

Термоэлектрические свойства BiTeI с BiI₃, CuI и сверхстехиометрическим Bi

© В.А. Кульбачинский, В.Г. Кытин, З.В. Лаврухина, А.Н. Кузнецов, А.В. Маркелов[¶], А.В. Шевельков^{¶¶}

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119991 Москва, Россия

(Получена 1 декабря 2010 г. Принята к печати 13 декабря 2010 г.)

Синтезированы образцы BiTeI, и исследованы их гальваномагнитные и термоэлектрические свойства при добавлении BiI₃, CuI и сверхстехиометрического Bi. Коэффициент Зеебека образцов BiTeI с добавлением CuI существенно увеличивается, в то время как их теплопроводность уменьшается. Аналогично и для образцов BiTeI с BiI₃. Наличие сверхстехиометрического Bi уменьшает теплопроводность и электропроводность, практически не изменяя термоэдс.

1. Введение

Гальваномагнитные, термоэлектрические и электронные свойства монокристаллов BiTeI были подробно исследованы в ряде работ (см., например, [1–5]). BiTeI имеет гексагональную структуру [2]. Атомы в пределах одного слоя связаны ковалентно, связь между слоями обусловлена ван-дер-ваальсовым взаимодействием. Термоэдс кристаллов BiTeI составляет при комнатной температуре 45–55 мкВ/К [3,4]. До настоящего времени влияние различных добавок (не легирование) на термоэлектрические свойства BiTeI не изучалось, в то же время влияние отклонения от стехиометрии исследовалось. Авторам известна одна работа [6], в которой были проведены измерения электропроводности и коэффициента Зеебека при комнатной температуре для сплавов BiTeI с различным содержанием висмута от 42 до 37 ат% при постоянном содержании Te 57 ат% и содержании I от 1 до 6 ат% соответственно. При этом для образцов с разным содержанием висмута были получены значения электропроводности $\sim 3000 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ и термоэдс в пределах 30–70 мкВ/К. Модифицировать свойства этих термоэлектриков можно легированием или введением различных добавок. Внесение добавок может не только сильно изменить теплопроводность, но в принципе изменить и концентрацию основных носителей заряда и, как следствие, улучшить термоэлектрические характеристики получаемых образцов.

В данной работе исследованы электрофизические и термоэлектрические свойства образцов BiTeI, изготовленных с добавлением BiI₃, CuI и сверхстехиометрического Bi.

2. Образцы и методика измерений

Синтез всех образцов проводили, используя стандартный ампульный метод. Для получения образцов с добавками BiI₃ и CuI применялась следующая методика: к изначально синтезированному по описанной в литературе методике [2] поликристаллическому порошку BiTeI добавляли соответствующий йодид в массовой

концентрации 1%, после чего смесь прессовали в таблетки и запаивали в ампулы при остаточном давлении $\sim 10^{-2}$ Торр. Ампулы помещали в муфельную печь и отжигали при 250°C в течение 4 суток для достижения гомогенизации.

Рентгенофазовый анализ полученных образцов (камера Гинье–де Вольфа, CuK_{α1}-излучение) показал наличие в них только BiTeI ввиду малой концентрации легирующих добавок. Для получения образцов BiTeI с добавками Bi (5 и 10%) использовали метод синтеза из элементарных висмута, теллура и йода.¹ Смесь исходных веществ запаивали в ампулу; ампулу помещали в муфельную печь и нагревали до 800°C за 48 ч, затем охлаждали до 500°C за 24 ч и выдерживали при этой температуре 72 ч, после чего охлаждали до комнатной температуры за 30 ч. Согласно результатам рентгенофазового анализа, образец в основном представлял собой BiTeI, однако присутствие неидентифицированных рефлексов малой интенсивности на рентгенограммах можно с наибольшей вероятностью интерпретировать как результат неупорядоченного вхождения сверхстехиометрического висмута между слоями кристаллической структуры, производной от BiTeI, аналогично тому, как происходит в случае Bi₂TeI [7]. Следует отметить, что рефлексов, отвечающих Bi₂TeI или Bi, на рентгенограммах не обнаружено.

Для определения концентрации носителей заряда были проведены измерения эффекта Холла в магнитном поле до 0.7 Тл при температурах 77 и 300 К. Измерения проводились при двух противоположных направлениях вектора магнитного поля для выделения антисимметричной по магнитному полю эдс Холла и двух противоположных направлениях электрического тока для исключения термоэдс. Кроме того, для измерений всегда приготавливались образцы с симметричным расположением холловских контактов, т.е. такие, в которых в отсутствие магнитного поля разность потенциалов с холловских контактов была минимальной.

Температурные зависимости сопротивления снимались в интервале температур 77–300 К. Электрическое сопротивление образцов определялось четырехконтактным методом при постоянном токе. Величина тока,

¹ Здесь и далее по тексту приводятся массовые концентрации различных добавок.

[¶] E-mail: martox@yandex.ru

^{¶¶} E-mail: shev@inorg.chem.msu.ru

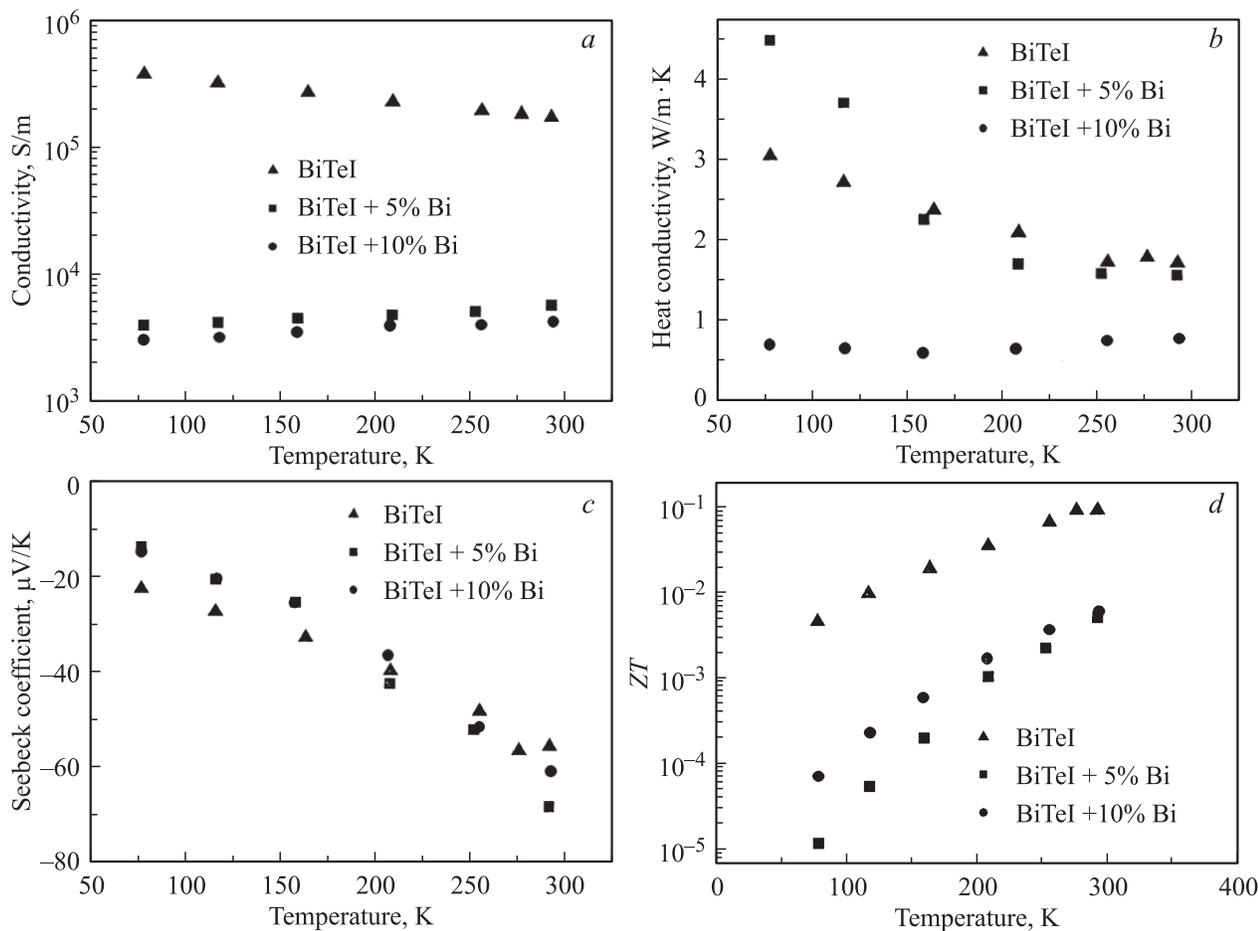


Рис. 1. Температурные зависимости электропроводности (a), теплопроводности (b), коэффициента Зеебека α (c) и коэффициента термоэлектрической эффективности ZT (d) монокристаллического BiTeI и поликристаллического BiTeI с добавлением 5 и 10% Bi.

пропускаемого через образец и создаваемого стабилизированным источником питания, изменялась от 2.5 мкА до 16 мА. Ток через образец и напряжение на нем измерялись цифровыми ампервольтметрами.

Термоэлектрические измерения проводились в специальном криостате, причем исследуемый образец находился в вакуумной камере. Коэффициент теплопроводности образца определяется по сравнению с эталоном с известной теплопроводностью, включенным последовательно с образцом. Коэффициент Зеебека измерялся одновременно с коэффициентом теплопроводности. Образец и эталон находились внутри теплового экрана. Температура образца и эталона изменялась специальным нагревателем и измерялась угольным термометром сопротивления. Температурный градиент создавался резистивным нагревателем и измерялся термопарами на эталоне и на образце.

3. Результаты измерений и обсуждение

Во всех образцах был измерен эффект Холла при комнатной температуре. Величина эдс Холла отрицательна

и линейно зависит от величины магнитной индукции, что указывает на наличие одного типа носителей заряда — электронов. Для образцов BiTeI, содержащих 5 и 10% Bi сверхстехиометрического состава, а также для образцов с добавлением BiI₃ и CuI концентрации электронов при комнатной температуре составили $1.7 \cdot 10^{20}$ и $1.3 \cdot 10^{20}$, $4.5 \cdot 10^{19}$ и $1.2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ соответственно. Концентрация электронов в монокристаллических образцах составила при комнатной температуре $4.6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Таким образом, в образцах, содержащих сверхстехиометрический Bi, концентрация электронов повысилась, для образцов с добавлением BiI₃ значение концентрации практически не отличается от такового для чистого материала, в образцах же с добавлением CuI наблюдается значительное падение концентрации носителей заряда, что может быть связано с химическим взаимодействием между CuI и BiTeI, в результате которого происходит замещение катионами Cu⁺ катионов Bi³⁺ в BiTeI с одновременным замещением Te²⁻ на In⁻ и частичной компенсации заряда на фоне наличия заряженных дефектов в кристаллической структуре. Такая модель не может быть подтверждена экспериментально ввиду малой концентрации CuI, однако аналогичное замещение известно из литературы [8].

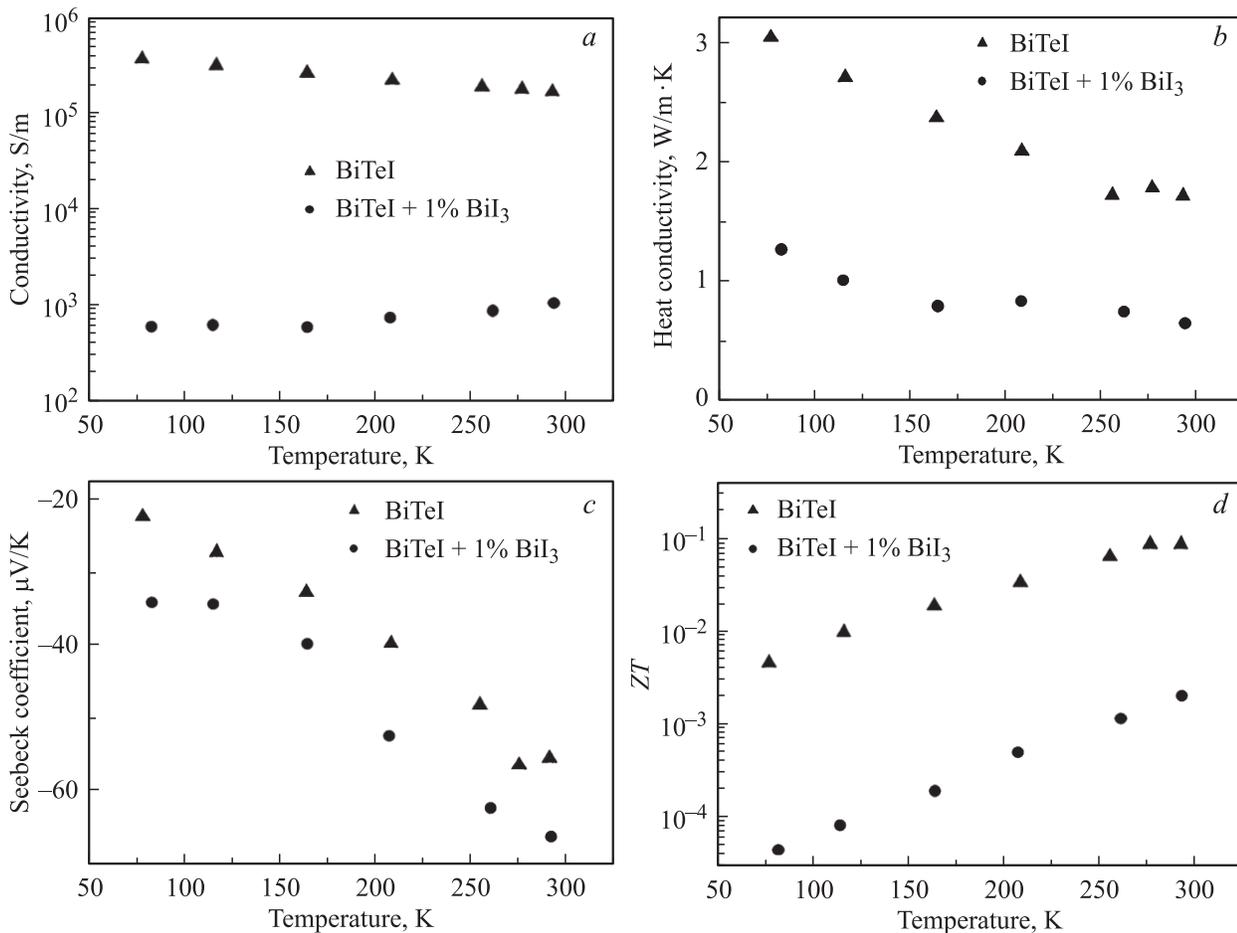


Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности (a), теплопроводности (b), коэффициента Зеебека α (c) и коэффициента термоэлектрической эффективности ZT (d) монокристаллического BiTeI и поликристаллического BiTeI с добавлением 1% BiI₃.

3.1. Образцы BiTeI со сверхстехиометрическим Bi

Электропроводность σ образцов BiTeI с добавлением Bi значительно меньше электропроводности монокристаллов BiTeI, что в первую очередь связано с поликристаллическостью и, возможно, с частичным окислением границ кристаллитов образцов с добавками (рис. 1, a). Наблюдается значительное падение коэффициента теплопроводности κ образцов с добавлением 10% сверхстехиометрического висмута по сравнению с коэффициентом теплопроводности монокристаллов BiTeI (рис. 1, b) и образцом с добавлением 5% сверхстехиометрического висмута. Коэффициент Зеебека α для образцов с добавлением Bi практически совпадает с таковым для образца чистого BiTeI (рис. 1, c). Для всех исследованных образцов коэффициент Зеебека отрицателен, что вместе со знаком коэффициента Холла свидетельствует об электронном типе проводимости. Полученные данные приводят к достаточно малым значениям коэффициента термоэлектрической эффективности $ZT = \alpha^2 \sigma T / \kappa$, где T — температура, что обусловлено в основном низкой электропроводностью. Рассчитанные значения ZT в

исследованном температурном диапазоне приведены на рис. 1, d.

3.2. Образцы BiTeI с BiI₃

BiI₃ является веществом, добавление которого в термоэлектрики увеличивает фактор мощности [9]. Электропроводность прессованного поликристаллического BiTeI с добавлением BiI₃ значительно меньше электропроводности монокристаллического BiTeI (рис. 2, a). Коэффициент теплопроводности κ образца с добавлением BiI₃ меньше величины κ для монокристаллического BiTeI (рис. 2, b), кроме того, термоэдс образца с BiI₃ по абсолютной величине в несколько раз превосходит термоэдс BiTeI (рис. 2, c). Величина ZT для него получается ниже ZT для кристаллического BiTeI (рис. 2, d) в основном из-за более низкой электропроводности.

3.3. Образцы BiTeI с CuI

Электропроводность прессованного поликристаллического образца BiTeI с добавлением CuI значительно меньше электропроводности монокристаллического

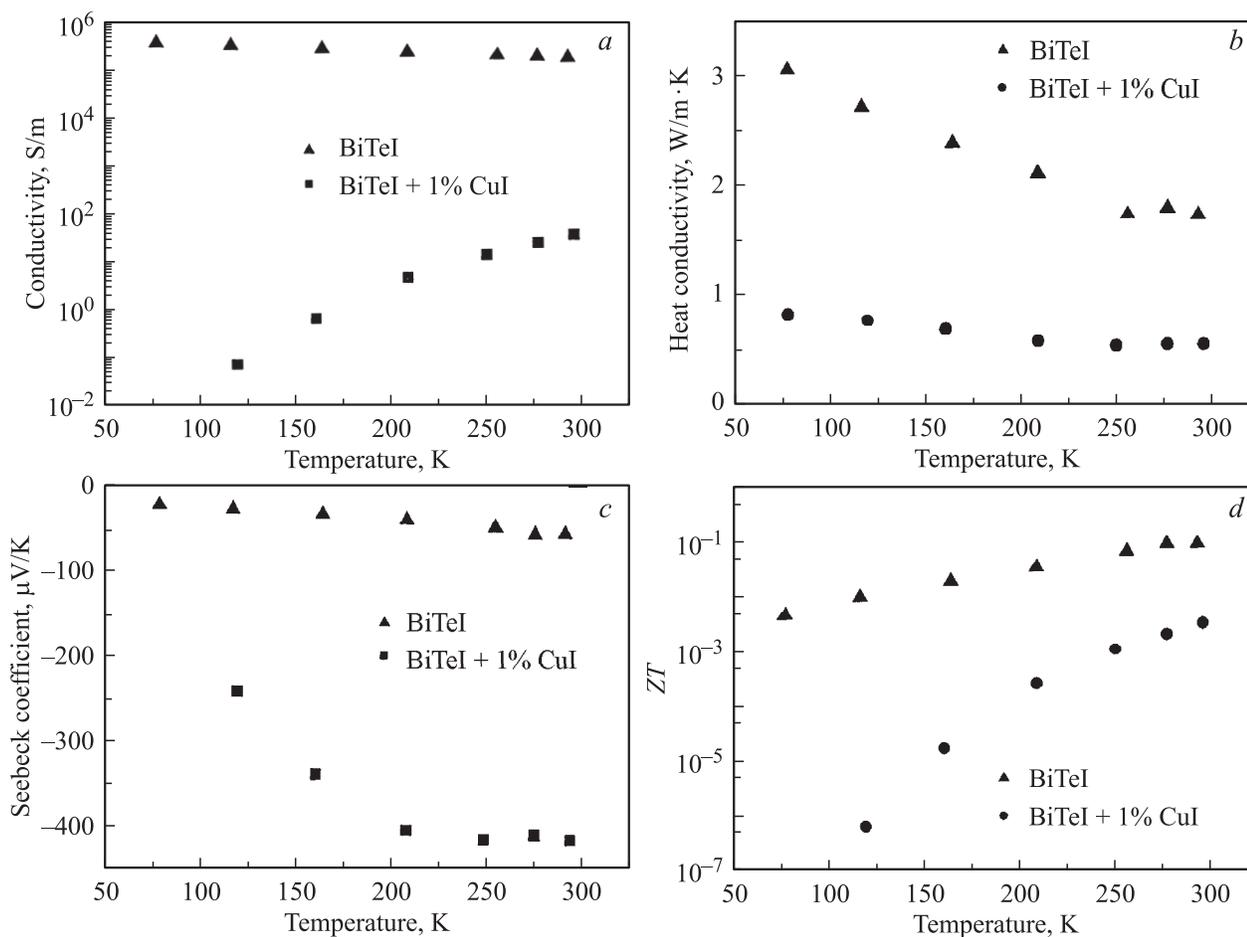


Рис. 3. Температурные зависимости электропроводности (a), теплопроводности (b), коэффициента Зеебека α (c) и коэффициента термоэлектрической эффективности ZT (d) монокристаллического BiTeI и поликристаллического BiTeI с добавлением 1% CuI.

BiTeI (рис. 3, a). Теплопроводность при комнатной температуре составляет $0.6 \text{ Вт/м} \cdot \text{К}$, что значительно ниже, чем для монокристаллического BiTeI и прессованных образцов с добавлением висмута и трииодида висмута. Это может быть связано с рассеянием фононов на границах раздела частиц, „заряженных“ в результате обмена катионов Cu^+ и Bi^{3+} .

Отметим, что коэффициент Зеебека образца с добавлением CuI в несколько раз превосходит коэффициент Зеебека монокристаллического BiTeI и достигает при комнатной температуре значения -420 мкВ/К (рис. 3, c). Высокие значения термоэдс в образце с добавлением CuI связаны с понижением концентрации основных носителей заряда в этих образцах, приводящим к понижению уровня Ферми, что в свою очередь приводит к большому значению коэффициента Зеебека. Кроме того, высокое значение коэффициента Зеебека может быть связано с высокой плотностью состояний, обеспечиваемой примесными уровнями легирующей добавки, вблизи уровня Ферми. Однако, несмотря на высокие значения термоэдс в образце с добавлением CuI, рассчитанный коэффициент термоэлектрической эффективности ZT для него меньше, чем для монокристаллического BiTeI, что

обусловлено малыми значениями электропроводности образца с добавкой CuI (рис. 3, d).

Полученные высокие значения коэффициента Зеебека в образце BiTeI с добавлением CuI перспективны для создания нового композитного высокоэффективного термоэлектрического материала при условии повышения его электропроводности, что возможно при добавочном легировании.

Авторы выражают благодарность Б.А. Поповкину, принимавшему участие в выполнении данной работы.

Список литературы

- [1] В.А. Кульбачинский, В.Г. Кытин, З.В. Лаврухина, А.Н. Кузнецов, А.В. Шевельков. ФТП, **44**, 1596 (2010).
- [2] A.V. Shevelkov, E.V. Dikarev, R.V. Shpanchenko, V.A. Popovkin. J. Sol. St. Chem., **114**, 379 (1995).
- [3] Л.В. Оношко, В.В. Оношко, Д.В. Чепур, Н.И. Довгошей, И.Д. Туряница, Н.Ф. Заячковская. Изв. АН СССР. Неорг. матер., **10** (6), 1137 (1978).
- [4] N.T. Dich, P. Lostak, J. Horak. Czech. J. Phys., **28**, 1297 (1978).

- [5] Г.Д. Пуга, А.Н. Борец, Д.В. Чепур. ФТП, **8**, 1151 (1974).
- [6] Л.Т. Евдокименко, М.И. Цыпин. Изв. АН СССР. Неорг. матер., **8** (7), 1317 (1971).
- [7] С.В. Савилов, В.Н. Хрусталева, А.Н. Кузнецов, Б.А. Поповкин, М.Ю. Антипин. Изв. АН. Сер. хим., **54** (1), 1 (2005).
- [8] D.O. Charkin, P.S. Berdonosov, V.A. Dolgikh, P. Lightfoot. J. Sol. St. Chem., **175**, 316 (2003).
- [9] Duck-Young Chung, T.P. Hogan, M. Rocci-Lane, P. Brazis, J.R. Ireland, C.R. Kannewurf, M. Bastea, C. Uher, M.G. Kanatzidis. J. Am. Chem. Soc., **126**, 6414 (2004).

Редактор Л.В. Шаронова

Thermoelectric properties of BiTeI with BiI₃, CuI and superstoichiometric Bi

V.A. Kulbachinskii, V.G. Kytin, Z.V. Lavrukhina, A.N. Kuznetsov, A.V. Markelov, A.V. Shevelkov

Lomonosov Moscow State University,
119991 Moscow, Russia

Abstract Samples of BiTeI have been synthesized. Influence of BiI₃, CuI and superstoichiometric Bi on their galvanomagnetic and thermoelectric properties have been investigated. Seebeck coefficient of BiTeI with CuI essentially increases while thermoelectric conductivity decreases. The same was observed for the samples with BiI₃. Superstoichiometric Bi reduces thermoelectric conductivity and electroconductivity and has almost no influence on thermopower.