Ферми-Дирака, в этих процессах могут принимать участие лишь электроны, заполняющие квантовые состояния вблизи энергии Ферми.

Возникновение фононного вклада в теплопроводность связано с тем, что атомы твердого тела взаимодействуют друг с другом химическими связями определенной природы. В этом случае, при нагревании какой-либо области твердого тела амплитуда колебаний атомов в этой области будет увеличиваться (в соответствии с законом  $\sim T^{1/2}$ ). За счет наличия химической связи кинетическая энергия колебаний атомов в горячей области будет дальше передаваться атомам в холодной области твердого тела. Макроскопически такой поток кинетической энергии и будет представлять собой тепловой поток.

Часто фононный вклад в теплопроводность описывают как рассеяние фононов друг на друге. В отличие от столкновения обычных частиц, при столкновениях фононов их число и суммарный импульс могут не сохраняться. Существуют два вида взаимодействия фононов в твердом теле: нормальное взаимодействие (или  $N$ -процесс) и процессы переброса ( $U$ -процессы). Как для  $N$ -, так и для  $U$ -процессов выполняется закон сохранения энергии взаимодействующих фононов. В случае  $N$ -процессов также выполняется и закон сохранения квазиимпульса фононов [5].

Также и другие механизмы рассеяния фононов, помимо рассмотренного механизма рассеяния фононов друг на друге, могут давать дополнительные вклады в суммарный решеточный вклад в теплопроводность. К таким



механизмам можно отнести: 1) рассеяние фононов на различных границах среды, 2) рассеяние фононов на точечных дефектах, 3) рассеяние фононов на дислокациях, 4) рассеяние фононов на свободных носителях тока. Каждый из перечисленных выше механизмов рассеяния фононов показывает специфическую температурную зависимость (табл. 1.1, [3]). При изменении температуры роль различных механизмов рассеяния фононов и их вклад в полную фононную теплопроводность может меняться.

Таблица 1.1.

Зависимости фононной теплопроводности от температуры при различных механизмах рассеяния [3]

Механизм рассеяния	Зависимость от температуры $T$
Свободные носители заряда	$\sim T^2$
Границы среды	$\sim T^3$
Точечные дефекты	$\sim T^{-1}$
Дислокации	$\sim T^2$
Фононы	$\sim T^3 \exp\left(\frac{\theta_D}{T}\right)$
	$\sim T^{-1}$ (выше температуры Дебая $\theta_D$ )

## 1.2 Термоэлектрические материалы

### 1.2.1 Традиционные термоэлектрические материалы

В зависимости от интервала рабочих температур все термоэлектрические материалы традиционно делят на три большие группы:

- низкотемпературные термоэлектрики (интервал температур  $\sim 273 \div 673$  К, основные материалы - халькогениды висмута и сурьмы);
- среднетемпературные термоэлектрики ( $\sim 673 \div 873$  К, теллуриды свинца, германия и олова);
- высокотемпературные термоэлектрики (873 К и выше, кремниево-германиевые сплавы).

Температурные зависимости термоэлектрической добротности  $ZT$  для некоторых термоэлектрических материалов приведены на рис. 1.4 [6].

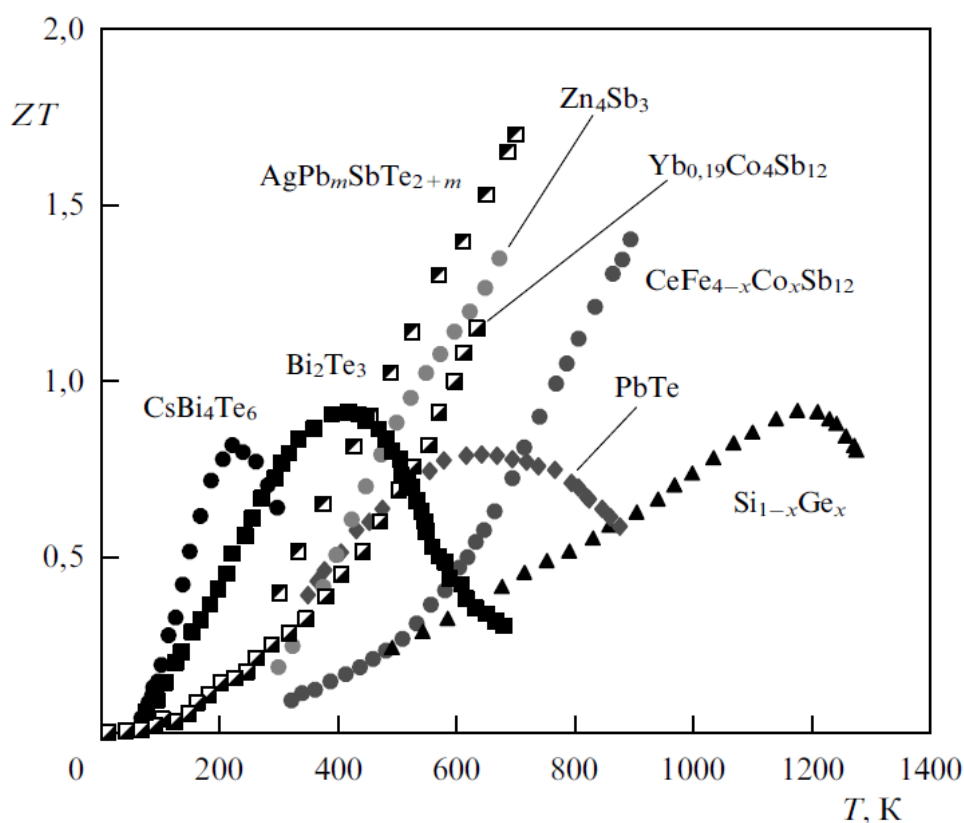


Рис. 1.4 Температурные зависимости термоэлектрической добротности для некоторых термоэлектрических материалов [6]

Видно, что температурная зависимость  $ZT$  характеризуется появлением максимума при определенной температуре, что как раз и позволяет выбрать

наиболее эффективный термоэлектрический материал для конкретных рабочих температур.

Представленные на рис. 1.4 традиционные термоэлектрические материалы на основе полупроводниковых соединений висмут-сурьма, висмут-теллур, кремний-германий имеют термоэлектрическую добротность  $ZT$ , близкую к единице. Такое низкое значение термоэлектрической добротности, в свою очередь, обуславливает низкое значение коэффициента полезного действия самих термоэлектрических генераторов, что существенно ограничивает масштабное применение таких термоэлектрических материалов и, соответственно, стимулирует интенсивный поиск и разработку новых перспективных термоэлектриков с повышенной термоэлектрической добротностью.

### 1.2.2 Перспективные термоэлектрические материалы

Показанные на рис. 1.4 соединения  $\text{CeFe}_{4-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{12}$  и  $\text{Yb}_{0,19}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  принадлежат к семейству так называемых наполненных скуттерудитов. Наполненные скуттерудиты имеют общую химическую формулу  $A_xT_4E_{12}$ . Здесь  $A$  – щелочной, щелочноземельный или редкоземельный металл, а также индий или олово,  $T$  – переходный металл VIII или VIV группы периодической таблицы элементов и  $E$  – фосфор, мышьяк или сурьма. В последнее время наполненные скуттерудиты активно изучают в качестве возможных кандидатов на роль материалов типа «фононное стекло – электронный кристалл». Согласно теоретическим предсказаниям в рамках модели Слэка, такие материалы могут одновременно обладать низкой теплопроводностью, как стекло, и высокой электропроводностью, как кристалл [7-9]. Согласно модели Слэка, для повышения эффективности термоэлектрического преобразования энергии, материал должен содержать слабо связанные атомы или молекулы, которые принято называть рэтлерами. Существенно, что рэтлеры могут свободно вращаться или колебаться в пределах ограниченного

объема внутри кристалла. Эти движения рэтлеров могут обеспечить эффективное рассеяние фононов, что, в свою очередь, будет приводить к уменьшению решеточного вклада в теплопроводность. В это же время, достаточно высокая электропроводность будет обеспечена ковалентно-связанным каркасом, характеризующимся малой полярностью химических связей. Таким образом, в модели Слэка можно осуществить независимую оптимизацию теплопроводности и электропроводности, направленную на достижение максимальной термоэлектрической добротности.

Другими перспективными материалами типа «фононное стекло – электронный кристалл» являются полупроводниковые клатраты с общей химической формулой  $A_8E_{46}$  (E – атом каркаса, A – гостевой атом). Максимальное значение термоэлектрической добротности  $ZT = 0,4$  при температуре 300 К было достигнуто для клатрата  $Eu_8Ga_{16-x}Ge_{30+x}$  [10]).

Представленные на рис. 1.4 соединения  $AgPb_mSbTe_{2+m}$  и  $Zn_4Sb_3$  относятся к другому классу перспективных термоэлектрических материалов – разупорядоченным полупроводникам. В таких полупроводниках именно различные неупорядоченности кристаллической структуры могут действовать как эффективные центры рассеяния для фононов. Формирование неупорядоченностей может быть обусловлено или с чередованием в одной кристаллографической позиции атомов химических элементов с различной атомной массой, или с разупорядоченным расположением атомов одного или более элементов по нескольким близко расположенным кристаллографическим позициям [11, 12].

Сильной структурной разупорядоченностью характеризуется перспективный для термоэлектрических применений в области средних температур антимонид цинка в кристаллической модификации  $\beta$ - $Zn_4Sb_3$ . Структурная разупорядоченность приводит к низкой теплопроводности (0,9 Вт/(м·К) при комнатной температуре) и, следовательно, к высокой термоэлектрической добротности ( $ZT=1,3$  при  $\sim 700$  К) [13]. Для этого соединения основной механизм рассеивания фононов связан с их

взаимодействием с атомами цинка, статистически расположенными в узлах кристаллической решетки. Атомы цинка совершают тепловые колебания с большими амплитудами.

Перспективными термоэлектрическими материалами являются также некоторые интерметаллиды, такие как сплавы Гойслера и полярные интерметаллиды [11, 14]. В таких интерметаллидах, имеющих сложную кристаллическую структуру, теплопроводность может быть достаточно низкой. Сочетание высокой электропроводности и коэффициента Зеебека действительно было экспериментально обнаружено в нескольких интерметаллидах. Половинные сплавы Гойслера, кристаллизующиеся в структурном типе  $MgAgAs$ , при числе валентных электронов, равным 8 или 18, могут быть использованы как средне- и высокотемпературные термоэлектрические материалы. Максимальную термоэлектрическую добротность среди половинных сплавов Гойслера демонстрирует соединение  $Hf_{0,5}Zr_{0,5}Ni_{0,8}Pd_{0,2}Sn_{0,99}Sb_{0,01}$  ( $ZT = 0,7$  при температуре 800 K) [15].

Для термоэлектрических применений перспективным материалом является полярный интерметаллид  $Yb_{14}MnSb_{11}$ . Кристаллическая структура этого интерметаллида состоит из тетраэдров  $[MnSb_4]$ , линейных гипервалентных анионов  $Sb_3^{7-}$ , анионов  $Sb^{3-}$  и катионов  $Yb^{2+}$  (рис. 1.5 [11]). При комнатной температуре термоэлектрическая добротность  $Yb_{14}MnSb_{11}$  мала ( $ZT = 0,2$ ), но она существенно возрастает при увеличении температуры и достигает максимального значения  $\sim 1$  при температуре 1223 K [16].

К перспективным термоэлектрическим материалам также относят некоторые сложные соединения на основе теллурида висмута, например,  $CsBi_4Te_6$ . Но максимальное значение термоэлектрической добротности этого соединения  $ZT = 0,8$ , достигается в этом соединении при температуре, существенно ниже комнатной температуры ( $\sim 225$  K) [17].

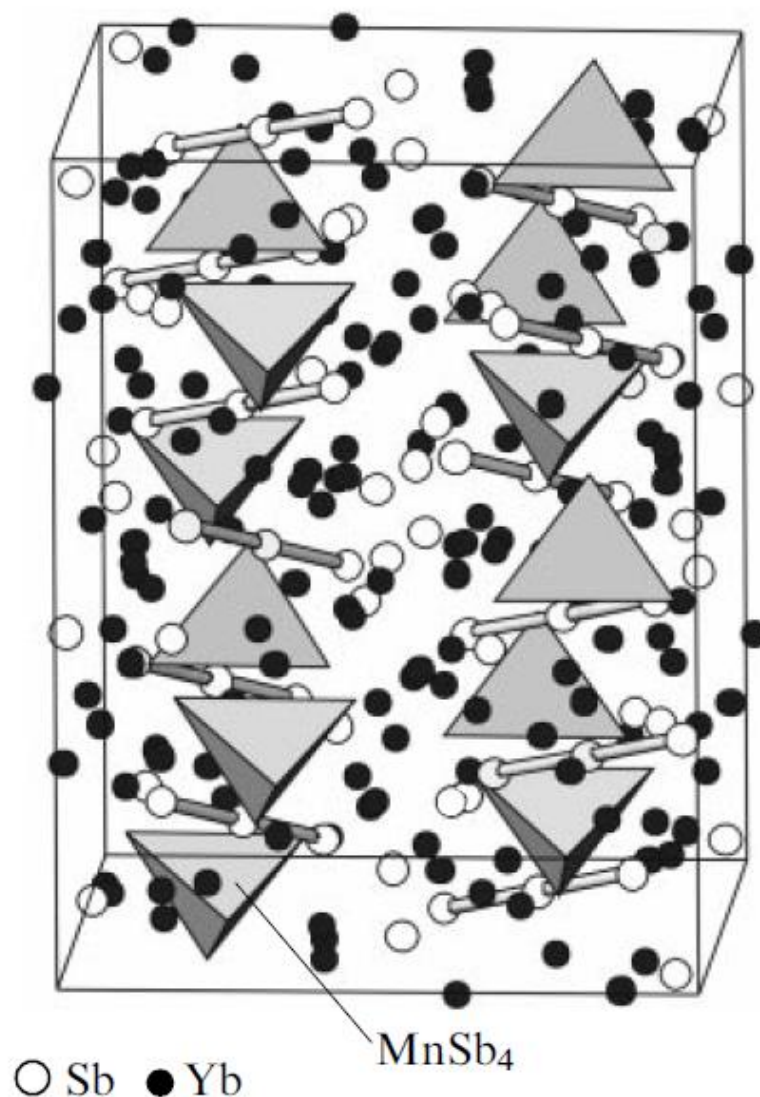


Рис. 1.5 Кристаллическая структура интерметаллида  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$  [11]

Рассмотренные выше новые материалы (наполненные скуттерудиты и разупорядоченные полупроводники, интерметаллиды) являются перспективными термоэлектрическими материалами. Однако, их практическое применение сдерживается необходимостью решения ряда как физических, так и технологических задач на пути получения материалов с высокой термоэлектрической добротностью, воспроизводимыми свойствами, и адаптированные к использованию в различных термоэлектрических устройствах и по экономически доступной технологии.

### 1.2.3 Направления оптимизации термоэлектрических свойств

Альтернативным способом повышения термоэлектрической добротности материалов (помимо разработки новых перспективных термоэлектриков) является оптимизация термоэлектрических свойств традиционных материалов.

Оптимизация свойств традиционных термоэлектрических материалов, осуществляемая с помощью легирования различными элементами или создания на их основе твердых растворов, может приводить к следующим основным эффектам [4]:

- оптимизация концентрации носителей тока;
- оптимизация ширины запрещенной зоны;
- изменение плотности состояний, в том числе, формирование резонансных состояний;
- уменьшение решеточного вклада в полную теплопроводность.

Максимальное значение термоэлектрической добротности обеспечивается достижением оптимальной концентрация носителей тока. Существование оптимальной концентрации носителей тока обусловлено тем, что удельная электропроводность  $\sigma$  растет при увеличении концентрации в соответствии с выражение (1.2), тогда как коэффициент Зеебека, наоборот, уменьшается в соответствии с выражением (1.10).

Ширина запрещенной зоны  $\Delta E_g$  является фундаментальным параметром электронного спектра полупроводников, изменяя которую можно оптимизировать термоэлектрические свойства полупроводников. С точки зрения достижения наилучших термоэлектрических свойств невырожденного полупроводника, необходимо выполнить следующие условия [18, 19]:

- ширина запрещенной зоны должна существенно превосходить тепловую энергию  $k_B T$ ;
- уровень Ферми должен располагаться вблизи дна разрешенной зоны основных носителей тока.

Выполнение этих условий означает, что, во-первых, концентрация неосновных носителей заряда будет минимальной, и, во-вторых, значение коэффициента Зеебека будет определяться основными носителями заряда и будет максимальной.

Результаты расчета зависимости термоэлектрической добротности и оптимального положения уровня Ферми от ширины запрещенной зоны приведены на рис. 1.6 и 1.7.

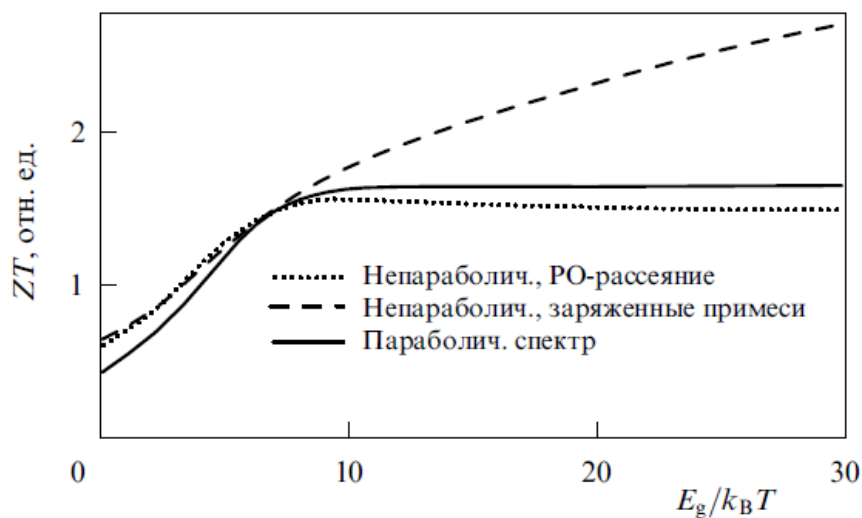


Рис. 1.6 Зависимость термоэлектрической добротности от ширины запрещенной зоны для параболической и непараболической моделей спектра и для двух механизмов рассеяния электронов [18]

Значительно улучшить термоэлектрические свойства материалов, в ряде случаев, можно с помощью их легирования примесями, которые формируют специфические резонансные состояния (примесные зоны), располагающиеся вблизи уровня Ферми на фоне разрешенных энергетических зон.

Типичным примером такой ситуации являются результаты влияния легирования Тl на электронные свойства РbТе [20, 21]. Установлено, что добавление Тl с оптимальной концентрацией  $\leq 2$  ат. % в этот материал приводит к образованию примесной зоны шириной  $\sim 30$  мэВ.



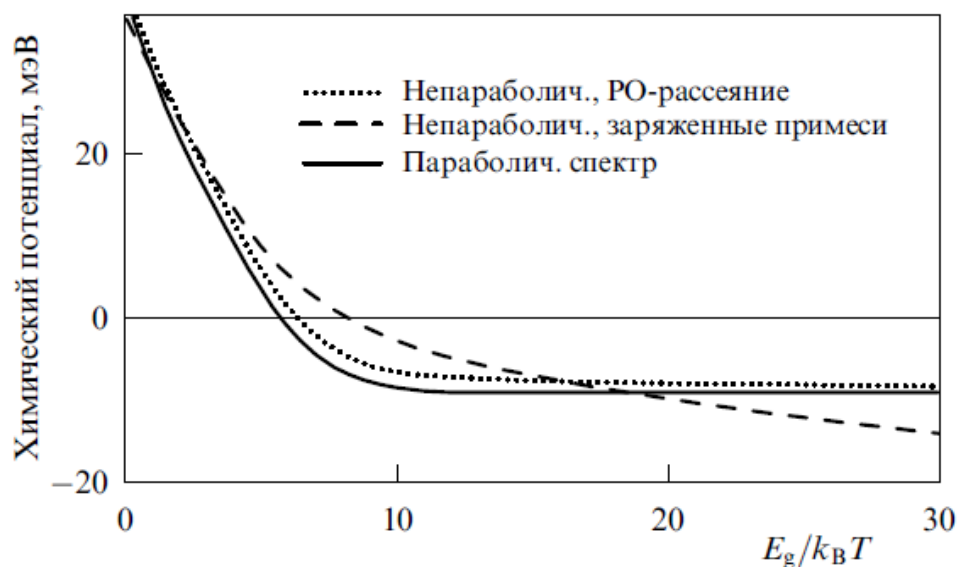


Рис. 1.7 Зависимость оптимального положения уровня Ферми от ширины запрещенной зоны для параболической и непараболической моделей спектра и для двух механизмов рассеяния электронов [18]

Примесная зона расположена примерно на 60 мэВ ниже потолка валентной зоны (рис. 1.8 а) [22]. В этом случае коэффициент Зеебека материала значительно возрастает из-за резкого изменения плотности состояний в окрестности примесной зоны. Увеличение коэффициента Зеебека приводит к возрастанию термоэлектрической добротности для образца состава  $\text{Pb}_{0,02}\text{Pb}_{0,98}\text{Te}$  по сравнению с  $\text{PbTe}$  (рис. 1.8 б).

Создание твердых растворов на основе термоэлектрических материалов традиционно является одним из основных методов снижения решеточного вклада в полную теплопроводность [4]. Например, сплавлением соединения  $\text{PbTe}$  с соединениями  $\text{SnTe}$  и  $\text{PbSe}$  получают тройные и четверные твердые растворы  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$ . Теплопроводность этих растворов оказывается ниже, чем у индивидуальных компонент раствора. В этом случае уменьшение теплопроводности связано с рассеянием фононов на дефектах различной природы, образующихся при формировании твердого раствора. Важно, что удельная электропроводность твердых растворов меняется гораздо слабее по сравнению с их теплопроводностью.

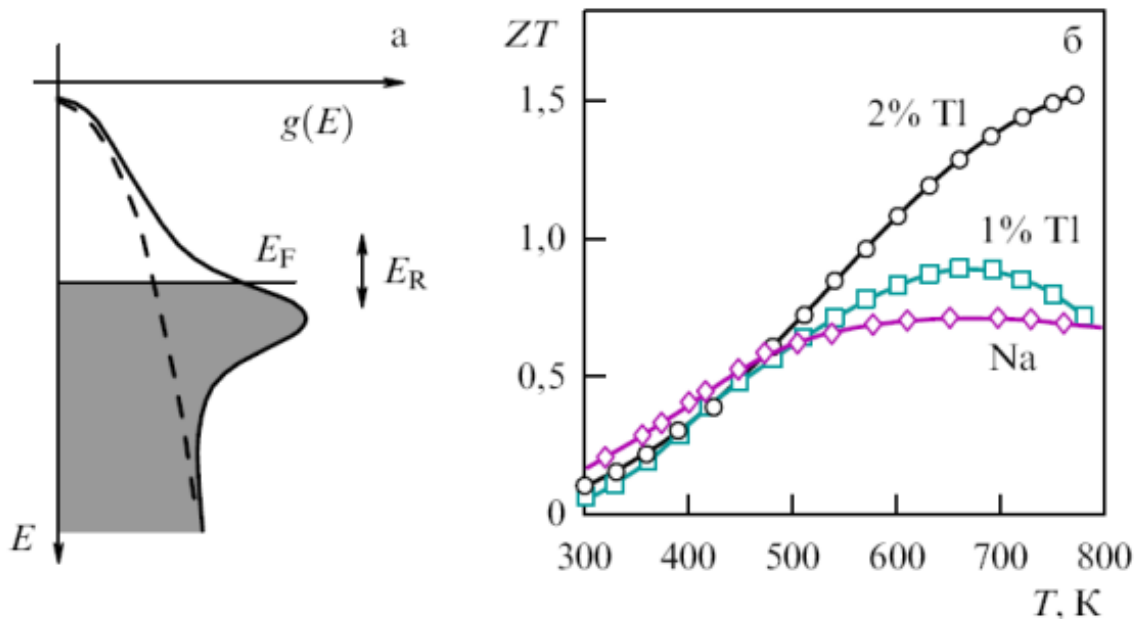


Рис. 1.8 а) Схема электронной плотности состояний в валентной зоне PbTe (штриховая линия) и  $Tl_xPb_{1-x}Te$  (сплошная линия); б) Температурная зависимость  $ZT$  в  $Tl_{0,02}Pb_{0,98}Te$  и  $Tl_{0,01}Pb_{0,99}Te$  [22]

Помимо рассмотренных выше способов оптимизации термоэлектрических свойств материалов, основанных на легировании или создании твердых растворов, нельзя не упомянуть такой способ, как наноструктурирование, то есть создание различных типов наноструктур, таких как квантовые точки, наносулы (нитевидные кристаллы), сверхрешетки, объемные нанокомпозиты [23-30]. Наноструктурирование можно использовать как для улучшения термоэлектрических свойств традиционных материалов, так и при разработке новых перспективных материалов.

Повышение термоэлектрической добротности в наноструктурированных материалах обусловлено несколькими физическими механизмами [4]:

- уменьшение решеточного вклада в полную теплопроводность;
- изменение плотности состояний в низкоразмерных системах, обеспечивающее возрастание фактора мощности;
- энергетическая фильтрация носителей тока.

## 1.3 Кристаллическая структура и свойства соединений на основе теллурида висмута

### 1.3.1 Основные физические свойства теллурида висмута

Как указывалось выше, основными низкотемпературными термоэлектрическими материалами являются теллурид висмута  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и сплавы на его основе [11, 31-33].

Теллурид висмута имеет ромбоэдрическую структуру, соответствующую пространственной группе симметрии  $R\bar{3}m$ . Параметры элементарной ячейки, представленной на рис. 1.9, равны  $a_R = 10,477 \text{ \AA}$  и  $\alpha_R = 24^\circ 9' 32''$ . Кристаллическую структуру  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  часто схематически представляют в виде квинтетов. Квинтет представляет собой набор 5 атомных слоев, ориентированных перпендикулярно оси симметрии третьего порядка. Всего на каждую гексагональную элементарную ячейку приходится 3 квинтета. В квинтете атомы каждого слоя формируют плоскую гексагональную решетку, причем атомные слои в квинтете чередуются в следующей последовательности:  $-\text{Te}^{(1)} - \text{Bi} - \text{Te}^{(2)} - \text{Bi} - \text{Te}^{(1)} -$ . В каждом квинтете у атомов  $\text{Te}^{(2)}$  имеются в качестве ближайших соседей 6 атомов  $\text{Bi}$  (из каждого соседнего слоя по 3 атома). Атом  $\text{Te}^{(1)}$  связан с одной стороны с тремя атомами  $\text{Bi}$ , а с противоположной стороны – с тремя атомами  $\text{Te}^{(1)}$ . В квинтете атомы каждого последующего слоя расположены над центрами треугольников, образованных атомами предыдущего слоя. Таким образом, формируется плотная гексагональная упаковка.

Теллурид висмута принадлежит к группе соединений со смешанным типом связи. В рассмотренных выше квинтетах химические связи  $\text{Bi} - \text{Te}^{(2)}$  и  $\text{Bi} - \text{Te}^{(1)}$  являются преимущественно ковалентными и с незначительным вкладом ионной связи. Химическая связь  $\text{Te}^{(1)} - \text{Te}^{(1)}$  между квинтетами структуры является слабой связью (связью Ван-дер-Ваальса). Слабость этой связи приводит к тому, что кристаллы  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  могут легко скалываться по плоскости (0001).

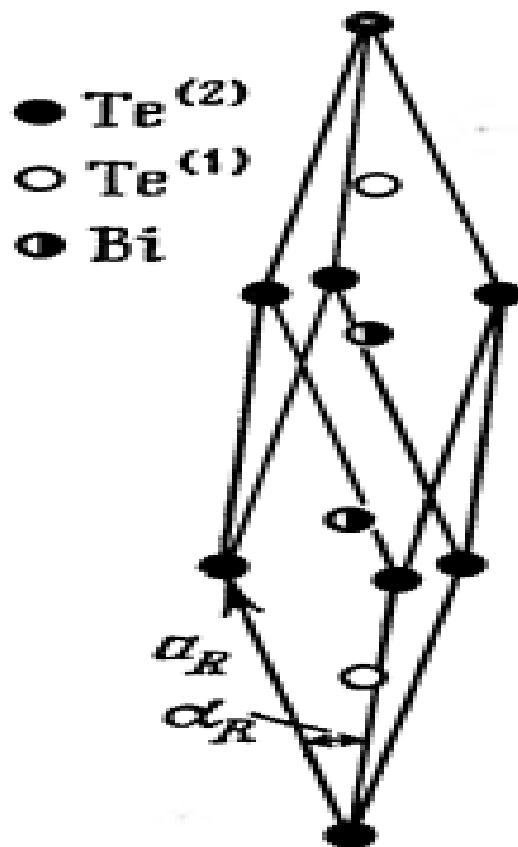


Рис. 1.9 Элементарная ячейка  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [31]

Наличие слоистой кристаллической структуры определяет сильную анизотропию многих физических свойств теллурида висмута. Так, экспериментально определенная анизотропия теплопроводности кристаллической решетки характеризуется соотношением  $k_{lat\parallel}/k_{lat\perp} \approx 2 - 3$  (рис. 1.10). На этом рисунке показаны температурные зависимости общей теплопроводности и теплопроводности кристаллической решетки  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , измеренные вдоль ( $k_{latt\parallel}$ ) и поперек ( $k_{latt\perp}$ ) плоскостей скола кристалла.

При понижении температуры электропроводность теллурида висмута возрастает. При температуре 20 К значение электропроводности примерно в 10 раз больше значения при комнатной температуре. Ниже 20 К электропроводность практически не меняется, что свидетельствует об отсутствии «вымораживания» свободных носителей заряда даже при таких

низких температурах. Температурные зависимости удельной электропроводности  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , как электронного, так и дырочного типов проводимости, отличающихся концентрацией носителей заряда, представлены на рис. 1.11. При измерении электропроводности электрический ток был направлен вдоль плоскостей скола кристалла.

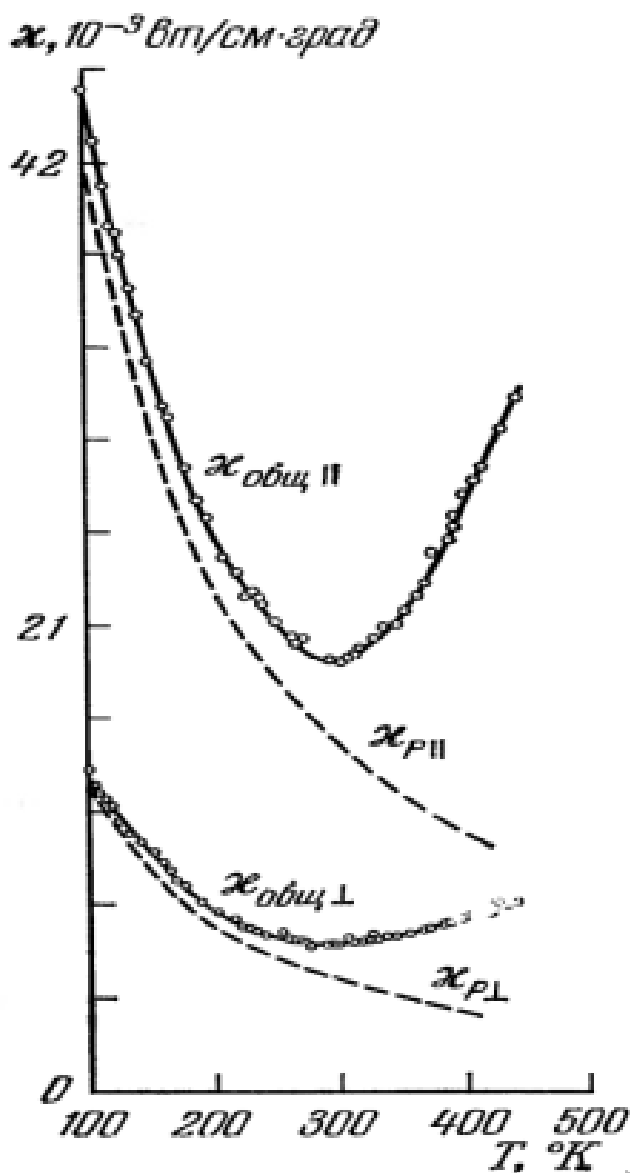


Рис. 1.10 Общая и решеточная теплопроводность кристаллической решетки  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [31]

Ширина запрещенной зоны чистого  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  составляет  $\sim 0,17$  эВ. В твердых растворах  $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3$  ширина запрещенной зоны значительно возрастает.

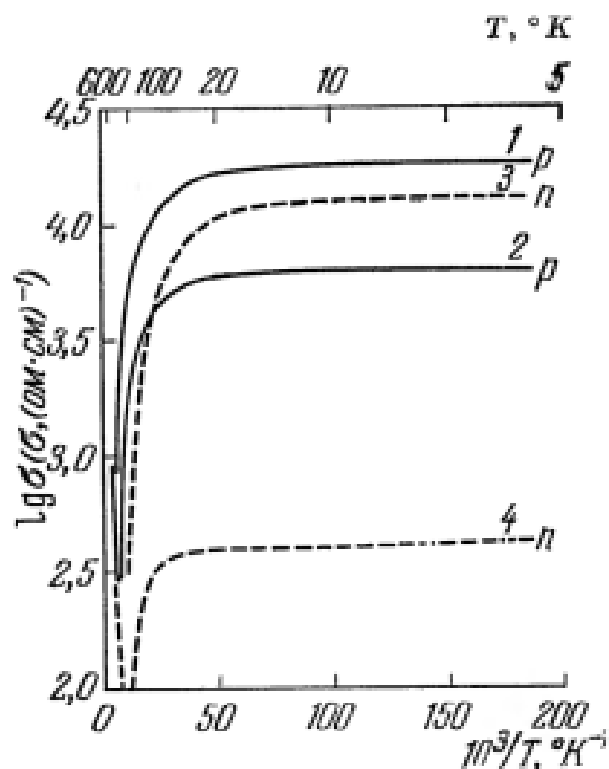


Рис. 1.11 Температурная зависимость электропроводности  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$   $n$ - и  $p$ -типа проводимости с разной концентрацией носителей заряда [31]

### 1.3.2 Влияние легирования редкоземельными элементами на термоэлектрические свойства теллурида висмута

В настоящее время интенсивно исследуется возможность повышения термоэлектрической добротности сплавов на основе теллурида при легировании различными редкоземельными элементами [34-43]. Среди легирующих элементов были использованы Lu, Sm, Er, Ce, La, Y.

Полученные результаты изучения влияния легирования редкоземельными элементами на термоэлектрические свойства  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  позволили сделать следующие выводы:

- Легирование Ce, La и Lu приводит к увеличению термоэлектрической добротности теллурида висмута. Максимальное увеличение  $ZT$  ( $\sim 1,7$ ) было обнаружено при легировании Lu для соединения  $\text{Bi}_{1,9}\text{Lu}_{0,1}\text{Te}_3$  (рис. 1.12, [34]).

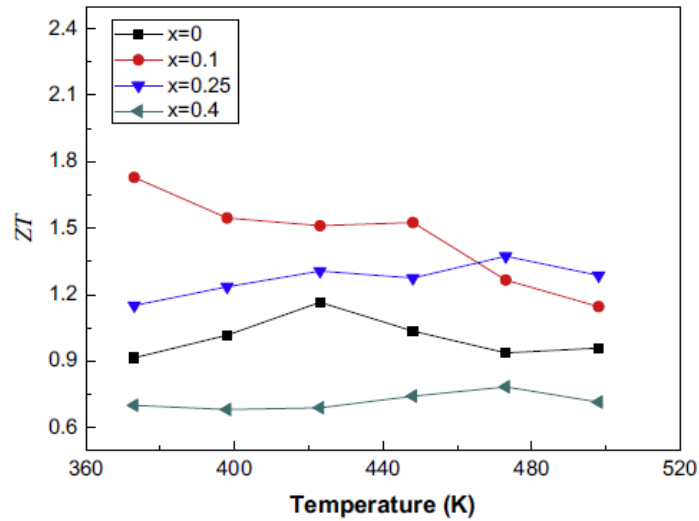


Рис. 1.12 – Влияние концентрации Lu на температурную зависимость  $ZT$  соединения  $\text{Bi}_{2-x}\text{Lu}_x\text{Te}_3$  [34]

- Атомы редкоземельных элементов в структуре  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ведут себя как доноры, т.е. основными носителями заряда являются электроны, что следует как из результатов изучения эффекта Зеебека, так и эффекта Холла (см., например, рис. 1.13 [43]).

•

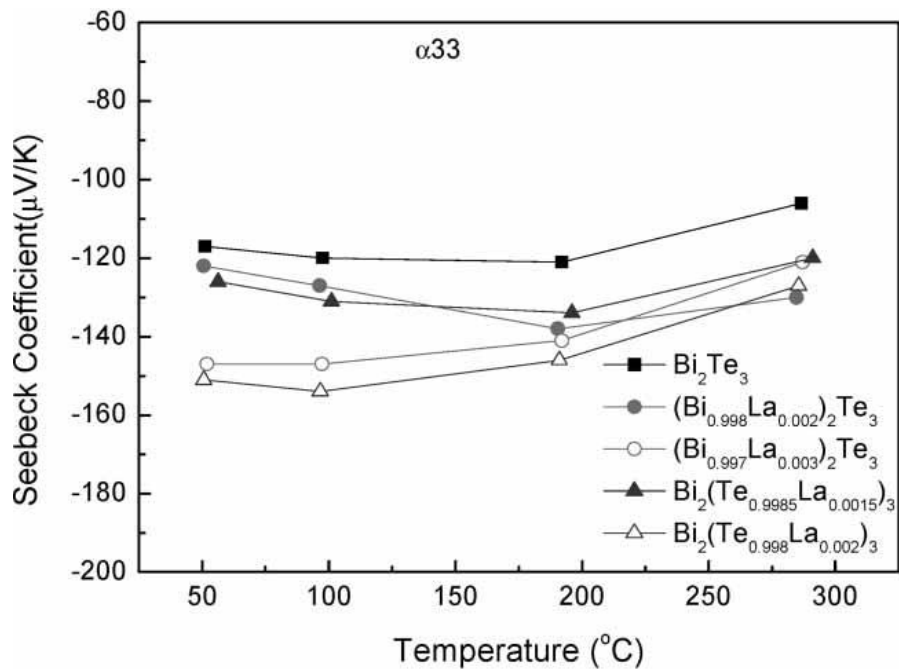


Рис. 1.13 Температурная зависимость коэффициента Зеебека соединения  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , легированного La [43]

- Удельное электрическое сопротивление теллурида висмута в результате легирования редкоземельными элементами может как увеличиваться (например, в случае использования Ce и Sm, [35]), так и уменьшаться (для Lu и La [57]). Результат влияния легирования определяется типом и концентрации легирующего элемента, а также положения, занимаемого атомом легирующего элемента в кристаллической структуре  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .
- Изменение коэффициента Зеебека теллурида висмута при легировании согласуется с изменением удельного электрического сопротивления. Согласно выражению (1.10), увеличение концентрации носителей заряда вследствие легирования приведет к уменьшению электрического сопротивления и росту коэффициента Зеебека. Во многих случаях на температурной зависимости коэффициента Зеебека наблюдается высокотемпературный максимум. Положение максимума зависит от типа и концентрации редкоземельного элемента.
  - Подобно удельному электрическому сопротивлению, направление изменения теплопроводности (уменьшение или увеличение) также зависят от типа и концентрации легирующего элемента. Варьируя эти параметры, можно обеспечить существенное снижение, как электронного, так и решеточного вклада в полную теплопроводность теллурида висмута, что благоприятствует росту термоэлектрической добротности (см., например, рис. 1.14 и 1.15, [43]).

Влияние легирование редкоземельными элементами на термоэлектрические свойства теллурида висмута, может заключаться в следующем:

- Определение типа и концентрации основных носителей тока, что ведет к увеличению электропроводности и уменьшению коэффициента Зеебека).
- Формирование различных точечных дефектов, служащих дополнительными центрами рассеяния для электронов и влияющих



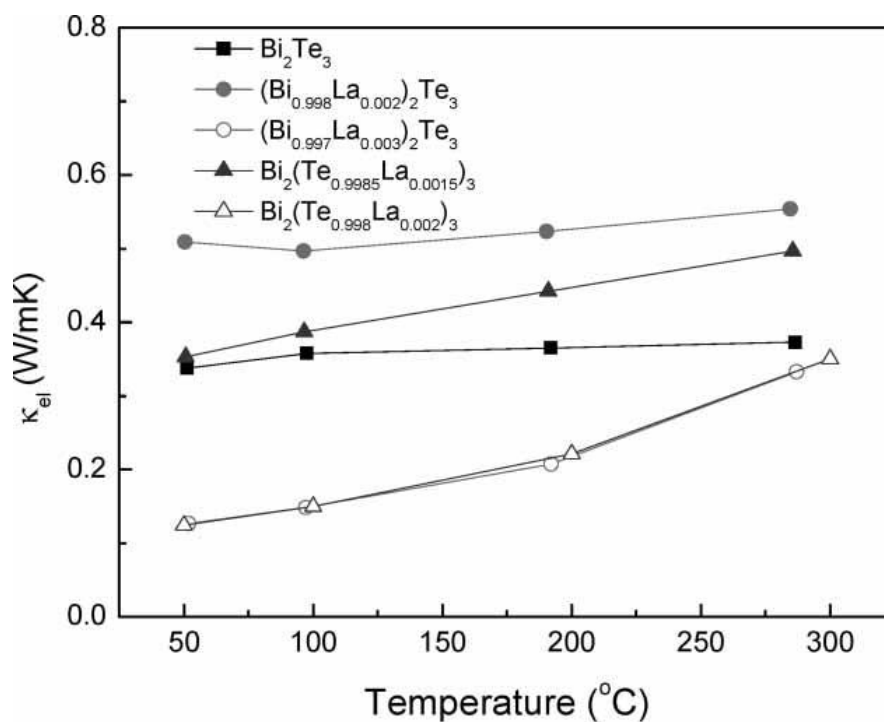


Рис. 1.14 Влияние концентрации La на температурную зависимость электронной теплопроводности соединения  $\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{Te}_3$  [43]

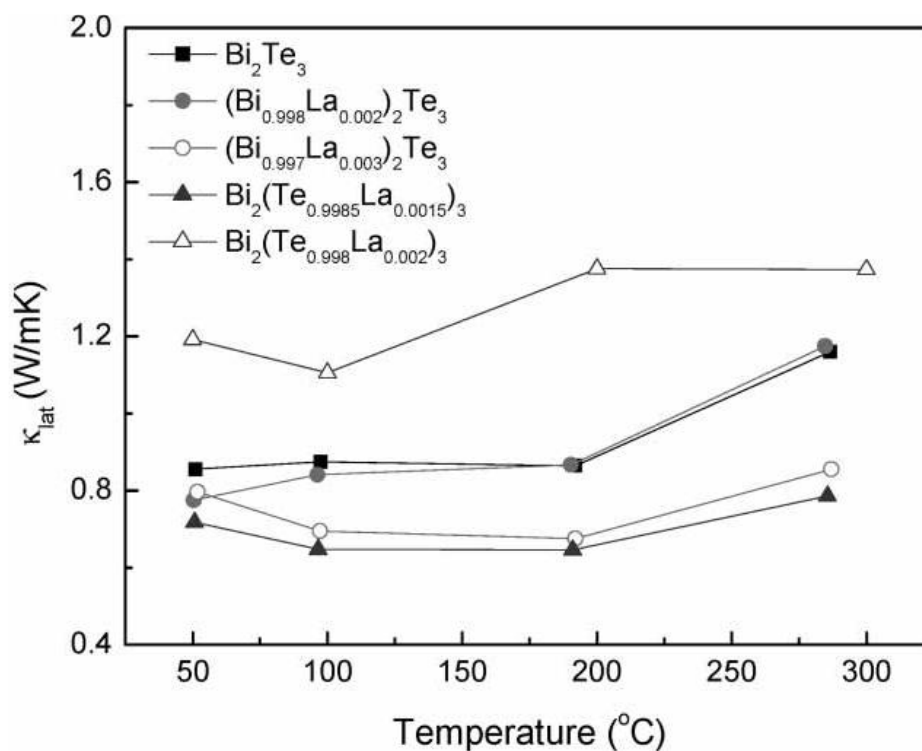


Рис. 1.15 Влияние концентрации La на температурную зависимость решеточной теплопроводности соединения  $\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{Te}_3$  [43]

на электропроводность и коэффициент Зеебека. Также такие точечные

дефекты могут рассеивать фононы, уменьшая решеточную теплопроводность.

- Появление дополнительного механизма рассеяния носителей тока при их взаимодействии с магнитными моментами атомов редкоземельных элементов, что приведет к дополнительному уменьшению электропроводности, известному как проявление эффекта Кондо.
- Формирование примесной зоны вблизи уровня Ферми с быстрым изменением плотности состояний электронов, обеспечивающей увеличение коэффициента Зеебека.

#### **1.4 Частные задачи исследования**

На основе обзора литературы можно сделать вывод, что легирование различными редкоземельными элементами является перспективным способом увеличения термоэлектрической добротности теллурида висмута. Факторами, способствующими увеличению термоэлектрической добротности этого соединения, легированного редкоземельными элементами, являются: 1) увеличение электропроводности, так атомы редкоземельных элементов ведут себя как донорная примесь в структуре  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , 2) снижение теплопроводности, как за счет появления точечных дефектов (примесных атомов), так и за счет формирования неоднородной структуры теллурида висмута в случае неоднородного распределения легирующего элемента, 3) увеличение коэффициента Зеебека при формировании примесной зоны с резонансными уровнями.

Целью настоящей работы является идентификация и анализ физических механизмов, определяющих повышение термоэлектрической добротности теллурида висмута, легированного редкоземельными элементами.

Для достижения поставленной цели в работе были решены следующие частные научные и технологические задачи:

- Получение объемных образцов теллурида висмута, легированного редкоземельными элементами, с воспроизводимой структурой, фазовым и элементным составом и термоэлектрическими свойствами.
- Выявление особенностей термоэлектрических свойств (удельное электрическое сопротивление, коэффициент Зеебека и полная теплопроводность) полученных образцов. Определение термоэлектрической добротности образцов.
- Определение на основе изучения эффекта Холла типа, концентрации и подвижности основных носителей тока в полученных образцах.
- Анализ температурных зависимостей термоэлектрических свойств в рамках соответствующих моделей и механизмов с получением оценок физических величин, присутствующих в этих моделях и механизмах.

## **2 Материал, методы исследований и техника безопасности**

### **2.1 Получение экспериментальных образцов теллурида**

## **висмута, легированного редкоземельными элементами**

Технологическая схема получения образцов составов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_{1,95}\text{Lu}_{0,05}\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_{1,9}\text{Lu}_{0,1}\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_{1,8}\text{Lu}_{0,2}\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_{1,9}\text{Tm}_{0,1}\text{Te}_3$ , используемая в настоящей работе, включала два основных этапа:

- Синтез исходного порошка.
- Компактирование и спекание объемного материала на основе исходного порошка.

Сольвотермально-микроволновой метод был использован для синтеза исходных порошков в неводных средах при высоких температуре и давлении [44]. В этом методе нагрев реакционной среды осуществляется с помощью микроволнового излучения. Метод объединяет преимущества сольвотермального и микроволнового синтеза. Преимуществами сольвотермального синтеза является то, что он позволяет целенаправленно изменять морфологию и размер синтезируемых частиц. Это достигается, в основном, с помощью варьирования продолжительности, температуры и давления синтеза, состава растворителя, концентрация прекурсоров. Преимуществами микроволнового нагрева является то, что он отличается высокой скоростью и низкой инерционностью нагрева, однородностью нагрева по всему объему реакционной среды, отсутствием контакта между нагревателем и реагентами и высоким коэффициентом полезного действия. Важно также отметить, что формирующиеся в условиях микроволнового нагрева частицы, как правило, имеют узкое распределение по размерам. Это связано с тем, что в реакционной системе сведены к минимуму локальные перегревы и другие температурные неоднородности. Также микроволновой метод позволяет получать частицы меньшего размера в сравнении с традиционными методами нагрева, что обусловлено сокращением времени химической реакции и увеличением скорости нагрева.

Для синтеза исходных порошков в работе использовали лабораторную микроволновую систему MARS 6, позволяющую осуществлять синтез при

следующих параметрах: 1) температура до 573 К; 2) давление до 5 МПа. Микроволновая система MARS 6 схематически изображена на рисунке 2.1.

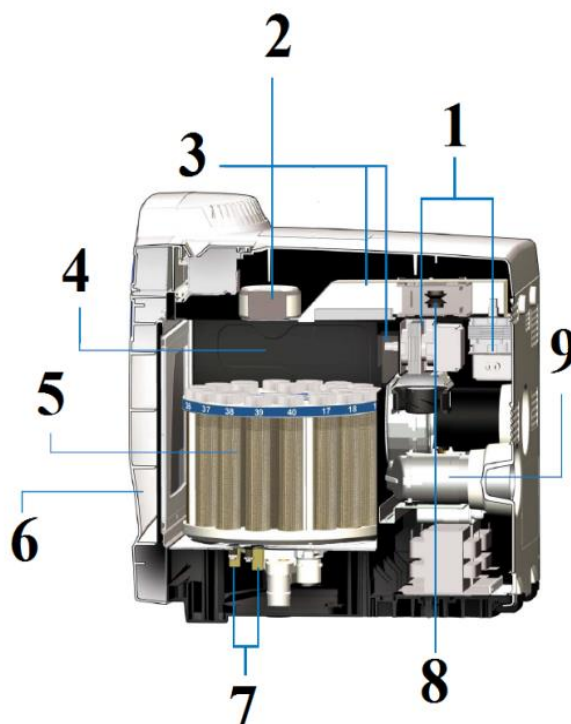


Рис. 2.1 Схема лабораторной микроволновой системы MARS 6: 1) магнетроны общей мощностью 1800 Вт; 2) изолирующий трансформатор; 3) волноводы; 4) камера; 5) реакционные сосуды; 6) дверь с системой блокировки; 7) внешние ИК-датчики для подсчета количества реакционных сосудов и контроля температуры; 8) устройство поглощения отраженного микроволнового излучения

Для синтеза исходных порошков использовали тефлоновые сосуды объемом 100 мл. В процессе синтеза мощность микроволнового излучения составляла 1000 Вт, а частота излучения - 2,45 ГГц, время воздействия микроволнового излучения на реакционную смесь при температуре 463 К и максимальном давлении 40 бар было 15 минут.

В качестве исходных веществ использовали: оксид висмута  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (х.ч., производитель «Acros Organics»), оксид теллура  $\text{TeO}_2$  (х.ч., «Acros Organics»), оксид лютеция  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  (х.ч., «Acros Organics»), оксид тулия  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  (х.ч., «Acros Organics»), этиленгликоль  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$  (ч.д.а. «Вектон»); N,N-диметилформамид

$C_3H_7NO$  (х.ч., «АО Реахим»), азотная кислота концентрированная  $HNO_3$  (х.ч., «АО Реахим»).

Для получения объемных материалов на основе исходных порошков применяли метод искрового плазменного спекания (ИПС), являющийся в настоящее время одним из наиболее перспективных методов консолидации материалов [45].

При использовании данного метода спекание материала осуществляется импульсными электрическими токами и при одновременном приложении к материалу механического давления. На рис. 2.2 представлена схема установки, реализующей метод ИПС.

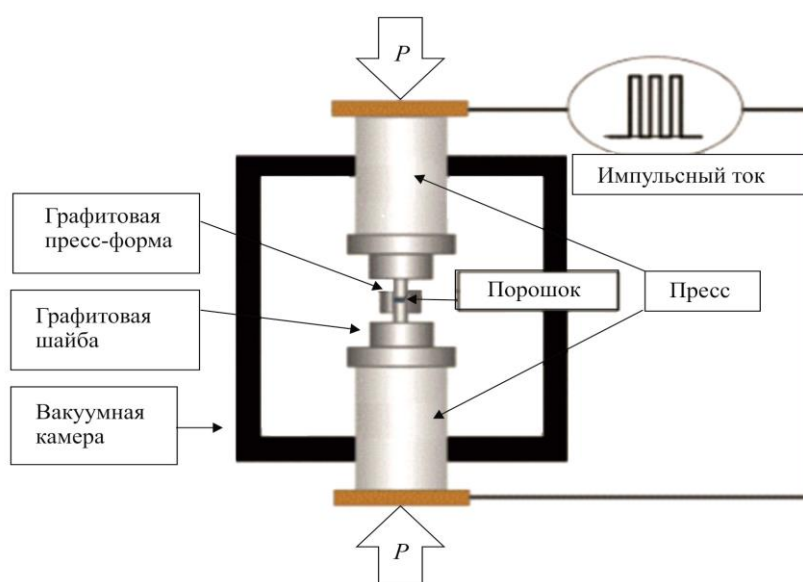


Рис. 2.2 Упрощенная схема установки для ИПС [45]

При выполнении данной работе использовали установку искрового плазменного спекания SPS-25. Параметры установки: 1) максимальная температура до 2600 °С; 2) давление прессования до 60 МПа; 3) максимальный ток до 10 кА.

Спекание исследуемых в работе материалов осуществляли при давлении 40 МПа температуре в 683 К течение 5 минут в атмосфере аргона.

## 2.2 Методы исследования термоэлектрических свойств

### 2.2.1 Измерение удельного электрического сопротивления и

## коэффициента Зеебека

Для измерения удельного электрического сопротивления  $\rho$  и коэффициента Зеебека  $S$  в настоящей работе применяли систему ZEM-3. Эти термоэлектрические свойства измеряли четырехзондовым методом в диапазоне температур от 300 до 650 К в атмосфере гелия. На рисунках 2.3 и 2.4 представлены принципиальные схемы измерения.

Для измерения электрического сопротивления между контактами 3 пропускали электрический ток  $I$  и одновременно измеряли падение электрического напряжения  $V$  между контактами 1. Далее, с использованием закона Ома, рассчитывали значение сопротивления образца  $R$  по формуле

$$R = \frac{V}{I}. \quad (2.1)$$

Затем, зная  $R$  и геометрические размеры образца, определяли удельное электрическое сопротивление по формуле

$$\rho = \frac{R \cdot S}{l}. \quad (2.2)$$

Здесь  $S$  – площадь поперечного сечения образца и  $l$  – расстояние между контактами 1.

Для измерения коэффициента Зеебека вдоль исследуемого образца, зажатого между двумя контактными площадками, создавали градиент температур за счет нагрева одной из них. Затем с помощью измерительных зондов 1 одновременно измеряли разность потенциалов и разность температур между ними. Для расчета коэффициента Зеебека использовали следующую формулу

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T}. \quad (2.3)$$

Здесь  $\Delta V$  – разность потенциалов (ЭДС) и  $\Delta T$  – разность температур между измерительными зондами.



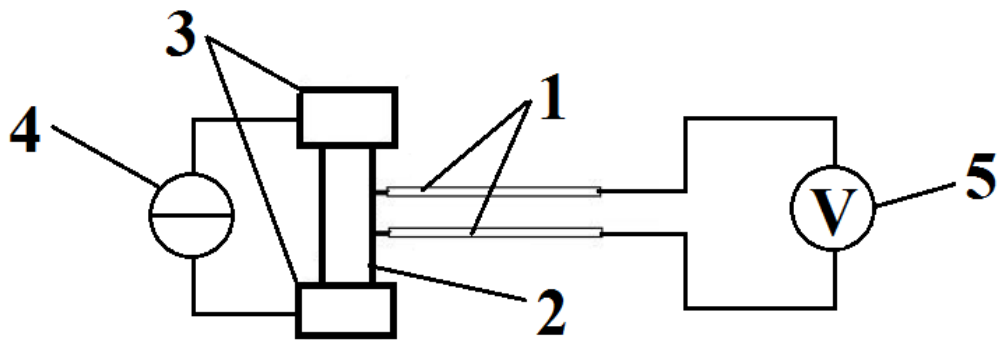


Рис. 2.3 Блок-схема установки для измерения удельного электрического сопротивления: 1) зонды для измерения разности электрических потенциалов (измерительные зонды); 2) исследуемый образец термоэлектрического материала; 3) зонды для подачи постоянного электрического тока(токовые зонды); 4) источник постоянного тока изменяемой полярности; 5) устройство для измерения разности электрических потенциалов

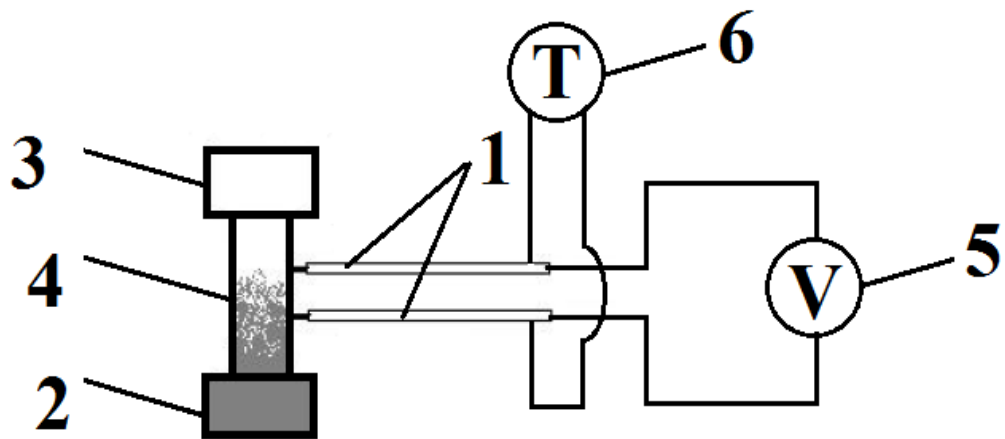


Рис. 2.4 Блок-схема установки для измерения коэффициента Зеебека: 1) зонды для измерения разности температур и разности электрических потенциалов (измерительные зонды); 2) контакт с дополнительным нагревом, для создания градиента температуры вдоль образца; 3) контакт без дополнительного нагрева; 4) исследуемый образец термоэлектрического материала; 5) устройство измерения разности электрических потенциалов; 6) устройство измерения разности температур между измерительными зондами

При проведении измерений использовали образцы в виде прямоугольных параллелепипедов размерами 4 x 4 x 10 мм<sup>3</sup> (рис. 2.8). Противоположные стороны образцов были плоскопараллельны. Для обеспечения хорошего электрического и теплового контакта, грани образца, контактирующие с токовыми зондами, тщательно шлифовали.

### 2.2.2 Определение удельной теплопроводности

Для определения удельной теплопроводности  $k$  предварительно измеряли температуропроводность  $\alpha$  и удельную теплоемкость  $C_p$ . Измерения проводили методом лазерной вспышки в интервале температур от 300 до 650 К в вакууме на установке ТС-1200Н. Удельную теплопроводность определяли по формуле

$$k = \alpha \cdot C_p \cdot d. \quad (2.4)$$

Здесь  $d$  – плотность образца.

При использовании метода лазерной вспышки короткий лазерный импульс поглощается в тонком слое фронтальной поверхности плоского образца, который имеет форму таблетки. Изменение температуры, обусловленное лазерной вспышкой, регистрируется на обратной поверхности таблетки (рис. 2.5).

Для определения изменения температуры, коэффициента температуропроводности и теплоемкости образца используют следующие выражения

$$T = \frac{Q}{d \cdot C_p \cdot L} \left[ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(\frac{-n^2 \pi^2}{l^2}\right) \alpha t \right], \quad (2.5)$$

$$\alpha = 1,37 \frac{l^2}{\pi^2 t_{1/2}}, \quad (2.6)$$

$$C_p = \frac{Q}{T_{max} \cdot m}, \quad (2.7)$$

Здесь  $L$  – толщина образца (м);  $m$  – масса образца (кг);  $t$  – время (с);  $t_{1/2}$

– время достижения половины амплитуды перегрева образца (К);  $Q$  – энергия, поглощенная образцом (Дж);  $T_{max}$  – амплитуда перегрева образца (К).

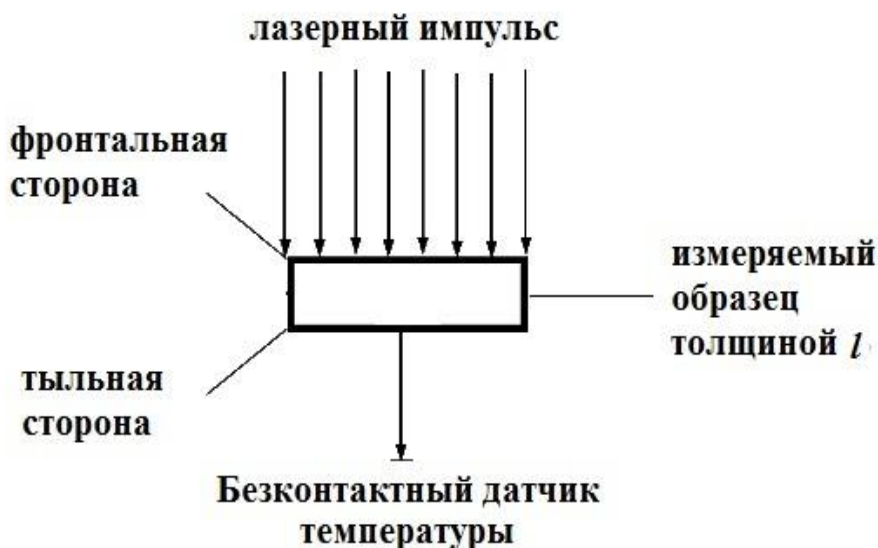


Рис. 2.5 Принципиальная схема измерения теплопроводности и теплоемкости методом лазерной вспышки

Для анализа результатов измерения теплопроводности, полученных методом лазерной вспышки, применяется метод Паркера [46]. Этот метод основан на использовании аналитического решения задачи теплопроводности в случае цилиндрического образца.

Применение метода Паркера возможно при следующих допущениях:

- адиабатный, гомогенный, изотропный образец;
- однородный импульсный нагрев;
- стремящаяся к нулю длительность импульса, т.е. импульс должен описываться распределением Дирака.

При действии лазерной вспышки на идеальный образец в идеальных условиях температура его обратной поверхности сначала увеличивается до определенного значения, а затем остается постоянной (рис. 2.6, кривая А). Так как создать идеальные условия практически невозможно, на реальных кривых наблюдаются максимумы (кривые Б и В на рис.2.6). Для учета реальных

условий были разработаны различные методики и приемы, учитывающие неидеальность условий эксперимента. Главными источниками неидеальности условий среди них являются

- потери тепла и излучение поверхности образца;
- конечность лазерного импульса;
- неоднородность импульсного нагрева;
- неомогенность и неизотропность материала (например, в случае композитов).

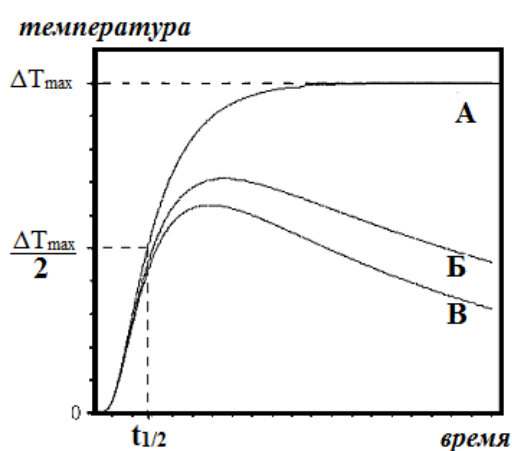


Рис. 2.6 График изменения температуры на обратной поверхности образца в зависимости от времени. А – идеальная кривая; , Б и В – реальные кривые

Используя зависимость температуры обратной поверхности образца от времени, с помощью выражения (2.5) рассчитывают коэффициент температуропроводности. Далее, зная поглощенную образцом энергию, а также его толщину, диаметр и массу, определяют теплоемкость, плотность и теплопроводность материала.

Необходимо учесть, что хотя определение температуропроводности является абсолютным методом, теплоемкость материала определяют дифференциальным методом. Это значит, что пробу испытывают относительно образца сравнения - сапфира (рис. 2.7).

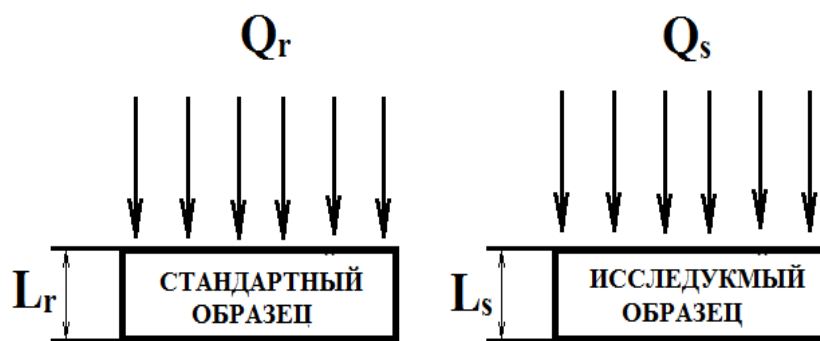


Рис. 2.7 Принципиальная схема измерения температуропроводности и теплоемкости методом лазерной вспышки

Образец сравнения и исследуемый образец адсорбируют одинаковое количество энергии  $Q_r = Q_s$ , которое, в соответствии с выражением (2.7), можно определить как

$$Q = (\rho LS) \cdot C_p \Delta T. \quad (2.8)$$

С помощью измерения амплитуд перегрева исследуемого образца и сравнения образца, рассчитывают удельную теплоемкость исследуемого образца с помощью выражения

$$C_{ps} = \frac{\rho_r L_r C_{pr} \Delta T_r}{\rho_s L_s \Delta T_s}, \quad (2.9)$$

Здесь подстрочные индексы  $r$  и  $s$  относятся к стандартному и исследуемому образцу, соответственно.

Для расчета теплопроводности из значений температуропроводности и теплоемкости использовали выражение (2.4). Для определения плотности образца измеряли его массу и геометрические размеры.

Измеренные или рассчитанные значения удельного электрического сопротивления, коэффициента Зеебека и удельной теплопроводности были использованы для расчета термоэлектрической добротности  $ZT$  образцов исследуемых материалов с помощью выражения (1.1).

### 2.2.3 Исследование эффекта Холла

Для изучения эффекта Холла применяли установку Cryogenics Free. Установка Cryogenics Free позволяет проводить измерение Э.Д.С. Холла в интервале температур 1,6 – 300 К и в магнитном поле до 5 Т.

Для изучения эффекта Холла использовали образцы в форме квадратных пластин толщиной ~1 мм и стороной квадрата ~5 мм. Специальная проводящая паста на основе серебра была использована для создания электрических контактов с конфигурацией, соответствующей положению токовых и Холловских контактов. Электрический ток  $j$  протекал в плоскости пластины. Контакты для измерения Э.Д.С. Холла были расположены перпендикулярно токовым контактам. Вектор индукции магнитного поля  $B$  был направлен перпендикулярно плоскости пластины. Э.Д.С. Холла  $V_H$  определяли по формуле

$$V_H = R_H j B b, \quad (2.10)$$

Здесь  $R_H$  – постоянная Холла и  $b$  – ширина образца.

Концентрацию основных носителей заряда  $n$  определяли из выражения для постоянной Холла для полупроводника с электронным типом проводимости

$$R = -\frac{1}{en}. \quad (2.11)$$

Для определения Холловский подвижности  $\mu_H$  носителей заряда использовали значения постоянной Холла и удельного электрического сопротивления  $\rho$ , измеренные при одной и той же температуре в соответствии с выражением

$$\mu_H = \frac{R}{\rho}. \quad (2.12)$$

## 2.3 Техника безопасности при выполнении работ

Общие требования к безопасному выполнению работ должны обеспечиваться в соответствии со стандартами системы безопасности труда (ССБТ), «Правилами техники безопасности при эксплуатации электроустановок потребителей (ПТБ), инструкциями по охране труда и руководствами пользователя используемых научных установок и приборов.

Необходимо знать специфические свойства применяемых веществ и соблюдать установленные правила работы с ними.

При изготовлении экспериментальных образцов необходимо соблюдать требования следующих инструкций и правил по охране труда:

- ПОТ РМ 003-97 «При выполнении кузнечно-прессовых работ».
- ИОТ № 052 – 2007 «По оказанию первой доврачебной медицинской помощи пострадавшим в результате несчастного случая».
- ИОТ № 053 – 2007 «Меры доврачебной помощи пострадавшим от электрического тока».
- ИОТ № 055 – 2007 «По технике безопасности и пожарной безопасности при работе с электронагревательными приборами».
- ИОТ № 090 – 2008 «При проведении работ на термических печах».

Все эксплуатируемые электроустановки должны соответствовать требованиям «Правил технической эксплуатации электроустановок потребителей» и др. нормативных документов. Эксплуатация электрооборудования без заземления не допускается.

### 3 Результаты исследований и их обсуждение

#### 3.1 Кристаллическая и зеренная структура, фазовый и элементный состав образцов исследуемых материалов

Прежде чем переходить к анализу термоэлектрических свойств образцов исследуемых материалов на основе теллурида висмута, легированных редкоземельными элементами, приведем результаты аттестации этих образцов. Аттестация заключалась в изучении кристаллической и зеренной структуры, фазового и элементного состава.

Для изучения кристаллической структуры и фазового состава образцов использовали рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ, выполненный с помощью порошкового дифрактометра SmartLab-Rigaku с использованием  $\text{CuK}_\alpha$  - излучения. На рис. 3.1 представлены дифрактограммы образцов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (а),  $\text{Bi}_{1,9}\text{Lu}_{0,1}\text{Te}_3$  (б) и  $\text{Bi}_{1,9}\text{Tm}_{0,1}\text{Te}_3$  (с), снятые при комнатной температуре. Из анализа дифрактограмм следует, что все образцы характеризуются наличием единственной гексагональной фазы (пространственная группа симметрии  $R\bar{3}m$ ), типичной для чистого  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Никаких следов примесных фаз обнаружено не было. Поскольку атомы Lu и Tm должны замещать атомы Bi в кристаллической решетке  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , параметры решетки должны изменяться. Параметры элементарной ячейки  $a$  и  $c$ , рассчитанные с помощью метода Ритвельда, приведены в Таблице 3.1. Как видно из таблицы, разница в значении этих параметров для нелегированного и легированного образцов очень мала и находится на уровне погрешности рентгеноструктурного анализа. Это может связано с тем, что различие в ионных радиусах Bi, Lu и Te тоже очень мало (согласно [47] ионные радиусы: Lu 1,001 Å, Tm 1.020 Å и Bi 1,100 Å).

На рис. 3.2 представлены дифрактограммы образцов  $\text{Lu}_x\text{Bi}_{2-x}\text{Te}_3$  с  $x = 0; 0,05; 0,1$  и  $0,2$ . Здесь также все дифрактограммы индексируются в соответствии с гексагональной структурой с пространственной группы симметрии  $R\bar{3}m$ ; наличия примесных фаз обнаружено не было.



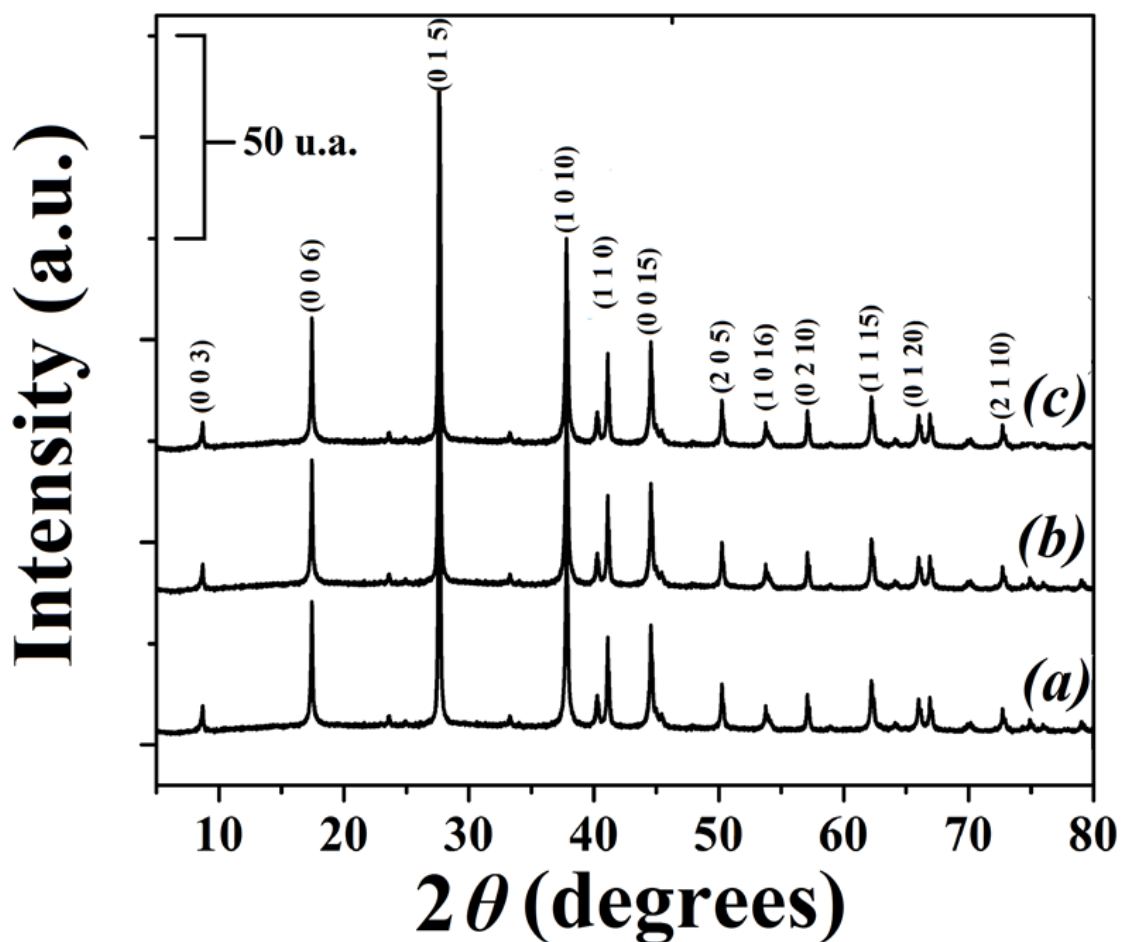


Рис. 3.1 Дифрактограммы образцов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (a),  $\text{Bi}_{1,9}\text{Lu}_{0,1}\text{Te}_3$  (b) и  $\text{Bi}_{1,9}\text{Tm}_{0,1}\text{Te}_3$  (c), снятые при комнатной температуре

Таблица 3.1

Параметры кристаллической структуры и элементный состав образцов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_{1,9}\text{Lu}_{0,1}\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_{1,9}\text{Tm}_{0,1}\text{Te}_3$

Образец	$a$ , Å	$c$ , Å	Bi, ат. %	Te, ат. %	Lu, ат. %	Tm, ат. %
$\text{Bi}_2\text{Te}_3$	4,385	30,476	40,00	60,00	-	-
$\text{Bi}_{1,9}\text{Tm}_{0,1}\text{Te}_3$	4,387	30,484	38,04	60,00	-	1,96
$\text{Bi}_{1,9}\text{Lu}_{0,1}\text{Te}_3$	4,388	30,481	38,03	60,00	1,98	-

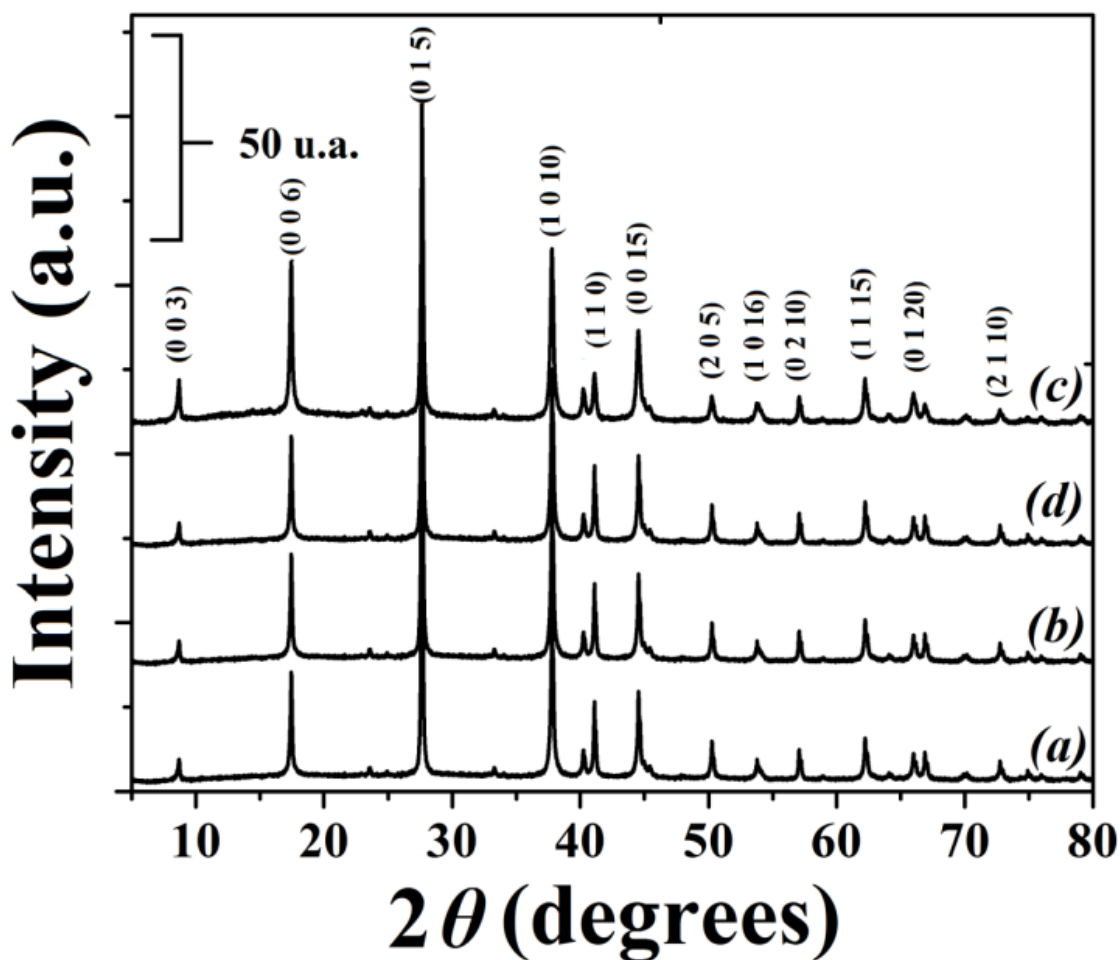
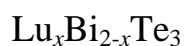


Рис. 3.2 Дифрактограммы образцов,  $\text{Lu}_x\text{Bi}_{2-x}\text{Te}_3$  с  $x = 0$  (a), 0,05 (b), 0,1 (c) и 0,2 (d), снятые при комнатной температуре

Для этих образцов параметры элементарной ячейки не определяли, учитывая их малое изменение при легировании теллурида висмута редкоземельными элементами (см. Таблицу 3.1).

Для точного определения элементного состава образцов исследуемых материалов использовали эмиссионный спектрометр с индуктивно связанной плазмой ICPE-9000. Результаты такого определения представлены в Таблицах 3.1 (для образцов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_{1,9}\text{Lu}_{0,1}\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_{1,9}\text{Tm}_{0,1}\text{Te}_3$ ) и 3.2 (для образцов  $\text{Lu}_x\text{Bi}_{2-x}\text{Te}_3$  с  $x = 0$ ; 0,05; 0,1 и 0,2). Из этих таблиц видно, что содержание различной элементов находится в очень хорошем соответствии со стехиометрическим составом, используемым при получении образцов.

## Элементный состав образцов



$x$	Bi, ат. %	Te, ат. %	Lu, ат. %
0,00	40,13	59,87	-
0,05	39,07	59,92	1,01
0,10	38,07	59,95	1,98
0,20	36,03	59,98	3,99

Для определения распределения различных элементов был использован метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (входит как одна из функций в растровый электронный микроскоп Nova NanoSEM 450). Было обнаружено, что все элементы распределены однородно, агломерации элементов в пределах погрешности определения элементного состава обнаружено не было. В качестве примера на рис. 3.3 представлены карты распределения атомов Bi, Te и Lu по поверхности образца  $\text{Bi}_{1,9}\text{Lu}_{0,1}\text{Te}_3$ .

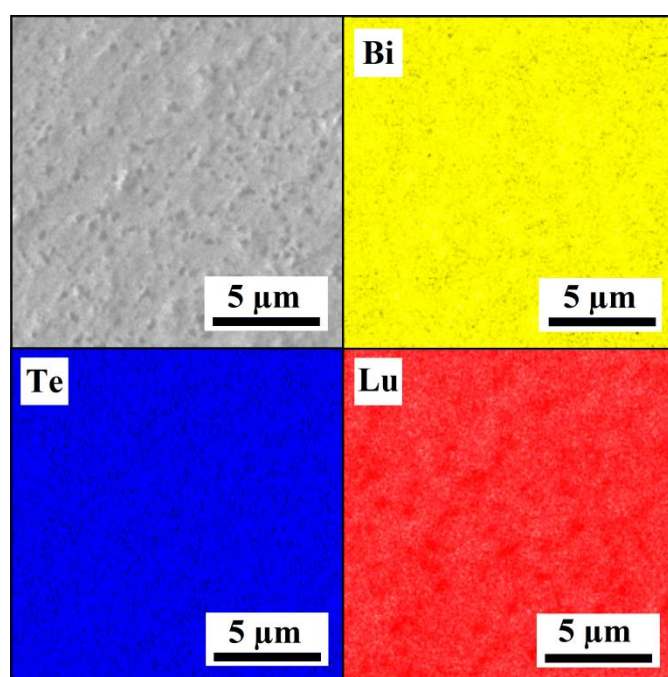


Рис. 3.3 Распределение различных элементов по поверхности образца



Для анализа зеренной структуры образцов исследуемых материалов также был использован растровый электронный микроскоп Nova NanoSEM 450. Для всех образцов зеренная структура была представлена хорошо выраженными отдельными зернами, имеющими кристаллическую огранку и с размерами порядка 1 мкм. Существенных отличий в зеренных структурах образцов различного состава не наблюдалось. Зеренная структура образца  $\text{Bi}_{1,9}\text{Lu}_{0,1}\text{Te}_3$  представлена на рис. 3.4.

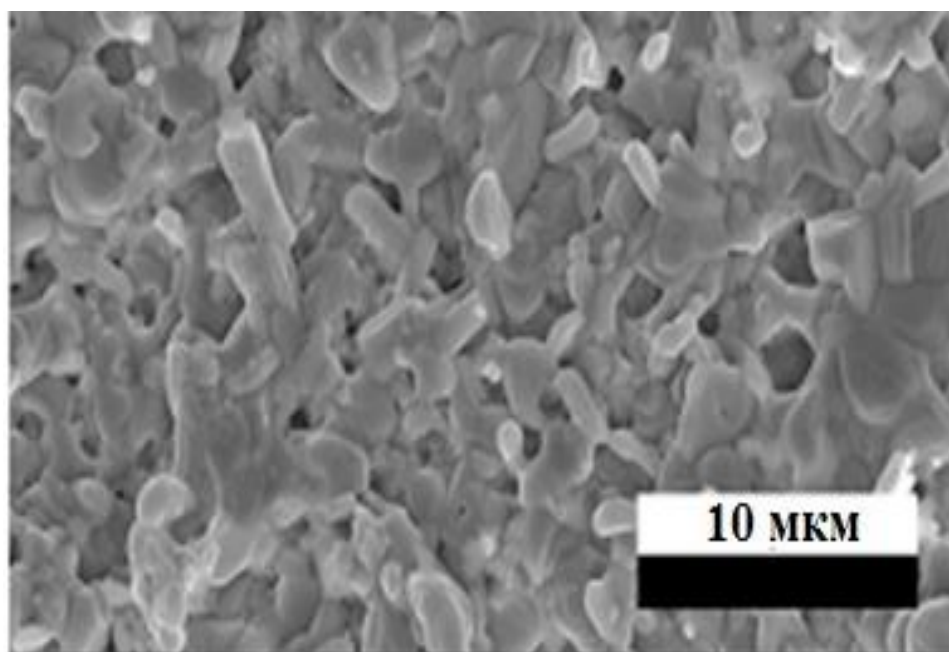
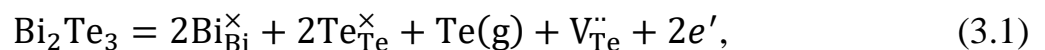


Рис. 3.4 Изображение поверхности образца  $\text{Bi}_{1,9}\text{Lu}_{0,1}\text{Te}_3$ , полученное с помощью растровой электронной микроскопии

### 3.2 Тип, концентрация и Холловская подвижность носителей заряда

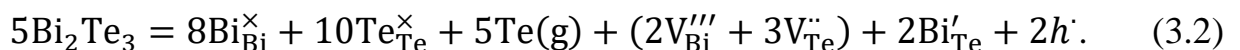
Согласно результатам изучения эффекта Холла, во всех исследованных образцах основными носителями заряда являются электроны, так как постоянная Холла имеет отрицательный знак.

Хорошо известно [48-50], что в теллуриде висмута и сплавах на его основе, тип и концентрация носителей заряда в значительной мере определяются дефектной структурой. Типичными дефектами являются антиструктурные дефекты, когда атомы Bi замещают узлы Te (в этом случае появление отрицательно заряженного антиструктурного дефекта  $Bi'_{Te}$  приводит к образованию одной дырки  $h^{\bullet}$ ), вакансии в узлах Te (положительно заряженная вакансия  $V_{Te}^{\bullet\bullet}$  приводит к появлению двух электронов  $e'$  на дефект) и вакансии в узлах Bi (для отрицательно заряженных вакансий  $V_{Bi}'''$  появляются три дырки на дефект). Энергия испарения Te (52,55 кДж/Моль) значительно ниже, чем энергия испарения Bi (104,80 кДж/Моль), т.е. при высоких температурах во время синтеза материала преимущественно испаряет Te. Каждая вакансия  $V_{Te}^{\bullet\bullet}$  освобождает два свободных электрона, что можно выразить формулой



Здесь символ g соответствует газовой фазе.

Соотношение вакансий  $V_{Bi}'''$  и  $V_{Te}^{\bullet\bullet}$  всегда равно 2:3, что приводит к итоговому нулевому заряду, как показано в формуле (3.2)



Вследствие малой разницы в электроотрицательностях Te и Bi, будут формироваться антиструктурные дефекты, так как атомы Bi могут достаточно легко переходить из узла Bi в узел Te и, таким образом, давать одну дырку как свободный заряд (в соответствии с уравнением 3.2).

Для поликристаллических образцов оборванные химические связи на

границах зерен приведут к образованию дефицита Te, что может оказывать такой же эффект, как донорные центры. Именно по этой причине большинство поликристаллических образцов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  являются электронными полупроводниками.

Более того, для поликристаллических образцов, полученных деформационными методами (включая шаровой помол, горячее прессование, искровое плазменное спекание), деформация может дополнительно индуцировать эффекты, аналогичные действию донорной примеси. В этих методах деформация может приводить к перестройке кристаллической структуры, сопровождающейся образованием пар «вакансия - межузельный атом» типа 3 Te к 2 Bi [49]. Когда создается большое количество вакансий Bi, атомы Bi, занимающие Te, будут переходить обратно в свою исходную подрешетку, что приведет к формированию избыточных вакансий Te, что можно описать формулой

$$2V_{\text{Bi}}''' + 3V_{\text{Te}}'' + \text{Bi}_{\text{Te}}' = V_{\text{Bi}}''' + \text{Bi}_{\text{Bi}}^{\times} + 4V_{\text{Te}}'' + 6e'. \quad (3.3)$$

Таким образом, в соответствии с формулой, 6 избыточных электронов могут дополнительно образоваться.

Как вакансии (формула (3.1)), так и деформационные эффекты (формула 3.3), будут образовывать электроны как основные носители заряда в исследованных в работе материалах.

Определенные из результатов изучения эффекта Холла концентрации и подвижности электронов для образцов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_{1,9}\text{Lu}_{0,1}\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_{1,9}\text{Tm}_{0,1}\text{Te}_3$  представлены в Таблице 3.3.

Видно, что легирование Lu и Tm приводит к увеличению  $n$  и уменьшению  $\mu_H$ . Увеличение концентрации электронов обычно связывают с различием в электроотрицательностях атомов элементов, образующих антиструктурные дефекты, ответственные за образование дырок в  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (в соответствии с формулой (3.2)). Электроотрицательности Te, Bi, Lu и Tm равны соответственно 2.1, 2.02, 1.27 и 1.25 эВ. Большая разница в

электроотрицательностях для пар атомов Lu-Te и Tm-Te по сравнению с парой Bi-Te будет приводить к уменьшению концентрации антиструктурных дефектов в узлах Te, которые дают одну дырку на дефект и, тем самым, повышают концентрацию свободных электронов. Важно заметить, что значения электроотрицательностей для Lu и Te близки. Поэтому и концентрации электронов для соединений  $\text{Bi}_{1,9}\text{Lu}_{0,1}\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_{1,9}\text{Tm}_{0,1}\text{Te}_3$  также близки друг к другу.

Таблица 3.3

Концентрации, Холловские подвижности электронов для образцов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_{1,9}\text{Lu}_{0,1}\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_{1,9}\text{Tm}_{0,1}\text{Te}_3$

Образец	$n, 10^{19}, \text{см}^{-3}$	$\mu_H, \text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
$\text{Bi}_2\text{Te}_3$	1,2	420
$\text{Bi}_{1,9}\text{Tm}_{0,1}\text{Te}_3$	2,3	300
$\text{Bi}_{1,9}\text{Lu}_{0,1}\text{Te}_3$	2,4	360

Уменьшение подвижности электронов в  $\text{Bi}_{1,9}\text{Lu}_{0,1}\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_{1,9}\text{Tm}_{0,1}\text{Te}_3$  может быть связано с их дополнительным рассеянием на дефектах, образующихся в результате легирования [51, 52]. Этими дефектами являются точечные дефекты в структуре  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , образующиеся в случае замещения атомов Bi атомами Lu и Tm.

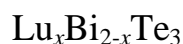
Как уже упоминалось выше, ионные радиусы  $\text{Lu}^{3+}$  и  $\text{Tm}^{3+}$  очень близки. Следовательно, различие в значениях  $\mu_H$  для  $\text{Bi}_{1,9}\text{Lu}_{0,1}\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_{1,9}\text{Tm}_{0,1}\text{Te}_3$  не может быть связано с различием ионных радиусов  $\text{Lu}^{3+}$  и  $\text{Tm}^{3+}$ . Однако, существует большое отличие в магнитных свойствах этих ионов. Так, ион  $\text{Tm}^{3+}$  имеет магнитный момент, равный  $7\mu_B$  ( $\mu_B$  - магнетон Бора), тогда как ион  $\text{Lu}^{3+}$  не имеет магнитного момента. В этом случае дополнительное рассеяние электронов на магнитных моментах ионов  $\text{Tm}^{3+}$  может приводить к появлению нового вклада в подвижность электронов. Тогда, подвижность электронов в

$\text{Vi}_{1,9}\text{Tm}_{0,1}\text{Te}_3$  должна быть ниже подвижности электронов в  $\text{Vi}_{1,9}\text{Lu}_{0,1}\text{Te}_3$ , что и наблюдалось экспериментально.

Концентрации и Холловские подвижности электронов для образцов  $\text{Lu}_x\text{Vi}_{2-x}\text{Te}_3$  с  $x = 0; 0,05; 0,1$  и  $0,2$  представлены в Таблице 3.4.

Таблица 3.4

Концентрации и Холловские подвижности электронов для образцов



$x$	$n, 10^{19}, \text{см}^{-3}$	$\mu_H, \text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
0,00	1,2	420
0,05	1,3	385
0,10	2,4	360
0,20	4,1	150

Как и в случае соединений  $\text{Vi}_{1,9}\text{Lu}_{0,1}\text{Te}_3$  и  $\text{Vi}_{1,9}\text{Tm}_{0,1}\text{Te}_3$ , увеличение концентрации электронов с увеличением  $x$  в образцах  $\text{Lu}_x\text{Vi}_{2-x}\text{Te}_3$  может быть связано различием в электроотрицательностях атомов элементов, образующих антиструктурные дефекты в структуре  $\text{Vi}_2\text{Te}_3$ , а уменьшение подвижности - с дополнительным рассеянием электронов на точечных дефектах, образующихся при легировании.



### 3.3 Удельное электрическое сопротивление

Температурные зависимости удельного электрического сопротивления образцов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_{1,9}\text{Lu}_{0,1}\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_{1,9}\text{Tm}_{0,1}\text{Te}_3$ , снятые в интервале температур 300-620 К представлены на рис. 3.5 (а).

Из анализа этих зависимостей можно сделать несколько выводов:

1. Удельное электрическое сопротивление уменьшается во всем исследованном интервале температур для легированных редкоземельными элементами образцов по сравнению с нелегированным теллуридом висмута. Удельное электрическое сопротивление твердого тела, в котором основными носителями тока являются электроны, определяется выражением

$$\rho = \frac{1}{en\mu}. \quad (3.4)$$

В соответствии с данными, представленными в Таблице 3.3, легирование теллурида висмута Lu и Tm приводит одновременно к увеличению концентрации свободных электронов, как основных носителей тока, и уменьшению их подвижности. Причины такого влияния кратко рассмотрены в предыдущем разделе. Эффект от увеличения концентрации носителей является более сильным, чем эффект от уменьшения их подвижности. Следовательно, результирующим эффектом влияния легирования редкоземельными элементами будет уменьшение удельного электрического сопротивления  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Как отмечалось в предыдущем разделе, большое значение удельного электрического сопротивления  $\text{Bi}_{1,9}\text{Tm}_{0,1}\text{Te}_3$  по сравнению с  $\text{Bi}_{1,9}\text{Lu}_{0,1}\text{Te}_3$  может быть связано с различием в магнитных свойствах ионов Lu и Tm.

2. Во всем исследованном интервале температур электрическое сопротивление увеличивается с ростом температуры. Такое поведение характерно для металлов и вырожденных полупроводников. Этот

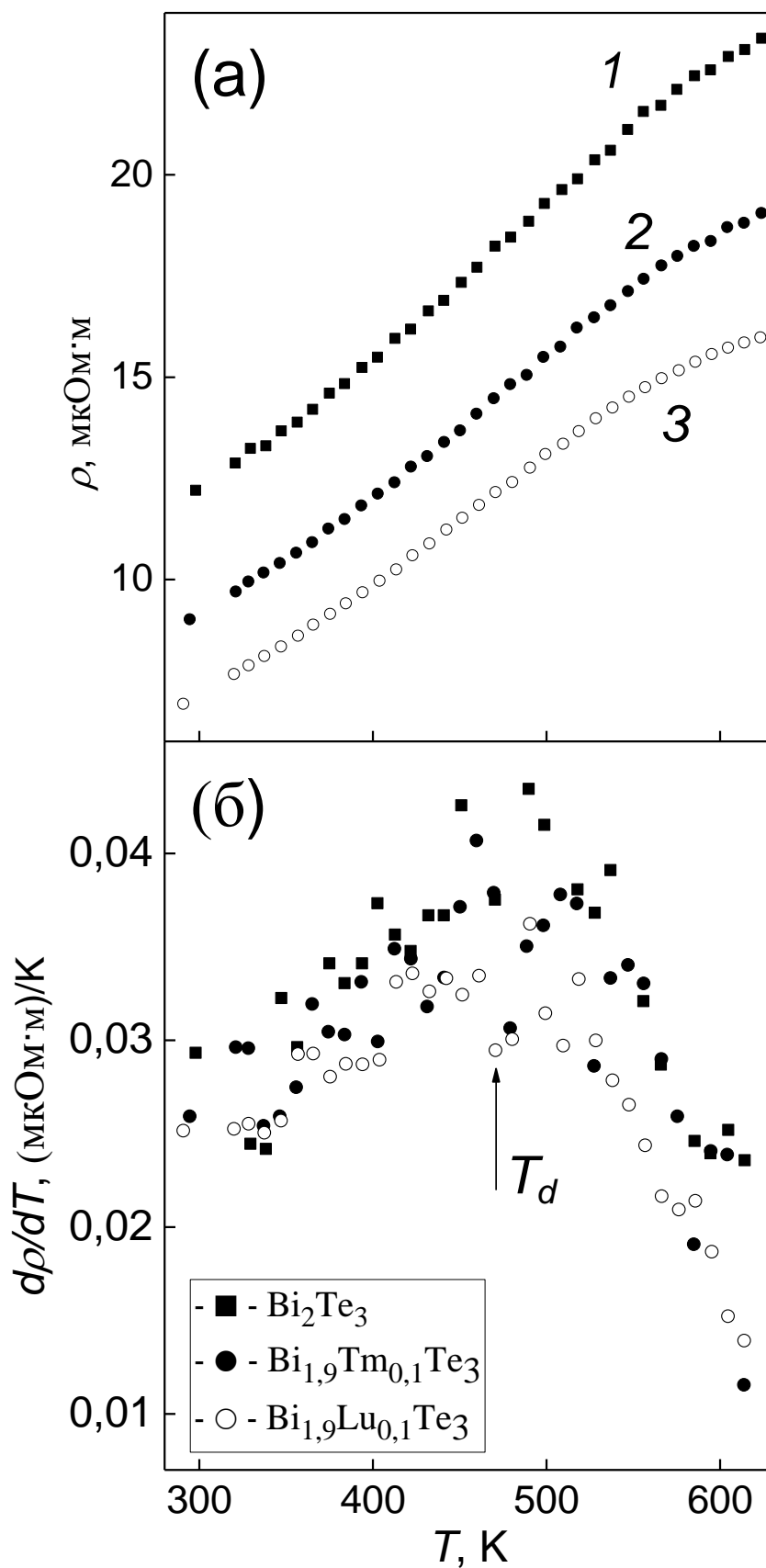


Рис. 3.5 (а) Температурные зависимости удельного электрического сопротивления образцов  $Bi_2Te_3$  (кривая 1),  $Bi_{1.9}Tm_{0.1}Te_3$  (2) и  $Bi_{1.9}Lu_{0.1}Te_3$  (3):

(б) Зависимости  $d\rho/dT = f(T)$  для тех же образцов

результат является ожидаемым, поскольку  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  действительно является вырожденным полупроводником [31]. В металлах и вырожденных полупроводниках концентрация носителей тока (электронов) не изменяется с увеличением температуры, и температурная зависимость удельного электрического сопротивления будет определяться изменением подвижности носителей [2].

3. Проводимость, характерная для вырожденного полупроводника, является, по-видимому, основным механизмом для температур от 300 К до некоторой температуры  $T_d \approx 470$  К. Эта температура соответствует изгибу на всех зависимостях  $\rho(T)$ . Наличие такого изгиба подтверждается появлением максимума при температуре  $T_d$  на зависимостях  $d\rho/dT = f(T)$  (рис. 3.5 (б)). Ниже температуры  $T_d$  величина  $d\rho/dT$  увеличивается с ростом температуры, а выше  $T_d$  – уменьшается. Иными словами, скорость изменения электрического сопротивления с ростом температуры постоянно увеличивается от 300 К до температуры  $T_d$ , а выше  $T_d$  – начинает замедляться. Уменьшение величины  $d\rho/dT$  выше  $T_d$  логично связать с появлением еще одного вклада в проводимость исследуемых материалов, начинающего действовать одновременно с вкладом, определяющим поведение вырожденного полупроводника.

4. Для вырожденных полупроводников при достаточно высоких температурах температурная зависимость удельного электрического сопротивления определяется выражением

$$\mu \sim T^{-m}, \quad (3.5)$$

где показатель степени находится в пределах  $1,5 < m < 2,5$ .

Было обнаружено, что до температуры  $T_d$  температурные зависимости  $\rho$ , перестроенные в координатах  $\rho = f(T^{2,2})$ , представляют собой прямые линии (рис. 3.6 (а)). Тогда, с учетом выражений (3.4) и (3.5), можно заключить, что для исследуемых образцов  $m = -2,2$ .

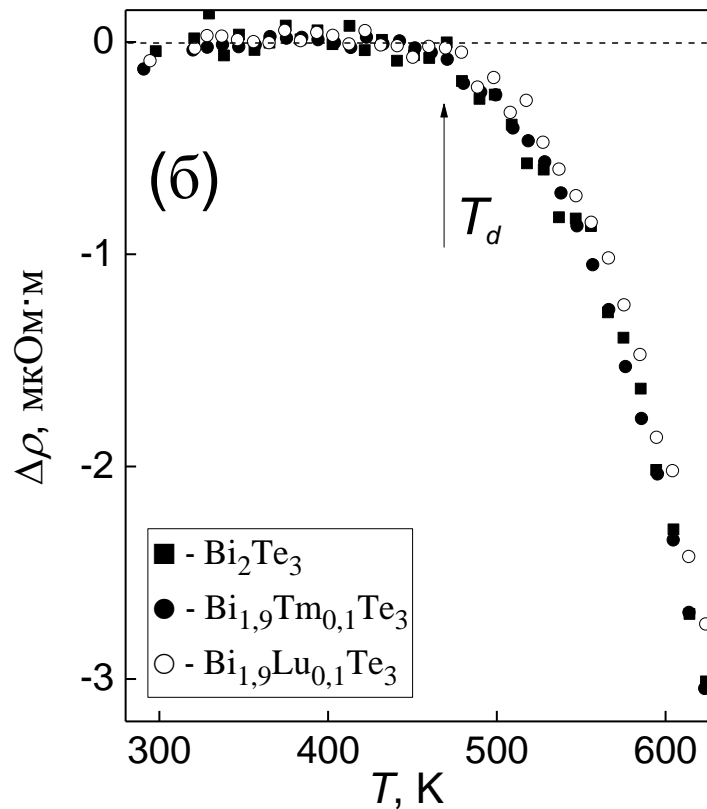
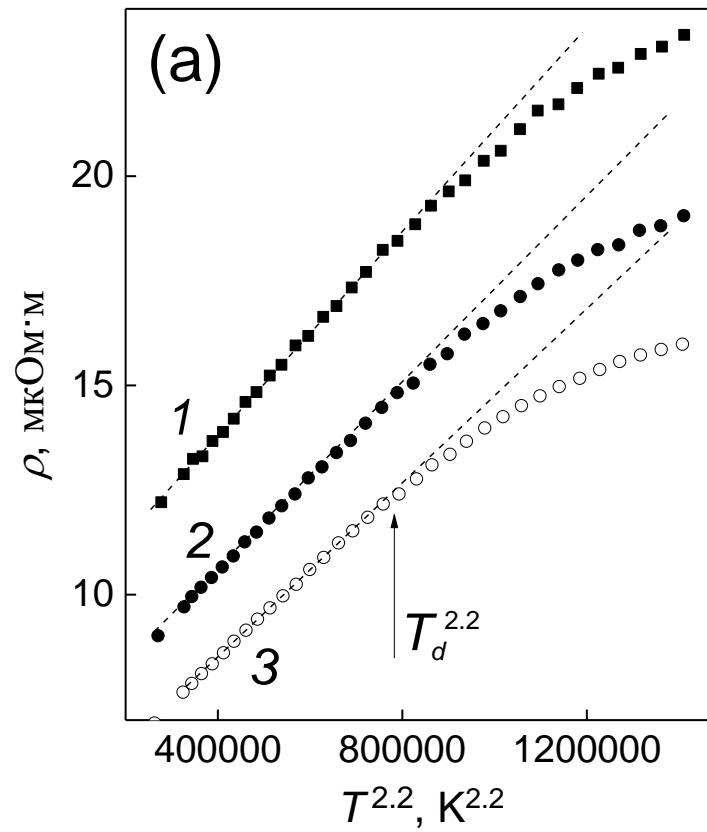


Рис. 3.6 (а) Зависимости  $\rho = f(T^{2.2})$  для образцов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (кривая 1),  $\text{Bi}_{1.9}\text{Tm}_{0.1}\text{Te}_3$  (2) и  $\text{Bi}_{1.9}\text{Lu}_{0.1}\text{Te}_3$  (3); (б) Зависимости  $\Delta\rho = f(T)$  для тех же образцов

Значение  $m = -1,5$  характерно для рассеяния электронов на акустических фононах, которое наблюдается при низких температурах. При высоких температурах выше температуры Дебая (для теллурида висмута температура Дебая составляет 156 К [31]) в рассеянии электронов принимают участие как акустические и оптические фононы.

5. Уменьшение величины  $d\rho/dT$  выше  $T_d$  (уменьшение скорости температурного роста электрического сопротивления) следует приписать наступлению собственной проводимости в исследуемых образцах. Как будет показано ниже, в пользу наступления собственной проводимости при высоких температурах свидетельствуют и другие экспериментальные факты, полученные при исследовании коэффициента Зеебека и теплопроводности. При собственной проводимости идет термическая генерация как электронов в зоне проводимости, так и дырок в валентной зоне, которая приводит к росту концентрации носителей тока и, следовательно, к уменьшению электрического сопротивления (выражение (3.4)).
6. Для того, что определить вклад в изменение электрического сопротивления от собственной проводимости, необходимо из линейных зависимостей  $\rho = f(T^{2,2})$  на рис. 3.6 (а), экстраполированных до максимальной температуры, вычесть экспериментальные  $\rho(T)$  зависимости. Такие вклады  $\Delta\rho = f(T)$  для образцов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_{1,9}\text{Lu}_{0,1}\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_{1,9}\text{Tm}_{0,1}\text{Te}_3$  показаны на рис. 3.6 (б). Видно, что кривые на рис. 3.6 (б) практически совпадают друг с другом. Это означает, что ширина запрещенной зоны, контролирующая процесс собственной проводимости, практически одинакова как для легированных, так и нелегированных соединений. В пользу этого утверждения свидетельствует также факт, что температура  $T_d$  также одинакова для всех образцов. Согласно литературным данным, ширина запрещенной зоны для  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  при комнатной температуре равна 0,17 эВ [31].

Результаты исследования концентрации легирующего элемента на

удельное электрическое сопротивление  $\text{Vi}_2\text{Te}_3$  (на примере соединения  $\text{Lu}_x\text{Vi}_{2-x}\text{Te}_3$  с  $x = 0; 0,05; 0,1$  и  $0,2$ ) показаны на рис. 3.7 и 3.8.

Самый главный результат – сопротивление изменяется немонотонно с увеличением концентрации  $x$ . Для составов с  $x = 0; 0,05$  и  $0,1$  сопротивление уменьшается, а для состава с  $x = 0,2$  опять начинает возрастать. Такое поведение определяется изменением концентрации и подвижности свободных электронов при легировании (Таблица 3.4). Видно, что при увеличении  $x$  уменьшение подвижности является более сильным эффектом при больших значениях  $x$ , чем увеличение концентрации электронов. Это означает, что при больших уровнях легирования создается большое количество точечных дефектов, служащих эффективными центрами рассеяния для электронов. Немонотонная зависимость сопротивления от концентрации легирующего элемента свидетельствует о наличии оптимального состава исследуемых материалов. Для его определения необходимо изучать и другие концентрации, обеспечивающие достижение минимального значения сопротивления.

Остальные особенности удельного электрического сопротивления  $\text{Lu}_x\text{Vi}_{2-x}\text{Te}_3$  с  $x = 0; 0,05; 0,1$  и  $0,2$  такие же, как и в случае образцов  $\text{Vi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Vi}_{1,9}\text{Lu}_{0,1}\text{Te}_3$  и  $\text{Vi}_{1,9}\text{Tm}_{0,1}\text{Te}_3$ :

1. Изменения механизма проводимости от механизма, связанного с рассеянием электронов на акустических и оптических фононах ниже температуры  $T_d \approx 470$  К, до механизма собственной проводимости, вызывающего рост концентрации носителей тока выше  $T_d$ .
2. Совпадение зависимостей  $\Delta\rho = f(T)$  для образцов с  $x = 0; 0,05; 0,1$  и  $0,2$ , что свидетельствует о независимости ширины запрещенной зоны  $\text{Vi}_2\text{Te}_3$  от уровня легирования для исследуемых составов.

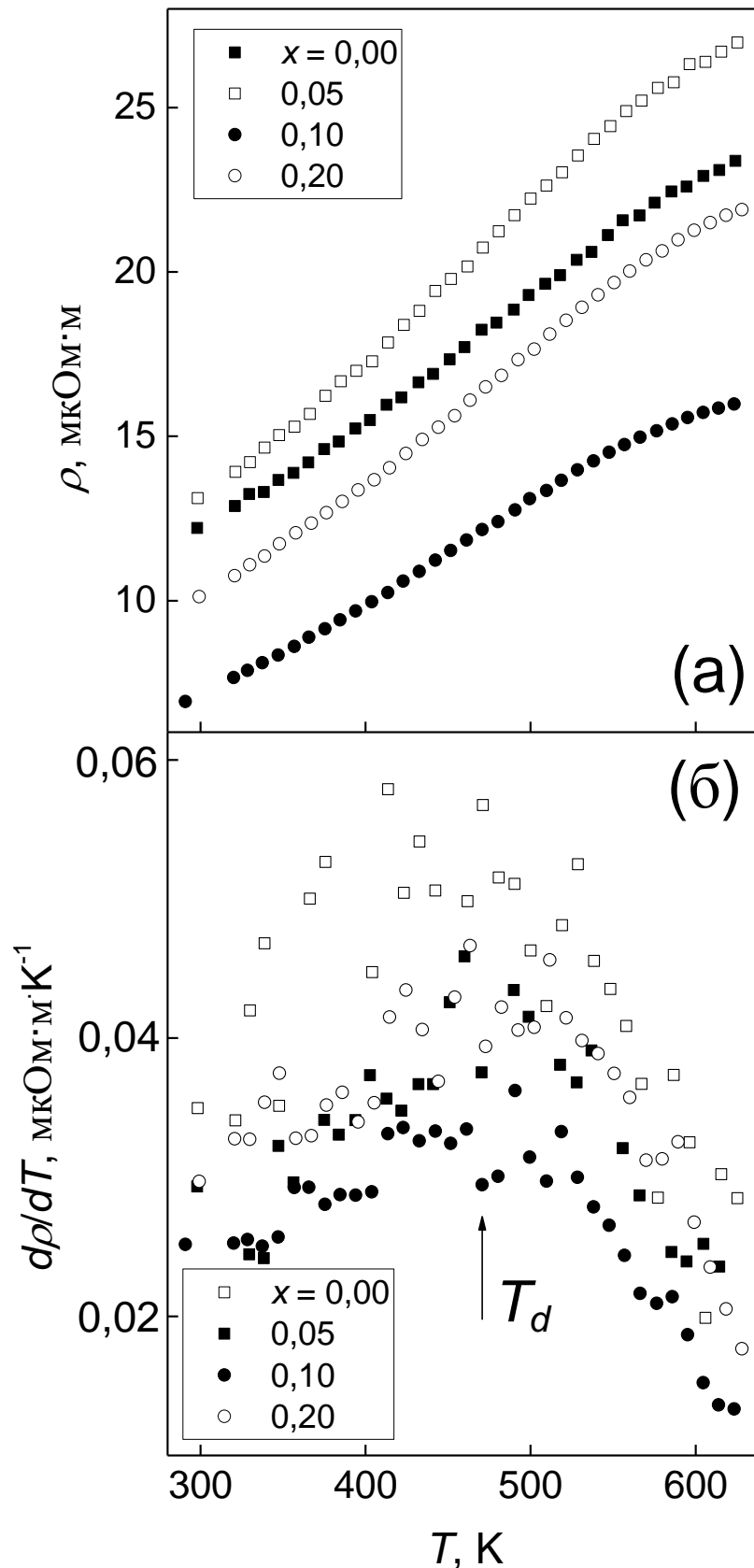


Рис. 3.7 (а) Температурные зависимости удельного электрического сопротивления образцов  $\text{Lu}_x\text{Bi}_{2-x}\text{Te}_3$ ; (б) Зависимости  $d\rho/dT = f(T)$  для тех же образцов

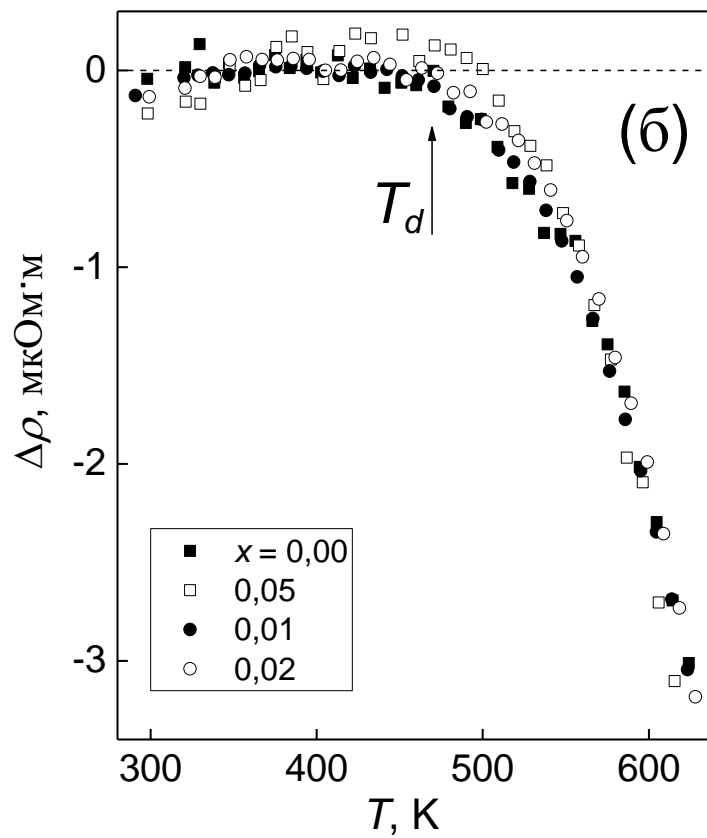
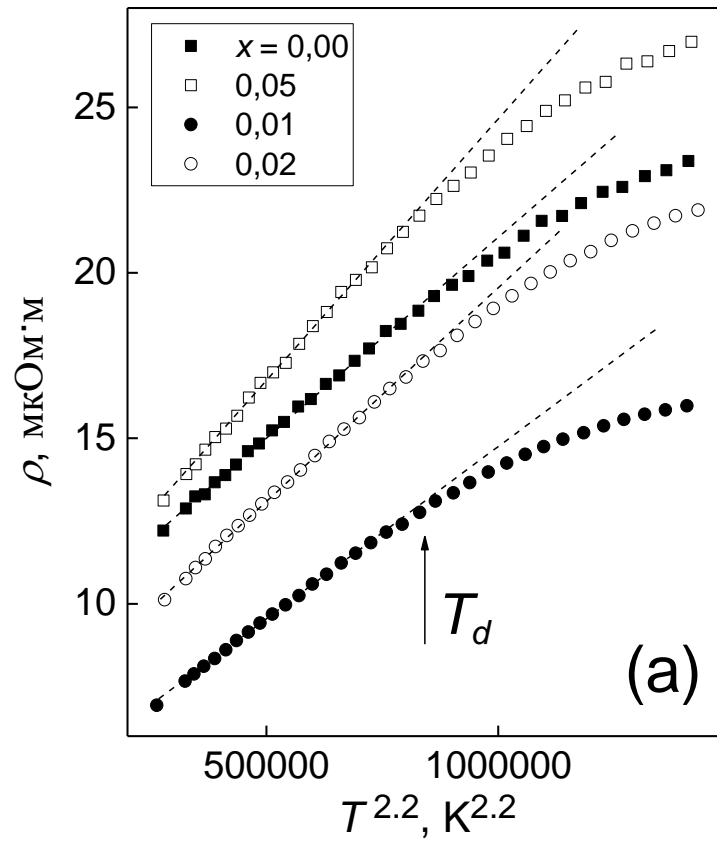


Рис. 3.8 (а) Зависимости  $\rho = f(T^{2,2})$  для образцов  $\text{Lu}_x\text{Vi}_{2-x}\text{Te}_3$ ; (б) Зависимости  $\Delta\rho = f(T)$  для тех же образцов



### 3.4 Коэффициент Зеебека и фактор мощности

Температурные зависимости коэффициента Зеебека образцов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_{1,9}\text{Lu}_{0,1}\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_{1,9}\text{Tm}_{0,1}\text{Te}_3$ , снятые в интервале температур 300-620 К представлены на рис. 3.9.

Из анализа этих зависимостей можно сделать следующие выводы:

1. Коэффициент Зеебека имеет отрицательный знак, что подтверждает вывод, сделанный из изучения эффекта Холла, что основными носителями тока в исследуемых материалах являются электроны.
2. Коэффициент Зеебека увеличивается во всем исследованном интервале температур для легированных редкоземельными элементами образцов по сравнению с нелегированным теллуридом висмута. Максимальный эффект наблюдается в случае  $\text{Bi}_{1,9}\text{Lu}_{0,1}\text{Te}_3$ .
3. На температурных зависимостях коэффициента Зеебека наблюдаются максимумы. Такие максимумы типичны для теллурида висмута, легированного редкоземельными элементами [34-36]; их происхождение связано с наступлением собственной проводимости. При собственной проводимости термическое возбуждение электрона из валентной зоны в зону проводимости приводит к возникновению в валентной зоне дырки – квазичастицы, имеющей положительный заряд и принимающей участие в транспортных свойствах собственных и акцепторных полупроводников. Существенно, что коэффициент Зеебека в случае дырочной проводимости будет иметь уже положительный знак. Следовательно, в области температур реализации собственной проводимости появятся носители заряда, характеризующиеся положительным знаком коэффициента Зеебека, дополнительно к электронам, для которых коэффициент Зеебека отрицателен. Сосуществование двух вкладов в коэффициент Зеебека, отличающихся знаком, приведет к уменьшению величины  $S$  и к появлению максимума на температурной зависимости  $S$ .

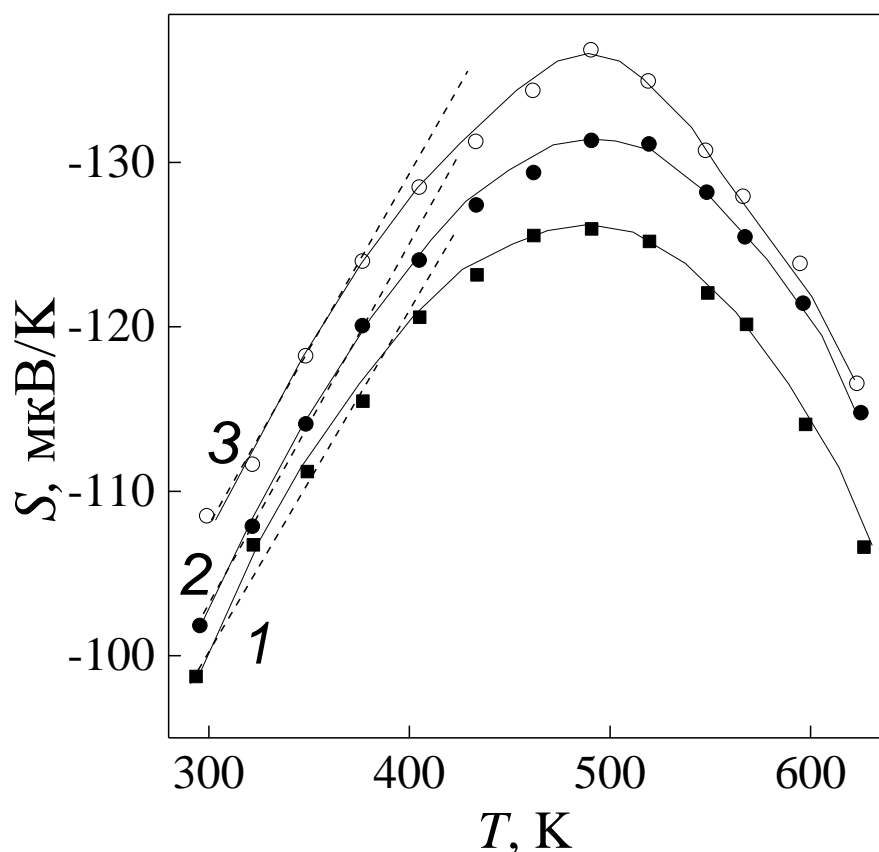


Рис. 3.9 Температурные зависимости коэффициента Зеебека образцов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (кривая 1),  $\text{Bi}_{1,9}\text{Tm}_{0,1}\text{Te}_3$  (2) и  $\text{Bi}_{1,9}\text{Lu}_{0,1}\text{Te}_3$  (3)

Иными словами, ниже температуры максимума в исследуемых материалах существуют только электроны, как основные носители тока, выше – и электроны и дырки.

4. Как отмечалось выше, для вырожденных полупроводников с электронным типом проводимости, коэффициент Зеебека определяется выражением (1.10) (см. раздел 1.1. Термоэлектрические свойства материалов). Выражение (1.10) показывает, что коэффициент Зеебека должен линейно возрастать с ростом температуры. Такие линейные участки также могут быть найдены на низкотемпературных склонах максимумов на рис. 3.9 (показаны штриховыми линиями). Угол наклона этих прямых линий, одинаковый для всех составов, был оценен как  $\Delta S [\mu\text{V/K}]/\Delta T [\text{K}] \approx 2,14 \cdot 10^{-7}$ . Величина фактора рассеяния, входящего в выражение (1.10) зависит от механизма рассеяния электронов. В случае

рассеяния на акустических фононах  $\gamma = -1/2$ , а для рассеяния на оптических фононах  $\gamma = +1/2$ . Очевидно, что поскольку в исследуемых материалах имеет место рассеяние электронов и на акустических и оптических фононах, результирующий фактор рассеяния будет  $\gamma = -1/2 + 1/2 = 0$ . Тогда, зная наклон линейных участков  $\Delta S/\Delta T$ , фактор рассеяния и концентрацию свободных электронов (Таблица 3.3), можно с помощью выражения (1.10) оценить эффективную массу электронов. Оценки дали следующие значения:  $m^*$  равно  $0,11m_0$  для нелегированного  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и  $0,17m_0$  для  $\text{Bi}_{1,9}\text{Lu}_{0,1}\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_{1,9}\text{Tm}_{0,1}\text{Te}_3$ . Таким образом, увеличение коэффициента Зеебека при легировании достигается за счет увеличения эффективной массы электронов. В свою очередь, эффективная масса может увеличиваться в случае формирования примесной зоны с резким (непараболическим) изменением плотности состояний вблизи уровня Ферми. Такая примесная зона должна располагаться или, по крайней мере, частично пересекаться, с разрешенной энергетической зоной (зоной проводимости или валентной зоной). Схематически подобная примесная зона показана на рис. 3.10. Существуют теоретические работы, предсказывающие, что электроны  $4f$ -уровней редкоземельных элементов, должны формировать подобные примесные зоны и создавать, таким образом, предпосылки для повышения эффективной массы электронов [53]. Подобный механизм был ранее использован для объяснения результатов влияния легирования  $\text{Tl}$  на электронные свойства  $\text{PbTe}$  [22].

Температурные зависимости фактора мощности образцов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_{1,9}\text{Lu}_{0,1}\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_{1,9}\text{Tm}_{0,1}\text{Te}_3$  представлены на рис. 3.11. Эти зависимости учитывают два вклада – коэффициента Зеебека (увеличивает фактор мощности) и удельного электрического сопротивления (уменьшает фактор мощности) – которые и определяют вид зависимостей  $S^2/\rho = f(T)$  и достижение максимального значения фактора мощности у  $\text{Bi}_{1,9}\text{Lu}_{0,1}\text{Te}_3$ .

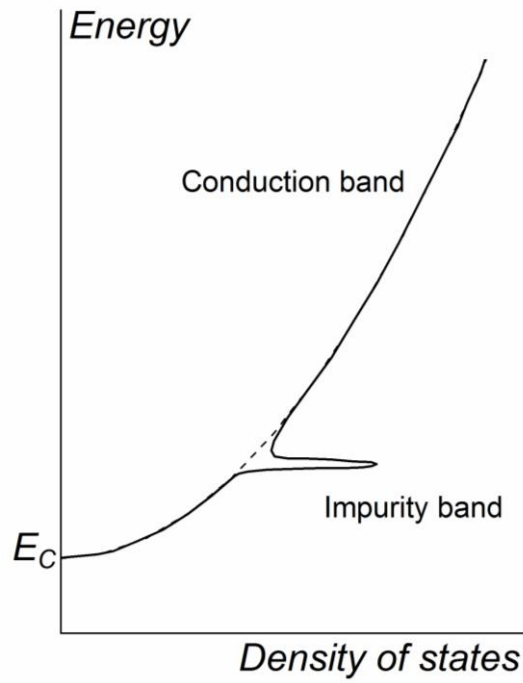


Рис. 3.10 Схематическое изображение примесной зоны, располагающейся в зоне проводимости полупроводника

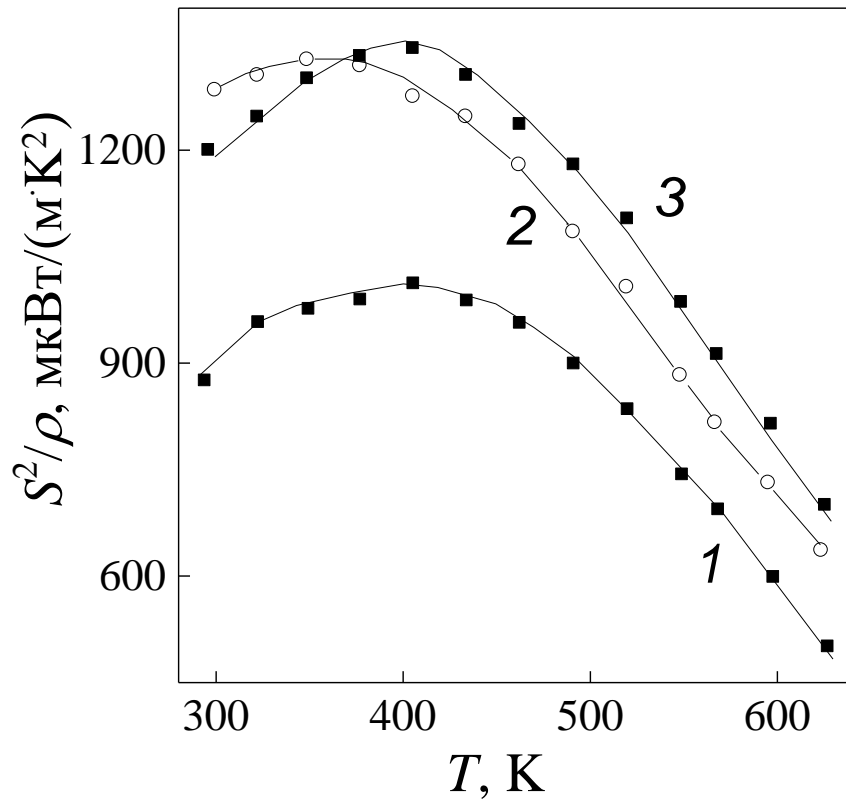


Рис. 3.11 Температурные зависимости коэффициента Зеебека образцов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (кривая 1),  $\text{Bi}_{1,9}\text{Tm}_{0,1}\text{Te}_3$  (2) и  $\text{Bi}_{1,9}\text{Lu}_{0,1}\text{Te}_3$  (3)

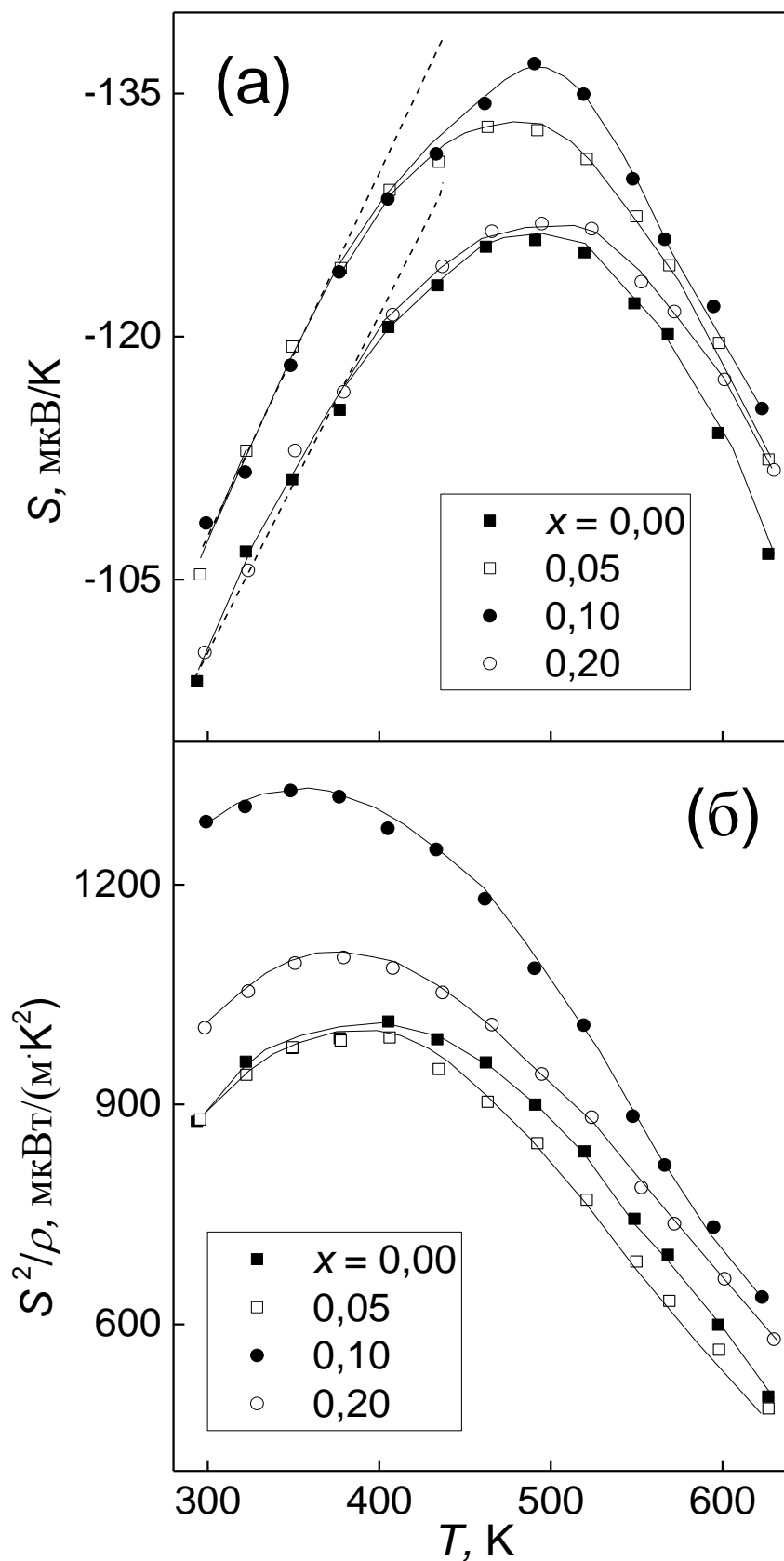


Рис. 3.12 (а) Температурные зависимости коэффициента Зеебека для образцов  $\text{Lu}_x\text{Bi}_{2-x}\text{Te}_3$ ; (б) Температурные зависимости фактора мощности для тех же образцов

Результаты исследования концентрации легирующего элемента на коэффициент Зеебека и фактор мощности  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (опять на примере соединения  $\text{Lu}_x\text{Bi}_{2-x}\text{Te}_3$  с  $x = 0; 0,05; 0,1$  и  $0,2$ ) показаны на рис. 3.12.

Основные особенности этих свойств такие же, как и в случае исследования коэффициента Зеебека и фактора мощности образцов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_{1,9}\text{Lu}_{0,1}\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_{1,9}\text{Tm}_{0,1}\text{Te}_3$ :

1. Отрицательный знак коэффициента Зеебека.
2. Наличие максима на температурной зависимости  $S$ .
3. Наличие линейных участков на низкотемпературных склонах максимумов.

Максимальные значения, как коэффициента Зеебека, так и фактора мощности, соответствуют составу с  $x = 0,1$ .

### 3.5 Теплопроводность

На рис. 3.13 представлены температурные зависимости полной теплопроводности образцов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_{1,9}\text{Lu}_{0,1}\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_{1,9}\text{Tm}_{0,1}\text{Te}_3$ .

Как и в случае анализа удельного электрического сопротивления и коэффициента Зеебека, выделим основные особенности влияния легирования редкоземельными элементами на теплопроводность теллурида висмута.

Такими особенностями являются:

1. Теплопроводность  $k$  уменьшается во всем исследованном интервале температур для легированных редкоземельными элементами образцов по сравнению с нелегированным теллуридом висмута. Максимальное уменьшение теплопроводности наблюдается в случае соединения  $\text{Bi}_{1,9}\text{Lu}_{0,1}\text{Te}_3$ . Уменьшение теплопроводности в легированных образцах связано с формированием точечных дефектов, которые являются эффективными центрами рассеяния для коротковолновых фононов. Так, согласно [54], только за счет антиструктурных дефектов теплопроводность теллурида висмута можно уменьшить примерно на 20 %.
2. На температурных зависимостях  $k$  для всех изученных образцов наблюдаются минимумы. Появление этих минимумов связано с изменением механизма теплопроводности и коррелирует с наступлением в исследуемых материалах собственной проводимости при высоких температурах. При температурах ниже температуры минимума изменение теплопроводности обусловлено решеточным (или фононным вкладом) [2]. В исследованной области температур теплоемкость материалов подчиняется закону Дюлонга-Пти, т.е. является температурно-независимой. В этом случае изменение теплопроводности обусловлено изменением длины свободного пробега фононов. Число фононов линейно возрастает с ростом температуры. В этом случае температурная зависимость решеточной теплопроводности

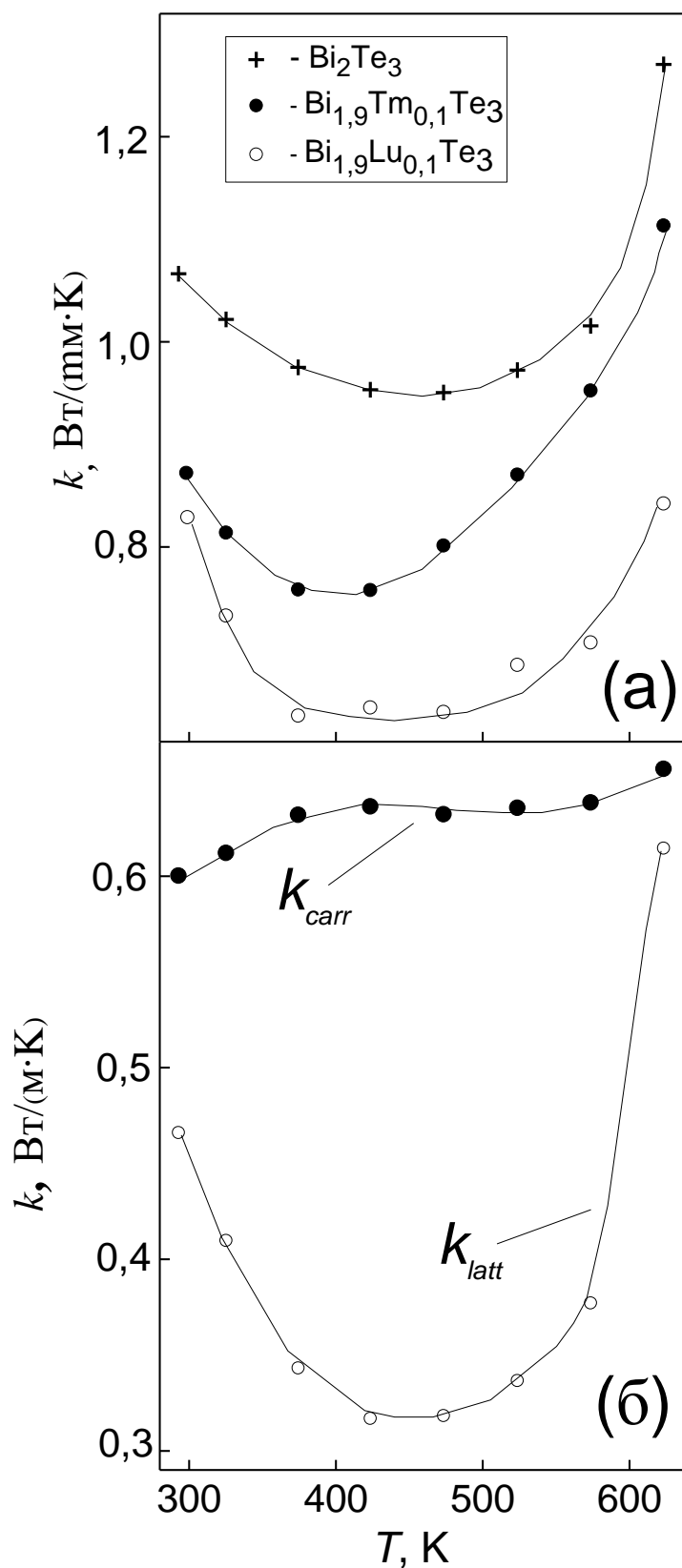


Рис. 3.13 (а) Температурные зависимости полной теплопроводности образцов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_{1,9}\text{Tm}_{0,1}\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_{1,9}\text{Lu}_{0,1}\text{Te}_3$ ; (б) Решеточный и электронный вклады в теплопроводность для  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$



определяется выражением

$$k_{latt} \sim T^{-1}. \quad (3.6)$$

Т.е. теплопроводность будет уменьшаться обратно пропорционально температуре, что и наблюдалось в эксперименте.

Выше температуры минимума в области наступления собственной проводимости теплопроводность всех образцов увеличивается с ростом температуры. Такое поведение связано с биполярным эффектом [55]. Это эффект заключается в том, что при измерении теплопроводности температуры горячего и холодного концов образца будут различаться. Тогда будут различаться и концентрации электронно-дырочных пар. Эти пары будут диффундировать от горячего (где их больше из-за более высокой температуры) к холодному (где их меньше) концу образца как электрически нейтральные образования, т.е., без переноса электрического тока. На холодном конце образца электронно-дырочные пары будут рекомбинировать, выделяя энергию в виде тепла. При рекомбинации одной электронно-дырочной пары будет выделяться энергия, равная ширине запрещенной зоны. Это и будет дополнительным механизмом переноса тепла для собственных полупроводников.

3. Полная теплопроводность содержит решеточный вклад и электронный вклад. В металлах и во многих полупроводниках эти вклады связаны с помощью закона Видемана-Франца (выражение (1.13) раздела 1.1. Термоэлектрические свойства материалов). Закон Видемана-Франца был использован для выделения решеточного и электронного вклада в исследуемых материалах. Эти вклады для нелегированного  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  показаны на рис. 3.13 (б). Видно, что электронный вклад слабо зависит от температуры, тогда как именно решеточный вклад имеет перечисленные выше особенности. Также следует заметить, что соотношение решеточного и электронного вкладов зависит от

температуры. При комнатной температуре эти вклады примерно равны, при дальнейшем повышении температуры решеточный вклад сначала уменьшается, а при действии биполярных эффектов – резко возрастает. Тем не менее, соотношение решеточного и электронного вкладов во всей области температур остается физически разумным. Однако, для соединений  $\text{Vi}_{1,9}\text{Tm}_{0,1}\text{Te}_3$  и  $\text{Vi}_{1,9}\text{Lu}_{0,1}\text{Te}_3$  использование закона Видемана-Франца приводит к исчезающе малому вкладу от решеточной теплопроводности в полную теплопроводность, т.е. формально получается, что вся теплопроводность определяется только электронным вкладом. Такое поведение может наблюдаться в легированных полупроводниках с узкими примесными зонами, для которых закон Видемана-Франца не выполняется.

4. Влияние концентрации легирующего элемента на теплопроводность теллурида висмута оказалось не очень существенным и немонотонным и здесь обсуждаться не будет. Однако, данные по теплопроводности образцов  $\text{Lu}_x\text{Vi}_{2-x}\text{Te}_3$  с  $x = 0; 0,05; 0,1$  и  $0,2$  будут далее использованы для расчета термоэлектрической добротности.

### 3.6 Термоэлектрическая добротность

Температурные зависимости безразмерной термоэлектрической добротности образцов  $\text{Vi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Vi}_{1,9}\text{Lu}_{0,1}\text{Te}_3$  и  $\text{Vi}_{1,9}\text{Tm}_{0,1}\text{Te}_3$ , рассчитанные с помощью выражения (1.1), (раздел 1.1. Термоэлектрические свойства материалов) показаны на рис. 3.14. Видно, что легирование как Lu, так и Tm, приводит к значительному увеличению термоэлектрической добротности. Так, величина  $ZT \approx 0,9$  для соединения  $\text{Vi}_{1,9}\text{Lu}_{0,1}\text{Te}_3$  и  $ZT \approx 0,7$  для  $\text{Vi}_{1,9}\text{Tm}_{0,1}\text{Te}_3$  по сравнению с  $ZT \approx 0,5$  для  $\text{Vi}_2\text{Te}_3$ . Причины этого эффекта заключаются в увеличении коэффициента Зеебека, а также уменьшении удельного электрического сопротивления и полной теплопроводности. Физические механизмы влияния легирования на перечисленные термоэлектрические свойства обсуждались в соответствующих разделах. Оптимальной (с точки зрения достижения максимальной термоэлектрической добротности) концентрацией в образцах  $\text{Lu}_x\text{Vi}_{2-x}\text{Te}_3$  с  $x = 0; 0,05; 0,1$  и  $0,2$  является именно концентрация  $x = 0,1$  (рис. 3.15).

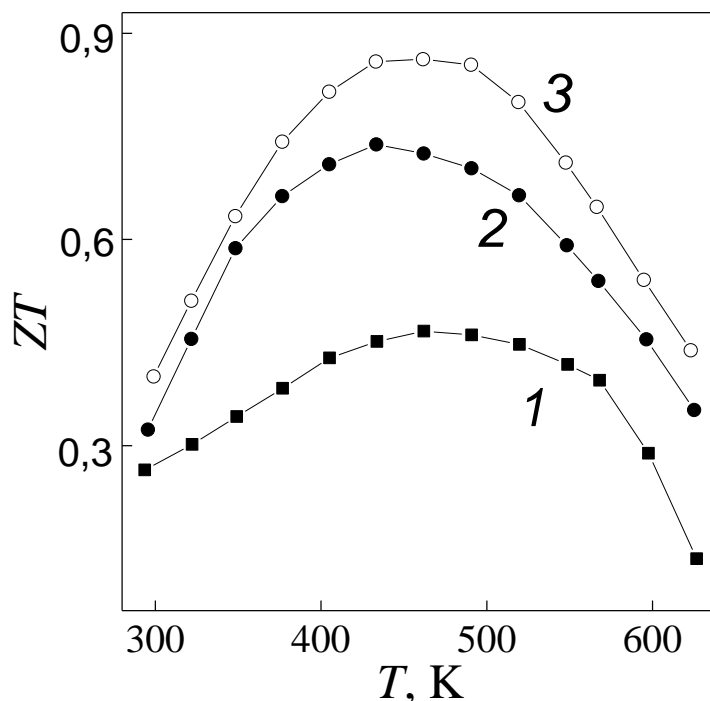


Рис. 3.14 Температурные зависимости термоэлектрической добротности образцов  $\text{Vi}_2\text{Te}_3$  (кривая 1),  $\text{Vi}_{1,9}\text{Tm}_{0,1}\text{Te}_3$  (2) и  $\text{Vi}_{1,9}\text{Lu}_{0,1}\text{Te}_3$  (3)

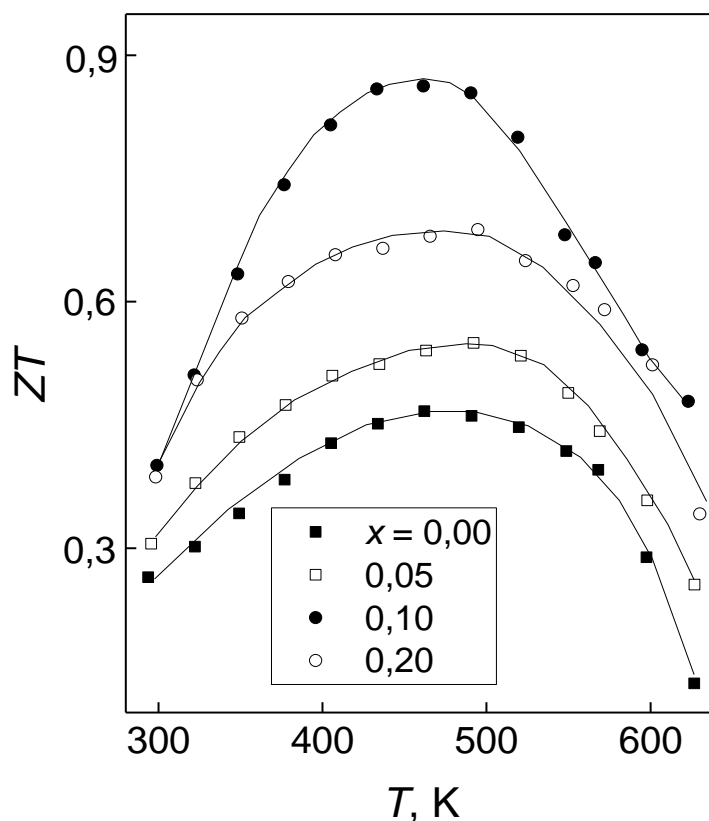


Рис. 3.15 Температурные зависимости термоэлектрической добротности образцов  $\text{Lu}_x\text{Bi}_{2-x}\text{Te}_3$

Появление максимумов на температурных зависимостях добротности на рис. 3.14 и 3.15 связано с наступлением собственной проводимости в исследуемых образцах. Очевидно, что собственная проводимость является существенным фактором, ограничивающим увеличение термоэлектрической добротности.

### 3.7 Преимущества выполненных исследований

Преимущества исследований, результаты которого представлены в настоящей работе, перед аналогичными исследованиями, выполняемыми в других отечественных и зарубежных научных центрах, связаны, прежде всего, с использованием современной приборной базы и соответствующих технологических и научных подходов к разработке материалов, обладающих повышенной термоэлектрической эффективностью.

Среди используемых передовых технологических методов получения материалов необходимо отметить:

1. Сольвотермально-микроволновой синтез исходных порошков. Метод позволяет осуществлять целенаправленное изменение микроморфологии и свойств синтезируемых материалов за счет изменения таких параметров, как температура, продолжительность процесса, давление и состав растворителя.
2. Искровое плазменное спекание порошковых материалов. Метод позволяет осуществлять за короткое время равномерное спекание однородных и разнородных материалов с сохранением размера, свойств и структуры исходного порошка.

Использованный в работе научный подход основан на формировании в исследуемых материалах точечных дефектов, влияющих на термоэлектрические свойства (удельное электрическое сопротивление, коэффициент Зеебека и полную теплопроводность материалов).

Полученные в проекте результаты будут: 1) способствовать углублению представлений о физической природе явлений, наблюдаемых, в термоэлектрических материалах; 2) позволят определить механизмы повышения термоэлектрической добротности, как в разрабатываемых, так и других материалах; 3) предложить технологические способы получения материалов, в которых за счет легирования будут созданы физические предпосылки для повышения термоэлектрической добротности.

## Выводы

По результатам работы можно сделать следующие основные выводы:

1. Основными носителями тока в теллуриде висмута, легированного Lu или Tm, являются электроны.
2. При легировании редкоземельными элементами концентрация свободных электронов в теллуриде висмута возрастает, что обусловлено различием в электроотрицательностях атомов элементов, образующих антиструктурные дефекты, ответственные за образование дырок в  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (для Te, Bi, Lu и Tm электроотрицательности равны соответственно 2,1; 2,02; 1,27 и 1,25 эВ).
3. Уменьшение подвижности электронов при легировании связано с дополнительным рассеянием электронов на точечных дефектах, образующихся, когда атомы Lu или Tm замещают узлы Bi.
4. В интервале температур 300-630 К температурная зависимость электрического сопротивления исследуемых образцов определяется двумя механизмами. Ниже температуры  $T_d \approx 470$  К имеет место рассеяние электронов на акустических и оптических фононах (режим вырожденного полупроводника), выше – генерация электронно-дырочных пар в результате собственной проводимости.
5. В результате легирования коэффициент Зеебека возрастает, что связано с увеличением эффективной массы электронов в примесной зоне, характеризующейся быстрым изменением плотности состояний.
6. Удельное электрическое сопротивление и теплопроводность легированных образцов уменьшаются. Уменьшение электрического сопротивления связано с увеличением концентрации свободных электронов, а уменьшение теплопроводности - с рассеянием фононов на точечных дефектах, образующихся при легировании.
7. Уменьшение электрического сопротивления и теплопроводности и

увеличение коэффициента Зеебека обусловленные легированием редкоземельными элементами, приводят к увеличению термоэлектрической добротности теллурида висмута.

## Список литературы

1. Ioffe A.F. Semiconductor thermoelements and thermoelectric cooling. - Infosearch Ltd., London: 1957, 1983 p.
2. Павлов П.В., А.Ф. Хохлов. Физика твердого тела. – М.: 2000, 494 с.
3. Анатычук Л.И. Физика термоэлектричества. - Украина, г. Черновцы, изд-во «Букрек»: 2008, 388 с.
4. Дмитриев А.В., Звягин И.П. Современные тенденции развития физики термоэлектрических материалов. – УФН, Т.180, № 8, с. 821-838 (2010).
5. Maznev A.A., Wright O.B. Demystifying umklapp vs normal scattering in lattice thermal conductivity. - Am. J. Phys., v. 82, No. 11, pp.1062-1066. (2014).
6. Tritt T.M., Subramanian M.A. Thermoelectric materials, phenomena, and applications: a bird's eye view. - MRS Bulletin., v. 31, pp. 188-198 (2006).
7. Rowe D.M. CRC handbook of thermoelectric. - CRC Press LLC: 1995, 666 p.
8. Braun D.J., Jeitschko W. Ternary arsenides with LaFe<sub>4</sub>P<sub>12</sub>-type structure. - J. Solid State Chem., v. 32, pp. 357-363 (1980).
9. Nolas G.S, Morelli D.T., Tritt T.M. Skutterudites: a phonon-glass-electron crystal approach to advanced thermoelectric energy conversion applications. - Annu. Rev. Mater. Sci., v. 29, No. 89, pp. 116-121 (1999).
10. Bentiен A., Pacheco V., Paschen S., Grin Y., Steglich F. Transport properties of composition tuned  $\alpha$ - and  $\beta$ -Eu<sub>8</sub>Ga<sub>16-x</sub>Ge<sub>30+x</sub>. - Phys. Rev. B., v. 71, pp. 165-206 (2005).
11. Шевельков А.В. Химические аспекты создания термоэлектрических материалов. - Успехи химии, Т. 77, № 1, с. 3-21 (2008).
12. Caillat T., Fleurial J.-P., Borshchevsky A. Preparation and thermoelectric properties of semiconducting Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub>. - J. Phys. Chem. Solids., v. 58, pp. 1119 – 1125 (1997).
13. Snyder G.J., Christensen M., Nishibori E., Caillat T., Iversen B.B. Disordered



- zinc in  $Zn_4Sb_3$  with phonon glass, electron crystal thermoelectric properties. - *Nature Mater.*, v. 3, pp. 458-463 (2004).
14. Miller G.J. In *Chemistry, structure, and bonding of Zintl phases and ions* (Ed. S.M.Kauzlarich). - VCH, New York: 1996, 147 p.
  15. Katsuyama S., Matsuo R., Ito M. Thermoelectric properties of half-Heusler alloys  $Zr_{1-x}Y_xNiSn_{1-y}Sb_y$ . - *J. Alloys Compd.*, v. 428, pp. 252-256 (2007).
  16. Brown S.R., Kauzlarich S.M., Gascoin F., Snyder G.J. Improved thermoelectric performance in  $Yb_{14}Mn_{1-x}Zn_xSb_{11}$  by the reduction of spin-disorder scattering. - *Chem. Mater.*, v. 44, No.18, pp. 1873 (2006).
  17. Chung D.-Y., Hogan T., Brazis P., Rocci-Lane M., Kannewurf C., Bastea M., Uher C., Kanatzidis M.G.  $CsBi_4Te_6$ : A high-performance thermoelectric material for low- temperature applications. – *Science*, v. 287, pp. 1024 -1027 (2000).
  18. Mahan G.D.J. Figure of merit for thermoelectric. - *Appl. Phys.*, v. 65, pp.1578 -1583 (1989).
  19. Sofo J.O., Mahan G.D. Optimum band gap of a thermoelectric material. - *Phys. Rev. B.*, v.49, pp. 4565-4570 (1994).
  20. Akimov B.A., Dmitriev A.V., Khokhlov, Ryabova L.I. Carrier transport and non-equilibrium phenomena in doped PbTe and related materials. - *Phys. Stat. Sol.*, v. 137, No. 1, pp. 9 -55 (1993).
  21. Немов С.А., Равич Ю.И. Примесь таллия в халькогенидах свинца: методы исследования и особенности. - *УФН.*, Т. 168, с. 817–842 (1998).
  22. Heremans J.P., Jovovic V., Toberer E.S., Saramat A., Kurosaki K., Charoenphakdee A., Yamanaka S., Snyder G.J. Enhancement of thermoelectric efficiency in PbTe by distortion of the electronic density of state. – *Science*, v. 321, pp. 554 – 557 (2008).
  23. Usenko A.A., Moskovskikh D.O., Gorshenkov M.V., Korotitskiy A.V., Kaloshkin S.D., Voronin A.I., Khovaylo V.V. Optimization of ball-milling process for preparation of Si-Ge nanostructured thermoelectric materials with a high figure of merit. – *Scr. Mater.*, v. 96, pp .9-12 (2015).

24. Usenko A.A., Moskovskikh D.O., Gorshenkov M.V., Voronin A.I., Stepashkin A., Kaloshkin S.D., Arkhipov D., Khovaylo V.V. Enhanced thermoelectric figure of merit of p-type  $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$  nanostructured spark plasma sintered alloys with embedded  $\text{SiO}_2$  nanoinclusions. – *Scr. Mater.*, v. 127, pp. 63-67 (2017).
25. Usenko A.A., Moskovskikh D.O., Korotitskiy A.V., Khovaylo V.V. Thermoelectric properties of n-type  $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}\text{-FeSi}_2$  multiphase nanostructures. - *J. Electron. Mater.*, v. 45, No.7, DOI: 10.1007/s11664-016-4487-4 (2016).
26. Vineis C.J., Shakouri A., Majumdar A., Kanatzidis M.G. Nanostructured thermoelectrics: big efficiency gains from small features. – *Adv. Mater.*, v. 22, pp. 3970-3980 (2010).
27. Pichanusakorn P., Bandaru P. Nanostructured thermoelectric. – *Mater. Sci. & Eng. R.*, v. 67, pp. 19-63 (2010).
28. Lim P.N., Maleksaeedi S., Xie H., Yu P.C., Tay B.Y. Synthesis and processing of nanostructured thermoelectric materials. - *SIMTech Technical Reports.*, v. 12, No. 3, pp. 98-104 (2011).
29. Minnich A.J., Dresselhaus M.S., Ren Z.F., Chen G. Bulk nanostructured thermoelectric materials: current research and future prospects. – *Ener. & Environ. Sci.*, v. 2, pp. 466-479 (2009).
30. Liu W., Yan X., Chen G., Ren Z. Recent advances in thermoelectric nanocomposites. - *Nano Energy*, v. 1, pp. 42-56 (2012).
31. Гольцман Б.М., Кудинов В.А., Смирнов И.А. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . - *Наука*: 1972, 320 с.
32. Булат Л.П. Термоэлектрическое охлаждение. – *СпбГУНиПТ*: 2002, 147 с.
33. Rowe D. M. *CRC handbook of thermoelectrics*. - CRC Press LLC: 1995, 666 p.
34. Wu F., Zhu Z., Yao L., Song H., Hu X. Thermoelectrical properties of lutetium-doped  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  bulk samples prepared from flower-like nanopowders.

- J. Alloys Compd., v. 619, pp. 401-406 (2015).
35. Wu F., Song H., Jia J., Hu X. Effect of Ce, Y and Sm on the thermoelectric properties of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  alloy. - Prog. Nat. Sci. Mater. Int., v. 23, No. 4, pp. 408-412 (2013).
36. Wu F., Song H., Jia J., Hu X. Thermoelectric properties of rare earth-doped n-type  $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.3}\text{Te}_{2.7}$  nanocomposites. - Bull. Mater. Sci., v. 37, No. 5, pp. 1007–1012 (2014).
37. Ji X.H., Zhao X.B., Zhang Y.H., Lu B.H., Ni H.L. Synthesis and properties of rare earth containing  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  based thermoelectric alloys. - J. Alloys Compd., v. 387, pp. 282 - 286 (2005).
38. Wu F., Shi W., Hu X. Preparation and thermoelectric properties of flower-like nanoparticles of Ce-doped  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . - Electron. Mater. Lett., v. 11, No. 1, pp.127 - 132 (2015).
39. Ji X.H., Zhao X.B., Zhang Y.H., Lu B.H., Ni H.L. Solvothermal synthesis and thermoelectric properties of lanthanum contained Bi-Te and Bi-Se-Te alloys. - Mater. Lett., v. 59, No. 6, pp. 682 - 685 (2005).
40. Wu F., Song H.Z., Jia J.F., Gao F., Zhang Y.J., Hu X. Thermoelectric properties of Ce-doped n-type  $\text{Ce}_x\text{Bi}_{2-x}\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  nanocomposites. - Phys. Stat. Sol. A., v. 210, No. 6, pp. 1183 - 1189 (2013).
41. Zhao X.B., Zhang Y.H., Ji X.H. Solvothermal synthesis of nano-sized  $\text{La}_x\text{Bi}_{(2-x)}\text{Te}_3$  thermoelectric powders. - Inorg. Chem.Comm., v. 7, No. 3, pp. 386 - 388 (2004).
42. Cao X., Xin J., Wang Y., Hu J., Qu X., Sun W. Preparation of Er-doped  $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.90}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.05}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.05}$  by mechanical alloying and its thermoelectric properties. – Mater. Sci. & Engin. B., v. 188, pp. 54–58. (2014).
43. Kim B.S., Dow H.-S., Oh M.-W., Park S.-D., Lee H.-W., Bae D.-S. Thermoelectric properties of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  material doped with lanthanum by mechanical alloying. - Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry, v. 38, pp. 143–147 (2008).

44. Chen S., Cai K., Shen S. Synthesis via a microwave-assisted wet chemical method and characterization of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  with various morphologies. - J. Electron. Mater., v. 45, No. 3, pp. 1425 – 1432 (2016).
45. Болдин М.С. Физические основы технологии электроимпульсного плазменного спекания: учеб.-метод. пособие. – Нижний Новгород: Нижегород. Гос. ун-т.: 2012, 59 с.
46. Нищев К.Н., Новопольцев М.И., Беглов В.И., Окин М.А., Лютова Е.Н. Измерение температуропроводности тонких металлических слоев методом лазерной вспышки. - Изв. Ран. Сер. физ.-мат. наук., Т.36, №4., с. 101 – 110 (2015).
47. Jia Y.Q. Crystal radii and effective ionic radii of the rare earth ions. - J. Sol. St. Chem., v. 95, pp. 184-187 (1991).
48. Pan Y., Wei T.R., Wu C.F., Li J.F. Electrical and thermal transport properties of spark plasma sintered n-type  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  alloys: the combined effect of point defect and Se content. - J. Mater. Chem. C., v. 3, pp. 10583-10589 (2015).
49. Hu L., Zhu T., Liu X., Zhao X. Point defect engineering of high-performance bismuth-telluride-based thermoelectric materials. - Adv. Funct. Mater., v. 24, pp. 5211 -5218 (2014).
50. Suh J., Yu K.M., Fu D., Liu X., Yang F., Fan J., Smith D.J., Zhang Y.H., Furdyna J.K., Dames C., Walukiewicz W., Wu J. Simultaneous enhancement of electrical conductivity and thermopower of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  by multifunctionality of native defects. - Adv. Mater., v. 27, pp. 3681-3687 (2015).
51. Look D.C., Lorance D.K., Sizelove J.R., Stutz C.E., Evans K.R., Whitson D.W. Alloy scattering in p-type  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ . - J. Appl. Phys., v. 71, pp. 260 - 266 (1992).
52. Kearney M.J., Horrell A.I. The effect of alloy scattering on the mobility of holes in a  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  quantum well. - Semicond. Sci. Technol., v. 13, pp. 174– 180 (1998).
53. Mahan G.D., Sofo J.O. The best thermoelectric. - Pros. Natl. Acad. Sci. USA,

- v. 93, pp. 7436 -7440 (1996).
54. Termentzidis K., Pokropyvnyy O., Woda M., Xiong S., Chumakov Y., Cortona P., Volz S. Structure impact on the thermal and electronic properties of bismuth telluride by ab-initio and molecular dynamics calculations. - J. Phys.: Conf. Ser., vol. 395, DOI: 012114 (2012).
55. Wang S., Yang J., Toll T., Yang J., Zhang W., Tang X. Conductivity-limiting bipolar thermal conductivity in semiconductors. – Sci. Reports, v. 5, pp. 10136-10140 (2015).