

# Термоэлектрические свойства монокристаллов твердых растворов висмут-мышьяк-теллур

© А.С. Апрелева, В.Г. Кытин, В.А. Кульбачинский

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова  
(физический факультет, кафедра физики низких температур и сверхпроводимости),  
119991 ГСП-1 Москва, Россия  
E-mail: kulb@mig.phys.msu.ru

Поступила в Редакцию 17 июля 2024 г.

В окончательной редакции 24 июля 2024 г.

Принята к публикации 24 июля 2024 г.

Исследованы термоэлектрические свойства монокристаллических образцов твердых растворов висмут-мышьяк-теллур  $\text{Bi}_{2-x}\text{As}_x\text{Te}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.10$ ), в интервале температур  $77 < T < 330$  К, синтезированных методом Бриджмена. Установлено, что проводимость уменьшается, а коэффициент Зеебека вначале существенно возрастает, а затем уменьшается в твердых растворах  $\text{Bi}_{2-x}\text{As}_x\text{Te}_3$  при увеличении  $x$ . Теплопроводность образцов с As уменьшается по сравнению с исходным теллуридом висмута при  $T < 250$  К и незначительно возрастает при  $T > 250$  К. В результате максимум термоэлектрической эффективности  $ZT$  смещается от температуры 300 до 250 К при увеличении содержания As.

**Ключевые слова:** эффект Зеебека, теплопроводность, термоэлектрическая эффективность, теллурид висмута.

DOI: 10.61011/FTP.2024.05.58760.19T

## 1. Введение

Термоэлектрические материалы (ТЭМ) обладают очень большим практическим потенциалом, но на данный момент их использование ограничено из-за их низкой эффективности. Эффективность приборов на основе ТЭМ определяется безразмерной величиной  $ZT = S^2T\sigma/\kappa$ , где  $S$  — коэффициент Зеебека (термоэдс),  $\sigma$  — проводимость,  $\kappa$  — теплопроводность материала,  $T$  — абсолютная температура.

Теоретически было показано, что целый класс полупроводников  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  являются топологическими изоляторами [1]. Оказалось, что именно учет спин-орбитального взаимодействия в этих кристаллах приводит к инверсии двух ближайших к уровню Ферми зон с разной четностью, результатом чего является их нетривиальная топологическая классификация. Существование топологических поверхностных состояний в кристаллах  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  было установлено в различных экспериментах [2–6]. С другой стороны,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  — это хорошо известные термоэлектрики для применения при комнатной температуре. Вариация транспортных свойств, а именно  $\sigma$ ,  $S$  и  $\kappa$  термоэлектрических материалов, важна для достижения лучших термоэлектрических характеристик. Материалы типа  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  тщательно исследованы с целью понимания их термоэлектрических свойств и их связи со структурой, точечными дефектами, концентрацией носителей заряда [7–10]. В полупроводниках типа  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  имеются две валентные зоны (легкие и тяжелые дырки) и две зоны проводимости (легкие и тяжелые электроны) [11,12].

Твердые растворы, т.е. кристаллы типа  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$  или  $\text{Sb}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ , представляют особый интерес из-за их высоких значений термоэлектрической эффективности  $ZT$ . Твердые растворы обладают высокими термоэлектрическими характеристиками вблизи комнатной температуры по сравнению с  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [13,14]. В зависимости от концентрации носителей заряда максимальное значение  $ZT$  обычно наблюдается около комнатной температуры.

Теллурид мышьяка относится к этой же группе материалов.  $\text{As}_2\text{Te}_3$  существует в двух аллотропных модификациях:  $\alpha$  и  $\beta$ - $\text{As}_2\text{Te}_3$ , из которых только последняя кристаллизуется в той же ромбоэдрической структуре, что и  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [15].  $\beta$ - $\text{As}_2\text{Te}_3$  принадлежит к семейству полупроводников типа  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , хорошо известному классу эффективных термоэлектрических материалов при комнатной температуре. Метастабильный  $\beta$ - $\text{As}_2\text{Te}_3$  ( $R\bar{3}m$ ,  $a = 4.047$  Å и  $c = 29.492$  Å при 300 К) изоструктурен  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и известен как хороший термоэлектрик около 400 К. Кристаллизация  $\text{As}_2\text{Te}_3$  приводит к многофазным образцам, тогда как  $\beta$ - $\text{As}_2\text{Te}_3$  действительно может быть синтезирован с высокой фазовой чистотой закалкой расплава.  $\beta$ - $\text{As}_2\text{Te}_3$  испытывает фазовый переход и превращается в стабильный  $\alpha$ - $\text{As}_2\text{Te}_3$  ( $C2/m$ ,  $a = 14.337$  Å,  $b = 4.015$  Å,  $c = 9.887$  Å и  $\beta = 95.06^\circ$ ) при 480 К [16].

Известна возможность замены As на Bi в системе  $\text{As}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Te}_3$  до  $x = 0.035$ . Твердые растворы  $\text{As}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Te}_3$  имеют уменьшенное удельное электрическое сопротивление при сохранении теплопроводности  $< 1$  Вт/м·К в диапазоне температур  $5 < T < 300$  К. В этих материалах получено значение  $ZT \sim 0.2$  при комнатной температуре [15]. Кроме того, исследовалась дефектность твердых растворов  $\text{Bi}_{2-x}\text{As}_x\text{Te}_3$  [17].

В настоящей работе нами исследованы термоэлектрические свойства монокристаллов  $\text{Bi}_{2-x}\text{As}_x\text{Te}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.1$ ) в интервале температур  $77 < T < 330$  К.

## 2. Образцы и методика эксперимента

Для приготовления твердых растворов  $\text{Bi}_{2-x}\text{As}_x\text{Te}_3$  в кварцевые ампулы помещались Bi, Te и  $\text{As}_2\text{Te}_3$ . Теллурид мышьяка синтезировался заранее. Все материалы загружались в соответствии с требуемым составом  $\text{Bi}_{2-x}\text{As}_x\text{Te}_3$  ( $x = 0.00-0.1$ ). Монокристаллы выращивались по модифицированной методике Бриджмена [18]. Содержание мышьяка в образцах указано по загрузке исходных компонент и в принципе в исследованных образцах может несколько отличаться от указанных. По рентгенофазовому анализу все образцы однофазны. Из слитка на электроэрозионном станке вырезались для измерений образцы длиной 5 мм и сечением  $1.5 \times 1.5$  мм.

Электрическое сопротивление образцов определялось четырехконтактным методом на постоянном токе. Величина тока, пропускаемого через образец и создаваемого стабилизированным источником питания, обычно составляла 10 мА. Направление тока выбиралось вдоль оси  $C_2$ . Ток через образец и напряжение на нем регистрировались, соответственно, цифровыми ампервольт-омметрами. Коэффициент Зеебека для всех образцов измерялся в температурном интервале  $77 < T < 330$  К при температурном градиенте вдоль плоскостей скола по методике, описанной в работе [19].

## 3. Результаты измерений и обсуждение

Установлено, что коэффициент Зеебека  $S$  положителен в  $\text{Bi}_{2-x}\text{As}_x\text{Te}_3$  ( $x = 0.00-0.1$ ), что соответствует  $p$ -типу проводимости, и  $S$  существенно возрастает при

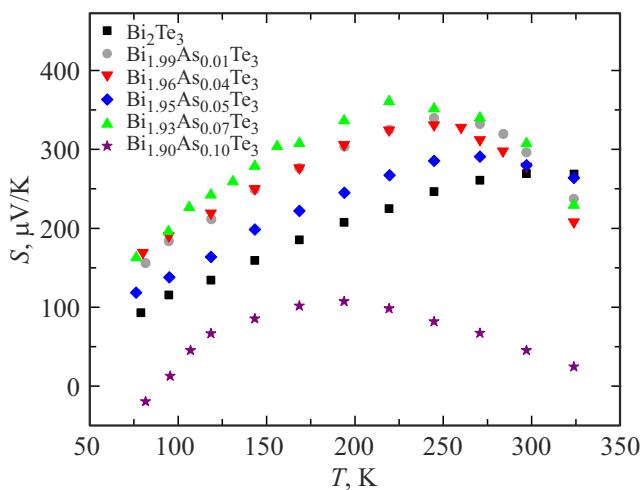


Рис. 1. Зависимости коэффициента Зеебека от температуры для образцов  $\text{Bi}_{2-x}\text{As}_x\text{Te}_3$ .

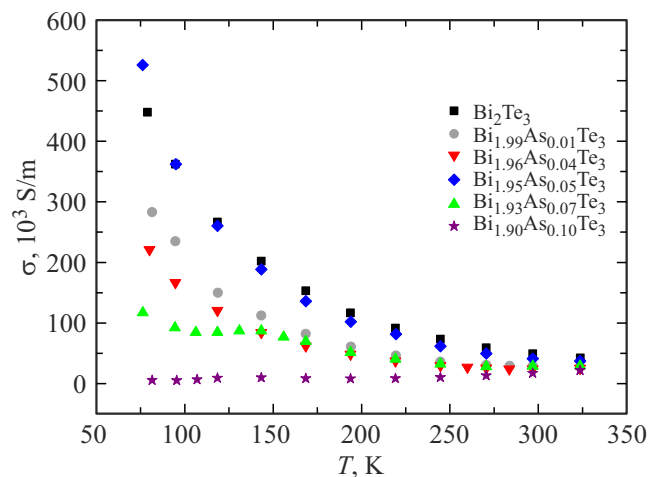


Рис. 2. Зависимости проводимости  $\sigma$  монокристаллических образцов  $\text{Bi}_{2-x}\text{As}_x\text{Te}_3$  от температуры.

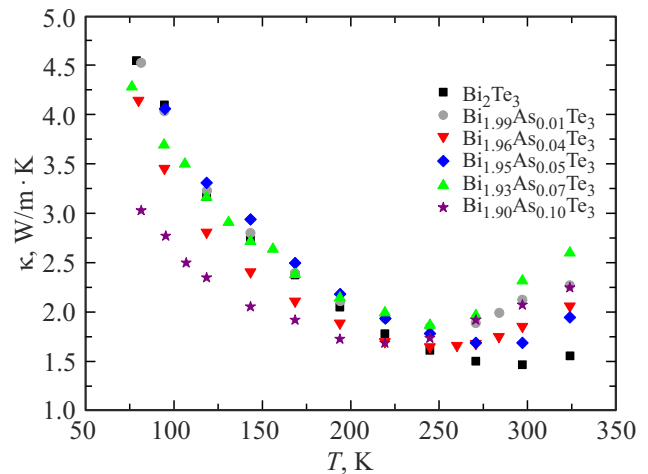


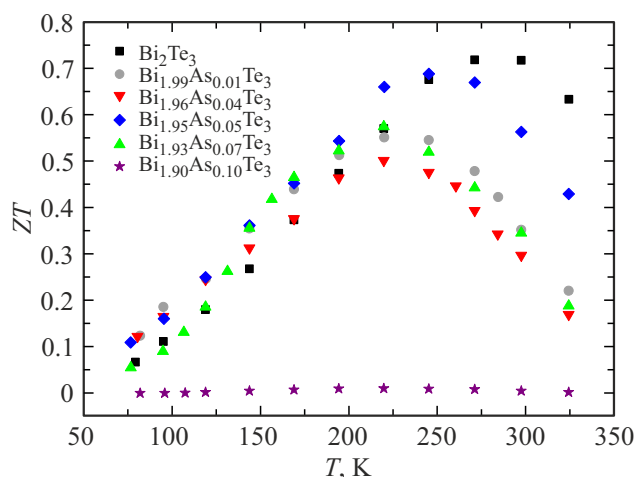
Рис. 3. Зависимости теплопроводности  $\kappa$  монокристаллических образцов  $\text{Bi}_{2-x}\text{As}_x\text{Te}_3$  от температуры.

замещении Bi на As до значений  $x = 0.07$ , а при  $x = 0.10$  снижается (рис. 1).

Исследование проводимости  $\sigma$  монокристаллических образцов  $\text{Bi}_{2-x}\text{As}_x\text{Te}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.1$ ) в диапазоне температур  $77 < T < 330$  К показало, что  $\sigma$  всех образцов увеличивается при понижении температуры и уменьшается при увеличении содержания мышьяка, как показано на рис. 2. Особенность в температурной зависимости проводимости при  $T \approx 150$  К связана с обратимым фазовым переходом [16].

Теплопроводность  $\kappa$  при увеличении количества мышьяка при комнатной температуре возрастает, оставаясь тем не менее  $< 2.5$  Вт/м·К. Однако при  $T < 250$  К теплопроводность уменьшается при добавлении мышьяка (рис. 3).

Замещение висмута на мышьяк в монокристаллах  $\text{Bi}_{2-x}\text{As}_x\text{Te}_3$  в целом понижает электрическую проводимость, т. е. мышьяк действует как донор. Такое поведение



**Рис. 4.** Зависимости безразмерной термоэлектрической эффективности  $ZT$  монокристаллических образцов  $\text{Bi}_{2-x}\text{As}_x\text{Te}_3$  от температуры.

объясняется уменьшением числа точечных заряженных дефектов в теллуриде висмута при увеличении концентрации мышьяка. При стехиометрической загрузке компонентов теллурида висмута получают кристаллы с небольшим избытком висмута. Избыточные атомы Bi занимают положения теллура, образуя дефекты замещения. Поскольку они отрицательно заряжены, кристаллы  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , выросшие при стехиометрической загрузке компонентов, всегда обладают проводимостью  $p$ -типа и имеют значительную концентрацию дырок.

Безразмерная термоэлектрическая эффективность  $ZT$  достигает величины 0.7, причем максимум ее смещается от комнатной температуры к температуре  $T \approx 250$  К при увеличении содержания мышьяка в твердых растворах  $\text{Bi}_{2-x}\text{As}_x\text{Te}_3$ , как показано на рис. 4.

#### 4. Заключение

Установлено, что коэффициент Зеебека  $S$  положителен в  $\text{Bi}_{2-x}\text{As}_x\text{Te}_3$  ( $x = 0.00-0.10$ ), что соответствует  $p$ -типу проводимости, и  $S$  существенно возрастает при замещении Bi на As до  $x = 0.07$ . Электропроводность при добавлении мышьяка понижается, т.е. мышьяк действует как донор. Теплопроводность при увеличении количества мышьяка при комнатной температуре незначительно возрастает, оставаясь тем не менее  $< 2.5$  Вт/м·К. Безразмерная термоэлектрическая эффективность  $ZT$  достигает величины 0.7, причем максимум ее смещается от комнатной температуры к температуре  $T = 250$  К при увеличении содержания мышьяка в твердых растворах  $\text{Bi}_{2-x}\text{As}_x\text{Te}_3$ .

#### Благодарности

Авторы благодарят за поддержку Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, грант № 075-15-2021-1353.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] H. Zhang, C.-X. Liu, X.-L. Qi, D. Xi, F. Zhong, S.-C. Zhang. *Nature Physics*, **5**, 438 (2009).
- [2] D. Hsieh, Y. Xia, D. Qian, L. Wray, J.H. Dil, F. Meier, J. Osterwalder, L. Patthey, J.G. Checkelsky, N.P. Ong, A.V. Fedorov, H. Lin, A. Bansil, D. Grauer, Y.S. Hor, R.J. Cava, M.Z. Hasan. *Nature*, **460**, 1101 (2009).
- [3] D. Hsieh, Y. Xia, D. Qian, L. Wray, F. Meier, J.H. Dil, J. Osterwalder, L. Patthey, A.V. Fedorov, H. Lin, A. Bansil, D. Grauer, Y.S. Hor, R.J. Cava, M.Z. Hasan. *Phys. Rev. Lett.*, **103**, 146401 (2009).
- [4] V.A. Kulbachinskii, S.G. Buga, N.R. Serebryanaya, N.S. Perov, V.G. Kytin, S.A. Tarelkin, R.H. Bagramov, N.N. Eliseev, V.D. Blank. *J. Phys.: Conf. Ser.*, **969**, 012152 (2018).
- [5] S.G. Buga, V.A. Kulbachinskii, V.G. Kytin, G.A. Kytin, I.A. Kruglov, N.A. Lvova, N.S. Perov, N.R. Serebryanaya, S.A. Tarelkin, V.D. Blank. *Chem. Phys. Lett.*, **631-632**, 97 (2015).
- [6] H.-J. Kim, K.-S. Kim, J.-F. Wang, V.A. Kulbachinskii, K. Oga-wa, M. Sasaki, A. Ohnishi, M. Kitaura, Y.-Y. Wu, L. Li, I. Yamamoto, J. Azuma, M. Kamada, V. Dobrosavljević. *Phys. Rev. Lett.*, **110**, 136601 (2013).
- [7] H. Scherrer, S. Scherrer. *Thermoelectric Properties of Bismuth Antimony Telluride Solid Solutions, Macro to Nano Handbook*, ed. by D.M. Rowe (2006).
- [8] M. Stordeur. *Phys. Status Solidi B*, **161**, 831 (1990).
- [9] V.A. Kulbachinskii, V.G. Kytin, N.V. Maslov, P. Singha, Subarna Das, A.K. Deb, A. Banerjee. *Materials Today: Proceedings*, **8**, 573 (2019).
- [10] В.А. Кульбачинский, Д.А. Зиновьев, Н.В. Маслов, В.Г. Кытин. *ЖЭТФ*, **155**, 1091 (2019).
- [11] V.A. Kulbachinskii, N.B. Brandt, P.A. Cheremnykh, S.A. Azou, J. Horak, P. Lostak. *Phys. Status Solidi B*, **150**, 237 (1988).
- [12] C.M. Jaworski, V.A. Kulbachinskii, J.P. Heremans. *Phys. Rev. B*, **80**, 233201 (2009).
- [13] *Thermoelectric Materials — New Directions and Approaches*, ed. by T.M. Tritt, M.G. Kanatzidis, H.B. Lyon, G.D. Mahan. [*Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **478** (1997)].
- [14] *Thermoelectric Materials 1998 — The Next Generation Materials for Small-Scale Refrigeration and Power Generation Applications*, ed. by T.M. Tritt, M.G. Kanatzidis, G.D. Mahan, H.B. Lyon. [*Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **545**, 233 (1999)].
- [15] J.-B. Vaney, J. Carreud, G. Delaizir, C. Morin, J. Monnier, E. Alleno, A. Piarristeguy, A. Pradel, A.P. Gonçalves, E.B. Lopes, C. Candolfi, A. Dauscher, B. Lenoir. *J. Electron. Mater.*, **45**, 1786 (2016).
- [16] C. Morin, S. Corallini, J. Carreud, J.-B. Vaney, G. Delaizir, J.-C. Crivello, E.B. Lopes, A. Piarristeguy, J. Monnier, C. Candolfi, V. Nassif, G.J. Cuello, A. Pradel, A.P. Gonçalves, B. Lenoir, E. Alleno. *Inorg. Chem.*, **54**, 9936 (2015).
- [17] D. Bachan, A. Hovorkova, C. Drasar, A. Krejcová, L. Benes, J. Horak, P. Lostak. *J. Phys. Chem. Sol.*, **68**, 1079 (2007).

- [18] V.A. Kulbachinskii, M. Inoue, M. Sasaki, H. Negishi, W.X. Gao, K. Takase, Y. Giman, P. Lostak, J. Horak. *Phys. Rev. B*, **50**, 16921 (1994).
- [19] V.A. Kulbachinskii, V.G. Kytin, A.A. Kudryashov, A.N. Kuznetsov, A.V. Shevelkov. *J. Sol. St. Chem.*, **193**, 154 (2012).

*Редактор Г.А. Оганесян*

## **Thermoelectric Properties of Single Crystals of Bismuth-Arsenic-Tellurium Solid Solutions**

*A.S. Apreleva, V.G. Kytin, V.A. Kulbachinskii*

Lomonosov Moscow State University  
(Faculty of Physics, Department of Low Temperature  
Physics and Superconductivity),  
119991 GSP-1 Moscow, Russia

**Abstract** The thermoelectric properties of single-crystal samples of bismuth-arsenic-tellurium solid solutions  $\text{Bi}_{2-x}\text{As}_x\text{Te}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.10$ ) synthesized by the Bridgman method were studied in the temperature range  $77 < T < 330$  K. It was found that the conductivity decreases, and the Seebeck coefficient initially increases significantly and then decreases in  $\text{Bi}_{2-x}\text{As}_x\text{Te}_3$  solid solutions with increasing  $x$ . The thermal conductivity of samples with As decreases compared to the original bismuth telluride at  $T < 250$  K and increases slightly at  $T > 250$  K. As a result, the maximum thermoelectric efficiency  $ZT$  shifts from temperature of 300 K to temperature of 250 K with an increase in the As content.