

# Влияние дендритной неоднородности на термоэлектрические свойства кристаллов $\text{Bi}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}$

© В.М. Грабов<sup>1</sup>, О.Н. Урюпин<sup>2,†</sup>

<sup>1</sup> Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, 191186 Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

† E-mail: O.uryupin@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 19 сентября 2021 г.

В окончательной редакции 24 сентября 2021 г.

Принята к публикации 24 сентября 2021 г.

Проведено экспериментальное исследование влияния дендритной неоднородности в кристаллах  $\text{Bi}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}$  на транспортные свойства и термоэлектрическую добротность. Обнаружено, что термоэлектрическая добротность дендритных кристаллов  $\text{Bi}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}$ , выращенных при скорости перемещения расплавленной зоны 1 см/ч, превышает добротность однородных кристаллов того же состава на величину до 20%.

**Ключевые слова:** висмут, сурьма, дендритная неоднородность, термоэлектрические свойства.

DOI: 10.21883/FTP.2022.02.51951.18

## 1. Введение

Термоэлектрическая добротность  $Z$  кристаллов системы  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  подробно исследована в зависимости от соотношения компонентов сплава и температуры [1–5], а также от содержания легирующих примесей [6]. Проведенные ранее исследования [7,8] свидетельствовали о возможности повышения  $Z$  неоднородных кристаллов висмут–сурьма по сравнению с однородными в области низких температур. В связи с практическим интересом к низкотемпературным материалам на основе кристаллов висмут–сурьма [9] нами были выполнены систематические исследования влияния неоднородности состава на их термоэлектрические свойства. В данной работе приведены результаты экспериментального исследования кристаллов  $\text{Bi}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}$  в интервале температур 77–300 К.

## 2. Экспериментальные результаты и обсуждение

Кристаллы для исследования были выращены методом горизонтальной зонной перекристаллизации [10]. Однородные монокристаллы были выращены при скорости прохода расплавленной зоны  $v \leq 0.05$  см/ч и градиенте температуры на фронте кристаллизации  $G \cong 20$  К/см [4,11]. Вследствие существенного влияния малых концентраций легирующих примесей на термоэлектрические свойства кристаллов висмут–сурьма выращивание проводилось с использованием дополнительно очищенного висмута [6]. Неоднородные кристаллы выращивались тем же методом, но на других режимах. Как и в работах [7,8], в таких кристаллах создавалась неоднородность дендритного типа, степень которой регулировалась изменением скорости прохода

расплавленной зоны ( $0.05 < v < 10$ ) см/ч при выращивании кристалла.

Коэффициенты термоэдс ( $\alpha$ ), электросопротивления ( $\rho$ ) и теплопроводности ( $\kappa$ ) выращенных кристаллов были измерены с использованием стационарных методов в температурном интервале 77–300 К. Термоэлектрическая добротность  $Z = \alpha^2 / \kappa \rho$  определялась по результатам измерения соответствующих транспортных коэффициентов. Для кристаллов со средним содержанием компонентов  $\text{Bi}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}$  данные по концентрации сурьмы в дендритах и междендритных прослойках и их относительным объемам, полученные с использованием рентгеновских и металлографических методов, приведены в таблице в зависимости от скорости выращивания кристалла.

Кристаллы висмут–сурьма анизотропны, их термоэлектрическая добротность принимает наибольшие значения для направления потоков тепла и электрического заряда вдоль оси  $C_3$ , поэтому  $Z_{\max} = Z_{33}$ . На рис. 1–3 приведены результаты экспериментальных измерений в кристаллах  $\text{Bi}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}$  для данного кристаллографического направления, удельного сопротивления ( $\rho_{33}$ ), термоэдс ( $\alpha_{33}$ ) и теплопроводности ( $\kappa_{33}$ ).

Температурная зависимость удельного сопротивления всех исследованных кристаллов (рис. 1) имеет два участка: характерный для полупроводников при  $T < 140$  К и характерный для металлов при  $T > 200$  К. Удельное сопротивление однородных монокристаллов ( $v = 0.05$  см/ч) изменяет вид температурной зависимости при наиболее высокой температуре  $T = 200$  К. Температура перехода снижается при увеличении скорости выращивания до  $T = 120$  К для  $v = 10$  см/ч. При  $T < 200$  К удельное сопротивление кристаллов, выращенных при  $v = 1$  см/ч, существенно ниже удельного сопротивления однородных кристаллов ( $v = 0.05$  см/ч),

Распределение сурьмы в неоднородных кристаллах  $\text{Bi}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}$

Скорость выращивания, см/ч	Дендритная ячейка		Междендритная прослойка	
	Занимаемый объем, %, ( $\pm 3\%$ )	Концентрация сурьмы в центре, ат%, ( $\pm 0.5\%$ )	Занимаемый объем, %, ( $\pm 3\%$ )	Концентрация сурьмы, ат%, ( $\pm 0.5\%$ )
1	80	14.3	20	8.8
2.5	69	15.9	31	7.1
5	61	18.2	39	5.0
10	46	22.1	54	3.2

что обусловлено различием удельного сопротивления дендритов и междендритных прослоек по характеру температурной зависимости и величине.

В целом причиной уменьшения удельного сопротивления в зависимости от степени неоднородности является растущая неоднородность распределения сурьмы по объ-

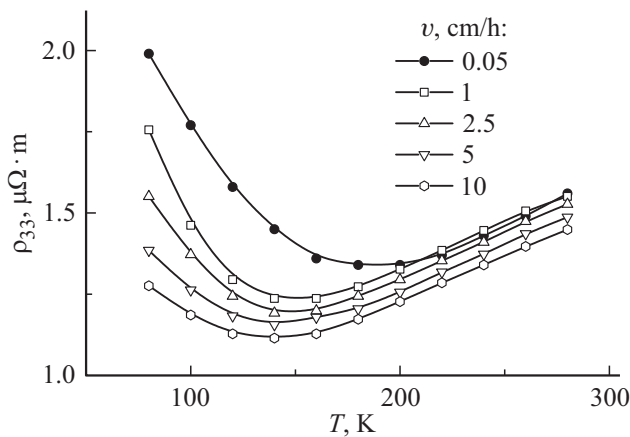


Рис. 1. Температурная зависимость удельного сопротивления кристаллов  $\text{Bi}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}$ , выращенных при различных скоростях  $v$ .

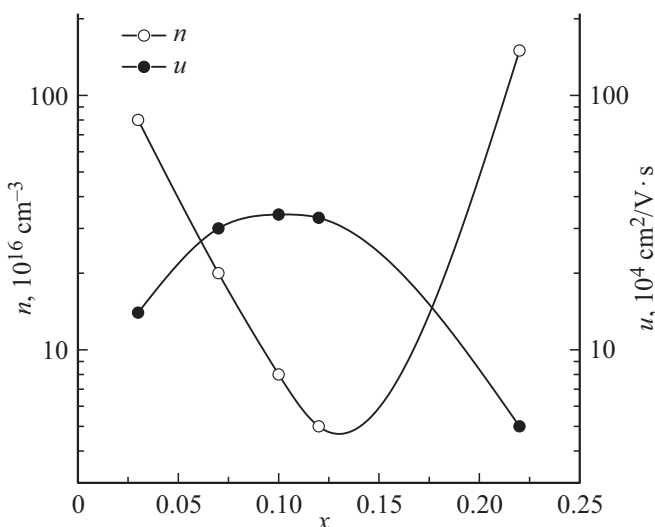


Рис. 2. Зависимость концентрации  $n$  и подвижности  $u$   $L$ -электронов в кристаллах системы  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  от состава.

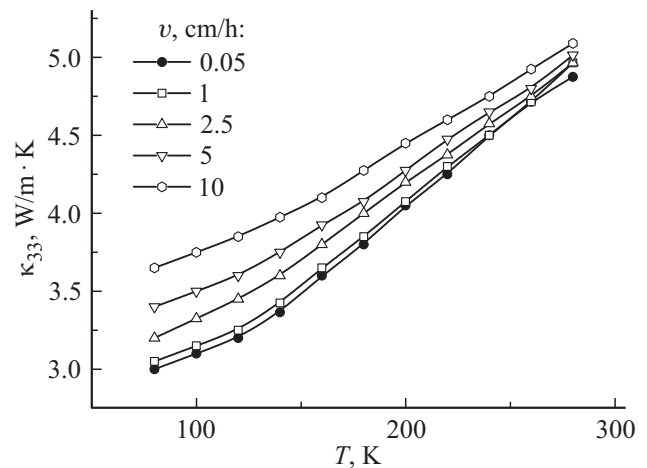


Рис. 3. Температурная зависимость теплопроводности кристаллов  $\text{Bi}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}$ , выращенных при различных скоростях  $v$ .

ему, приводящая к уменьшению содержания сурьмы в междендритных прослойках и увеличению их объемной доли в кристалле (см. таблицу).

На рис. 2 показаны результаты расчета концентрации и подвижности электронов по экспериментальным данным об удельном сопротивлении, коэффициенте Холла и магнетосопротивлении в слабом магнитном поле однородных монокристаллов твердых растворов висмут–сурьма, выращенных при малых скоростях прохода зоны  $v \leq 0.05$  см/ч. Из рисунка видно, что при сопоставимой подвижности концентрация носителей заряда существенно различается в дендритах и междендритных прослойках. При скорости роста 10 см/ч и дендриты, и междендритные прослойки обладают высокой концентрацией носителей зарядов, поэтому электрическое сопротивление такого кристалла наименьшее.

По этой же причине происходит непрерывный рост теплопроводности с увеличением скорости выращивания (рис. 3). Но рост идет медленно из-за дополнительного рассеяния фононов на границах дендритов и междендритных прослоек.

Термоэдс снижается при увеличении скорости выращивания кристаллов (рис. 4) вследствие усреднения распределения коэффициентов переноса по объему, дополнительного рассеяния носителей и вихревых токов

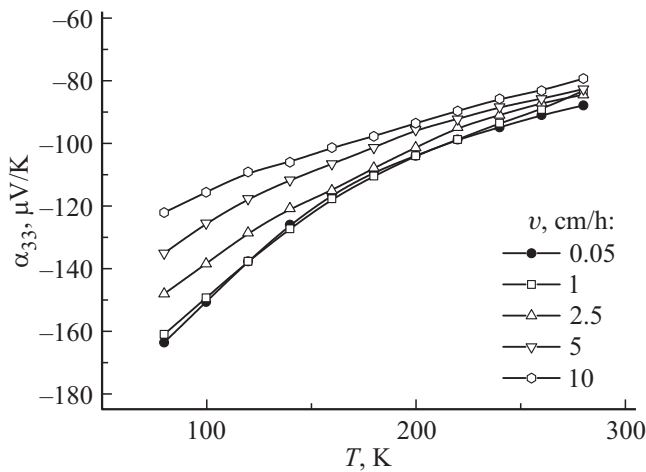


Рис. 4. Температурная зависимость термоэдс кристаллов  $\text{Bi}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}$ , выращенных при различных скоростях  $v$ .

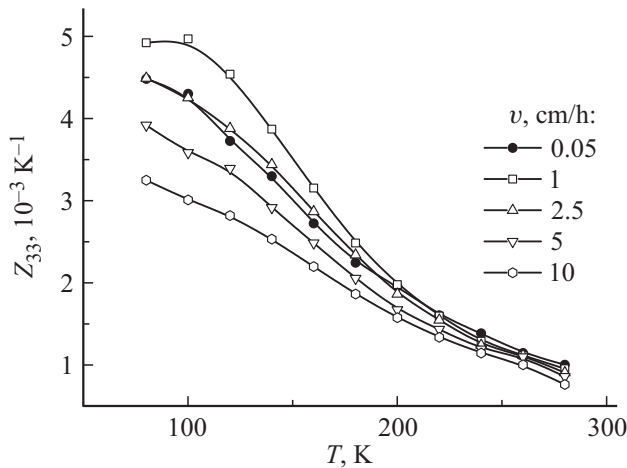


Рис. 5. Температурная зависимость термоэлектрической добротности кристаллов  $\text{Bi}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}$ , выращенных при различных скоростях  $v$ .

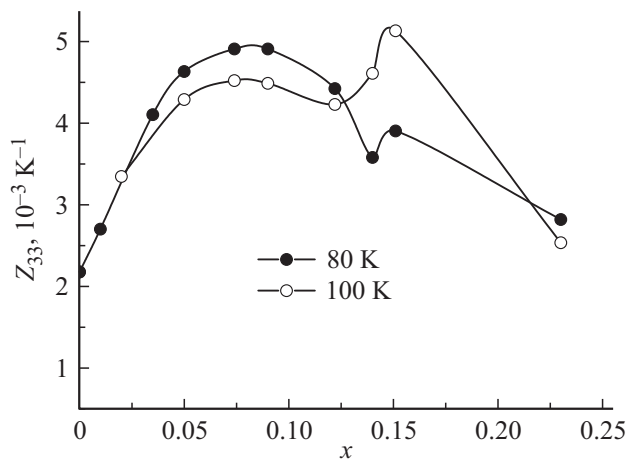


Рис. 6. Зависимость термоэлектрической добротности  $Z_{33}$  от концентрации сурьмы при низких температурах.

в неоднородных кристаллах. В диапазоне скоростей 0.05–1 см/ч изменение термоэдс и теплопроводности незначительно.

В итоге это приводит к повышению термоэлектрической добротности  $Z_{33}$  до 20% у кристаллов, выращенных со скоростями 1 см/ч, по сравнению с однородными кристаллами (рис. 5). Дальнейшее повышение скорости выращивания и степени неоднородности кристаллов приводит к снижению термоэдс и падению термоэлектрической добротности. Таким образом, в зависимости от скорости выращивания и обусловленной ею степени неоднородности кристаллов висмут–сурьма термоэлектрическая добротность проходит через максимум.

Наблюдаемые изменения транспортных свойств и термоэлектрической добротности связаны со сложным изменением зонной структуры кристаллов системы висмут–сурьма от состава и немонотонной зависимостью термоэлектрической добротности однородных кристаллов висмут–сурьма от содержания сурьмы (рис. 6). Видно, что справа и слева от значений добротности кристалла  $\text{Bi}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}$  на графике располагаются максимумы термоэлектрической добротности. Поэтому при выращивании на скорости 1 см/ч дендриты, имеющие концентрацию Sb 14.3%, и междендритные прослойки, имеющие концентрацию Sb 8.8%, обладают более высокой добротностью  $Z_{33}$ , чем однородный кристалл  $\text{Bi}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}$ .

Неоднородные кристаллы  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  являются двухкомпонентными структурами, детальный теоретический анализ добротности которых был проведен в работе [12], и полученные нами результаты не противоречат результатам этой работы.

### 3. Заключение

При использовании в термоэлектрических преобразователях неоднородные кристаллы  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ , выращенные при скорости  $v = 1$  см/ч, обладают преимуществами по сравнению с однородными ( $v = 0.05$  см/ч). Они имеют высокие значения  $Z_{33}$ , сопоставимые со значениями наиболее эффективных однородных кристаллов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ , обладают большей устойчивостью по отношению к скалыванию, требуют меньше затрат на выращивание и, следовательно, экономически предпочтительны.

На примере твердых растворов висмут–сурьма экспериментально показана возможность практически значимого повышения термоэлектрической добротности неоднородных по составу термоэлектрических материалов по сравнению с однородными.

### Благодарности

Автор В.М. Грабов выражает благодарность Министерству просвещения России за финансовую поддержку работы (проект FSN-2020-0026).

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] G.E. Smith, R. Wolfe. *J. Appl. Phys.*, **33**, 841 (1962).
- [2] Г.А. Иванов, В.А. Куликов, В.Л. Налетов, А.Ф. Панарин, А.Р. Регель. *ФТП*, **6**, 1296 (1972).
- [3] В.М. Грабов, Г.А. Иванов, В.Л. Налетов, А.Ф. Панарин. В сб.: *Полупроводниковые материалы для термоэлектрических преобразователей* (Л., ФТИ им. А.Ф. Иоффе АН СССР, 1985) с. 30.
- [4] G.A. Ivanov, V.L. Naletov, O.N. Uryupin, M.G. Bondarenko. *Proc. 14th ICT (St. Petersburg, 1995)* p. 115.
- [5] B. Lenoir, A. Dauscher, X. Devaux, R. Martin-Lopez, Yu.I. Ravich, H. Scherrer, S. Scherrer. *Proc. 15th ICT*, ed. by the IEEE, USA, (1996) p. 1.
- [6] V.M. Grabov, O.N. Uryupin, M.G. Bondarenko. *Proc. 15th ICT*, ed. by the IEEE, USA, (1996) p. 27.
- [7] В.Л. Налетов, В.М. Грабов. В сб.: *Низкотемпературные термоэлектрические материалы* (Кишинев, АН МССР, 1970) с. 26.
- [8] В.Л. Налетов, Г.А. Иванов, Т.А. Яковлева, В.И. Николаев. *Изв. АН СССР. Неорг. матер.*, **7**, 1321 (1971).
- [9] В.Л. Кузнецов, М.В. Ведерников, П. Яндль, У. Биркхольц. *Письма ЖТФ*, **20**, 75 (1994).
- [10] V.M. Grabov, V.L. Naletov, O.N. Uryupin. *Progr. and Abstr. 15th ICT (Pasadena, California, USA, 1996)* A1-06.
- [11] Г.А. Иванов, А.С. Крылов, И.К. Калугина. *ПТЭ*, **2**, 225 (1975).
- [12] D.J. Bergman, O. Levy. *J. Appl. Phys.*, **70**, 6821 (1991).

Редактор Г.А. Оганесян

## Influence of dendrite inhomogeneity on thermoelectric properties of $\text{Bi}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}$ crystals

V.M. Grabov<sup>1</sup>, O.N. Uryupin<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Herzen University,  
191186 St. Petersburg, Russia

<sup>2</sup> Ioffe Institute,  
194021 St. Petersburg, Russia

**Abstract** An experimental study of the effect of dendritic inhomogeneity in  $\text{Bi}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}$  crystals on transport properties and thermoelectric figure of merit has been carried out. It was found that the thermoelectric figure of merit of  $\text{Bi}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}$  dendritic crystals grown at a rate of 1 cm/h exceeds the figure of merit of homogeneous crystals of the same composition by up to 20%.