

Подавление собственной проводимости в $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ пластической деформацией

© Б.М. Гольцман, В.А. Кутасов, Л.Н. Лукьянова

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: B.Goltsman@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 6 июня 2007 г.)

Установлен эффект подавления собственной проводимости в узкозонном полупроводнике $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ пластической деформацией. Эффект проявляется в ослаблении снижения коэффициента термоэдс при повышенных температурах, вызванного собственной проводимостью. Возможные причины эффекта — усиление разориентации кристаллических зерен, образование линейных дефектов структуры (дислокации, микротрещины), приводящие к снижению подвижности преимущественно неосновных носителей заряда.

PACS: 62.20.Fe, 72.20.Pa

Высокоэффективный термоэлектрик твердый раствор $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ находит широкое применение в термоэлектрических охлаждающих устройствах и термогенераторах [1]. Существенным недостатком этого твердого раствора является резкое снижение параметра ZT , характеризующего термоэлектрическую эффективность, при температурах T , на 100–150 К превышающих комнатную температуру. Здесь $Z = \alpha^2 \sigma / \kappa$, α — коэффициент термоэдс, σ — электропроводность, κ — теплопроводность. Причина этого снижения — падение величины α и рост величины κ из-за возникновения собственной проводимости, обусловленного узкой термической шириной запрещенной зоны (0.12 eV [2,3]) и тем обстоятельством, что в рассматриваемых твердых растворах подвижность неосновных носителей заряда значительно превышает подвижность основных носителей [1]. В результате при оптимальной (с точки зрения величины Z) концентрации дырок в примесной области, равной $(2\text{--}3) \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, собственная проводимость существенно проявляется при температурах, превышающих 400 К. В настоящей работе исследовалась возможность подавления собственной проводимости в $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ пластической деформацией за счет структурных изменений, снижающих подвижность неосновных носителей заряда в большей степени, чем основных.

Исследовались образцы $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ цилиндрической формы (диаметр 8 мм, длина 15 мм), вырезанные из слитков круглого сечения, полученных зонной плавкой. Образцы имели поликристаллическую столбчатую структуру, причем в кристаллических зернах плоскости спайности (характерные для структуры $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$) были ориентированы преимущественно вдоль оси цилиндров (направление L). Преимущественная ориентация нормалей к плоскости спайности зерен в плоскости, перпендикулярной L , отсутствовала.

Пластическая деформация осуществлялась горячим прессованием образцов в пресс-форме с окном $10 \times 15 \text{ mm}^2$, причем ось L располагалась перпендикулярно направлению прессования P и вдоль большей

стороны окна. Прессование производилось при температуре 400°C и давлении 5 t/cm^2 в течение 3 мин. В результате получались образцы прямоугольной формы с размерами $10 \times 15 \times 3.5 \text{ mm}$. Затем в тех же условиях производилась повторная деформация, при которой образец располагался в пресс-форме так, чтобы направление L сохранялось, а направление P изменялось на 90° .

Влияние деформации на появление собственной проводимости определялось сравнением коэффициентов термоэдс недеформированного и деформированного образцов при температурах, при которых у недеформированного образца наблюдалось резкое падение величины α из-за влияния собственной проводимости: 440–470 К. При этом сравниваемые образцы имели в условиях примесной проводимости (300 К) приблизительно одинаковые величины α : 224–227 $\mu\text{V/K}$.

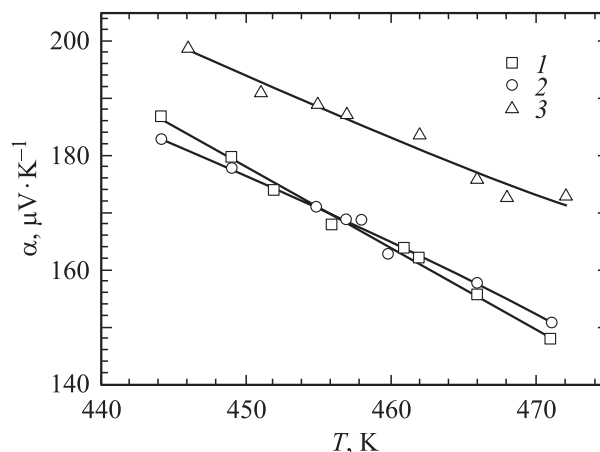


Рис. 1. Температурные зависимости коэффициента термоэдс при разных ориентациях градиента температуры при измерении коэффициента термоэдс. 1 — недеформированный образец, градиент температуры ориентирован параллельно L . 2 — деформированный образец, градиент температуры ориентирован параллельно L . 3 — деформированный образец, градиент температуры перпендикулярен L и P .

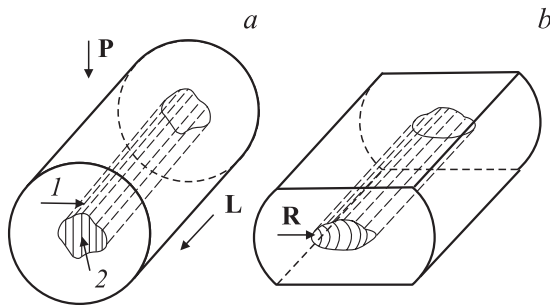


Рис. 2. Изгиб плоскостей спайности кристаллических зерен при деформации. *a* — образец до деформации. *b* — образец в процессе деформации. 1 — кристаллическое зерно, 2 — плоскость спайности, *R* — радиус изгиба, лежащий в плоскости поперечного сечения образца.

Измерения, при которых градиент температуры был ориентирован вдоль направления **L**, показали, что под действием собственной проводимости величина α недеформированного образца снижается до значения $148 \mu\text{V/K}$ при 471 К (рис. 1). Зависимость $\alpha(T)$ деформированного образца при тех же условиях измерения совпадает с зависимостью для недеформированного образца. Измерения зависимости $\alpha(T)$ этого образца в условиях, когда градиент температуры был ориентирован перпендикулярно направлениям **L** и **P**, показали существенное снижение влияния собственной проводимости на коэффициент термоэдс: $\alpha = 173 \mu\text{V/K}$ при 471 К (рис. 1). При этом наблюдается ослабление зависимости $\alpha(T)$. В итоге пластическая деформация повышает коэффициент термоэдс при 471 К на 18%. Повторные измерения при 300 К после высокотемпературных измерений показали, что во всех случаях величина α в примесной области не изменялась, т.е. измерения не вызывали необратимых изменений в образцах.

Таким образом, установлено, что пластическая деформация может подавлять собственную проводимость в $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$. Как отмечалось выше, это может быть связано с преимущественным усилением рассеяния неосновных носителей. Одна из возможных причин такого эффекта — усиление разориентации кристаллических зерен (анизотропия подвижности для электронов в рассматриваемых материалах намного выше, чем для дырок [1]). Другая возможная причина — образование линейных дефектов (дислокации, микротрещины), которые при рассматриваемых условиях деформации должны быть ориентированы преимущественно вдоль **L**. Действительно, при деформации происходит изгиб плоскостей спайности, при котором радиус изгиба ориентирован преимущественно перпендикулярно к **L** (рис. 2). Это согласуется с частичным подавлением собственной проводимости в последнем из описанных выше вариантов измерений α (согласно [4], для Ge наибольшее рассеяние носителей заряда на дислокациях происходит, когда поток носителей ориентирован перпендикулярно направлению дислокационных линий).

Детальный анализ указанных, а также возможных других причин описанного эффекта будет выполнен авторами в дальнейших исследованиях.

Список литературы

- [1] Б.М. Гольцман, В.А. Кулинов, И.А. Смирнов. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 . Наука, М. (1972). 320 с.
- [2] В.В. Тихонов, В.Я. Хуснутдинова, В.Ш. Саркисян, И.А. Смирнов, Б.М. Гольцман. ФТТ **11**, 3678 (1969).
- [3] В.В. Тихонов, В.Ш. Саркисян, В.Я. Хуснутдинова, И.А. Смирнов, Б.М. Гольцман. ФТТ **12**, 1576 (1970).
- [4] Р. Смит. Полупроводники. ИЛ, М. (1962). 466 с.