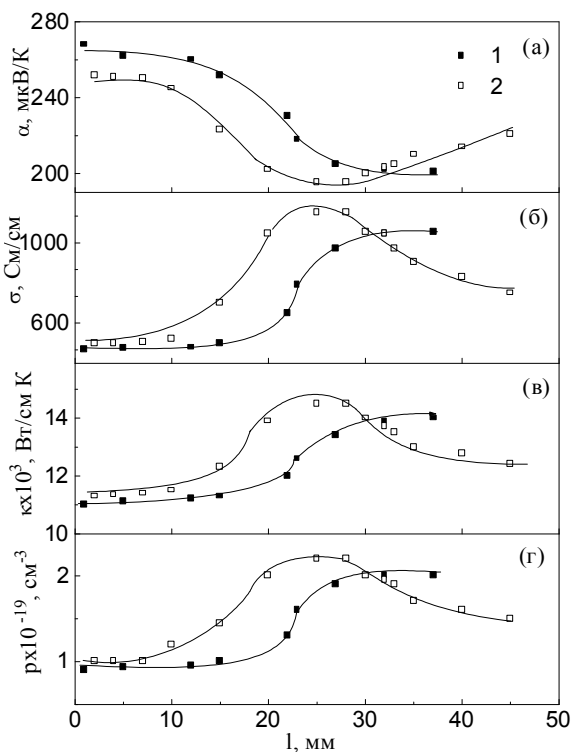


# ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КРИСТАЛЛОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ХАЛЬКОГЕНИДОВ ВИСМУТА И СУРЬМЫ С ГРАДИЕНТОМ КОНЦЕНТРАЦИИ НОСИТЕЛЕЙ ТОКА

Л. Д. Иванова, Ю. В. Гранаткина, Л. И. Петрова, М. А. Коржуев, В.С. Земсков  
Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,  
119991, г. Москва, Ленинский пр., д.49, e-mail: [ivanova@ultra.imet.ac.ru](mailto:ivanova@ultra.imet.ac.ru)

Данное исследование касается разработки материалов нового поколения, позволяющих повысить эффективность термоэлектрического охлаждения за счет использования ветвей с изменяющейся концентрацией носителей тока по их длине. Объектом исследования являлись материалы *p*-типа проводимости на основе твердого раствора  $Sb_{1.5}Bi_{0.5}Te_3$ . Известно [1], что этот твердый раствор отклоняется от квазибинарного разреза  $Sb_2Te_3 - Bi_2Te_3$  в сторону избытка Sb и Bi и его состав можно записать как  $Sb_{1.5}Bi_{0.5}Te_{3-x}$  ( $0.08 \geq x \geq 0.005$ ). При изменении  $x$  в указанных пределах существенно изменяется концентрация носителей тока и коэффициент термо-э.д.с. ( $\alpha$ ). Кристаллы с градиентом концентрации носителей тока по длине (градиентные кристаллы) выращивали по методу Чохральского из плавающего тигля с подпиткой растущего кристалла жидким расплавом. При этом, чтобы получить наибольшее содержание теллура в монокристаллах указанного твердого раствора в расплав добавляли избыток Te (~0.2ат.%) и селен в виде  $Bi_2Se_3$  (4мол.%). Выращивая разные участки монокристалла из расплава с различным содержанием избыточного теллура, можно получить изменение концентрации носителей тока вдоль оси кристалла. Например, вырастив определенную часть кристалла, остановить его рост, пока с поверхности расплава не испариться некоторое количество теллура, затем

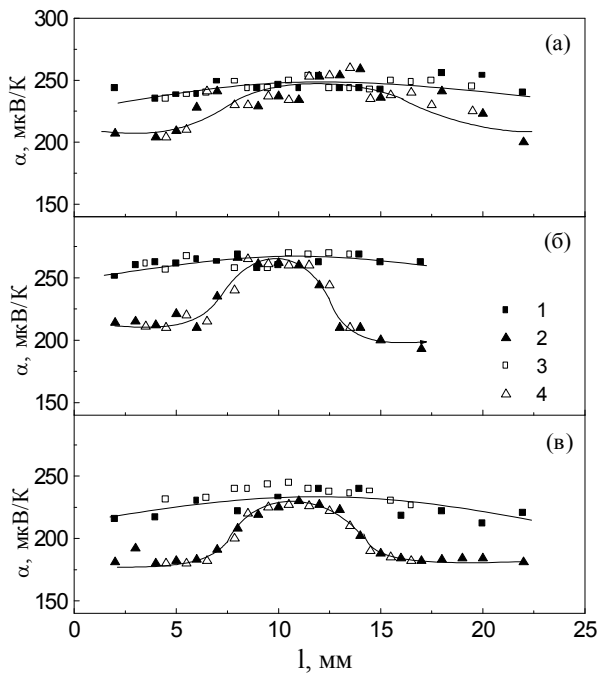
рост кристалла продолжить. Таким способом было выращено 10 градиентных кристаллов, диаметром 25-30 мм, в направлении перпендикулярном главной кристаллографической оси. Морфология боковой поверхности кристаллов отличалась для областей с низким и высоким  $\alpha$ , при этом была хорошо видна граница перехода. Термоэлектрические свойства: коэффициент термо-э.д.с.  $\alpha$ , удельные электропроводность  $\sigma$  и теплопроводность  $\kappa$ , концентрация носителей тока  $p$  ( $\gamma$ ) при комнатной температуре двух монокристаллов в зависимости от их длины представлены на рис.1. Изменение коэффициента термо-э.д.с. для этих монокристаллов составило 60мкВ/К (кристалл №1) и 65мкВ/К (кристалл №2). При этом  $\alpha$  изменялся от 270 до 210мкВ/К и от 250 до 185мкВ/К,  $\sigma$  изменялась от 400 до 900 См/см и от 420 до 1300 См/см, а  $\kappa$  от 10.7



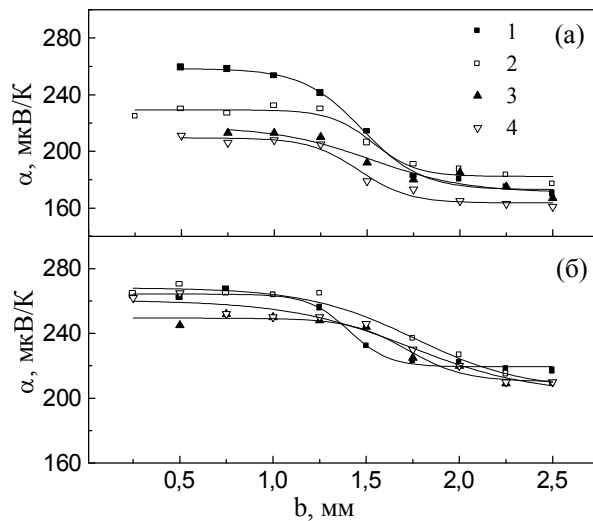
**Рис.1.** Зависимости: (а) – коэффициента термо-э.д.с.  $\alpha$ , (б) – электропроводности  $\sigma$ , (в) – теплопроводности  $\kappa$  и (г) – концентрации носителей тока  $p$  от длины  $l$  кристаллов №1(1) и №2 (2).

до  $13.0 \times 10^{-3}$  Вт/см К и от 1.2 до  $15.1 \times 10^{-3}$  Вт/см К, соответственно для кристаллов №1 и №2. Концентрация дырок изменялась в градиентной области этих кристаллов от  $0.9$  до  $2.0 \times 10^{19}$  см<sup>-3</sup> и от  $1.0$  до  $2.3 \times 10^{19}$  см<sup>-3</sup>, соответственно.

Градиентные пластины высотой 2.5 мм вырезали из монокристаллов с помощью электроискровой резки. Измерения  $\alpha$  проводили как на стороне пластин высоким так и с низким  $\alpha$  при перемещении зонда параллельно и перпендикулярно плоскостям скола. Результаты измерений для трех градиентных пластин представлены на рис.2. На поверхностях пластин с высоким  $\alpha$  распределение  $\alpha$  было однородное. На поверхностях с низким  $\alpha$  наблюдали повышение  $\alpha$  в центральной области пластин, что приводило к отсутствию градиента коэффициента термо-э.д.с. по высоте пластин в этой области. Последнее связано с наличием выпуклого фронта кристаллизации. Прогиб фронта кристаллизации в расплав для этих монокристаллов составлял  $\sim 1$  мм в центральной области кристалла. Градиентная пластина,  $\alpha$  для которой представлен на рис.2(а), была вырезана симметрично относительно границы перехода. В дальнейшем градиентные пластины из монокристаллов вырезали несимметрично относительно границы перехода, смещая резы таким образом, чтобы уменьшить область в центре пластин, в которой отсутствует градиент концентрации носителей тока (рис.2 б, в).



**Рис. 2.** Распределение коэффициента термо-э.д.с.  $\alpha$  по поверхности градиентных пластин монокристаллов: (а) №1; (б) №2, (в) №3. Измерения параллельно (1,3) и перпендикулярно (2,4) плоскостям скола на поверхностях с высоким (1,2) и низким (3,4)  $\alpha$ .

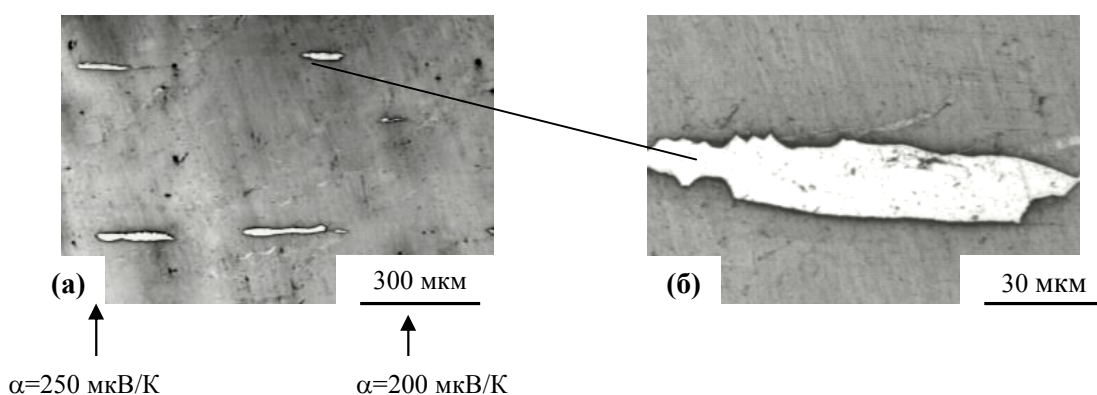


**Рис. 3.** Распределение коэффициента термо-э.д.с. ( $\alpha$ ) по высоте градиентных ветвей (1 – 4), вырезанных из градиентных пластин монокристаллов №3(а) и №1(б).

Из пластин вырезали ветви сечением  $(1.4 \times 1.4)$  мм<sup>2</sup>. Были получены градиентные ветви с  $\Delta\alpha = \alpha_r - \alpha_x = (40 - 70)$  мкВ/К, где  $\alpha_r$ ,  $\alpha_x$  – коэффициенты термо-э.д.с. на горячем и на холодном

концах ветви, с различной величиной  $\alpha_T$  от 220 до 270 мкВ/К. На рис.3 показан характер изменения  $\alpha$  по высоте градиентных ветвей, вырезанных из пластин двух кристаллов. Измерения проводили с помощью зонда через 0.25 мм. Видно, что изменение коэффициента термо-э.д.с. в градиентных ветвях происходит в области протяженностью (1–1.5) мм.

Был проведен микроструктурный анализ градиентных ветвей монокристаллов с разным коэффициентом термо-э.д.с. Микроструктуру исследовали на боковых поверхностях ветвей перпендикулярно плоскостям скола. Установлено наличие эвтектических выделений на основе теллура вдоль плоскостей скола в областях градиентных ветвей с высоким коэффициентом термо-э.д.с. ( $\alpha$  больше 210 мкВ/К). Состав подобных выделений в монокристаллах, выращенных по методу Чохральского из расплава 96 мол.%  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  + 4 мол.%  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  с добавлением избыточного Te, был определен в работе [2]. На рис.4 приведена микроструктура боковой поверхности градиентной ветви с изменением  $\alpha$  по длине ветви от 250 до 200 мкВ/К (а) и участка ветви с эвтектикой на основе Te (б) при различном увеличении.



**Рис. 4.** Микроструктура боковой поверхности (а) и участка с выделением эвтектики на основе теллура (б) градиентной ветви, вырезанной из монокристалла №2

Это указывает на то, что состав этих участков кристалла выходит за пределы границы растворимости теллура [1]. Наличие эвтектики на основе теллура отражается и на внешнем виде кристаллов: области кристаллов с выделениями эвтектики на основе теллура имели шероховатую боковую поверхность.

Таким образом, в результате проведенного исследования была разработана методика получения монокристаллов твердого раствора  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ , легированных  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  и избытком теллура, с градиентом концентрации носителей тока по длине. Установлено, что фронт кристаллизации данных монокристаллов выпуклый с прогибом ~1 мм в центральной области кристалла. Получены градиентные ветви с коэффициентом термо-э.д.с. на горячем конце ветви от 220 до 270 мкВ/К. Показано, что градиент коэффициента термо-э.д.с.  $\Delta\alpha = (40\div 70)$  мкВ/К достигается на длине ветви (1–1.5) мм. Установлено наличие эвтектических выделений на основе теллура вдоль плоскостей скола в областях градиентных ветвей с низкой концентрацией носителей тока ( $\alpha$  больше 210 мкВ/К).

#### Список литературы

- [1] Н.Х.Абрикосов, В.Ф. Банкина, Л.А.Коломоец, Н.В.Джамашвили. Изв.АН СССР. Неорганические материалы **13**, 5, 827 (1977).
- [2] Л.Д.Иванова, Ю.В.Гранаткина, Х.Шеррер. Неорганические материалы **36**, 7, 817 (2000).