

УДК 537.322

Влияние добавок гадолиния на термоэлектрические свойства сплавов висмут—сурьма

О. И. Марков

Впервые получены монокристаллы сплавов висмут—сурьма с примесями гадолиния. Кластеры, которые при этом создаются, приводят к селективному рассеянию дырок, в результате чего изменяется соотношение вкладов разных групп носителей тока в явления переноса. Одним из следствий этого является увеличение термоэлектрической добротности сплавов висмут—сурьма.

PACS: 81.05.-t

Ключевые слова: монокристалл, сплав, висмут, сурьма, термоэлектрические свойства.

Введение

Термоэлектрические преобразователи энергии в настоящее время получили широкое применение в качестве кулеров, стабилизаторов температуры приборов, источников питания различных устройств и т. д. Этому способствуют такие неопределимые их качества, как отсутствие движущихся частей, бесшумность работы, надежность, способность работать длительное время без обслуживания, простота управления, компактность и автономность. Низкотемпературные охладители ($T < 200$ К) представляют интерес при создании криостатированных фотоприемных устройств для внеатмосферной астрономии, космических аппаратов, применяемых при зондировании Земли и планет в инфракрасном диапазоне и др. В этих устройствах преимущества термоэлектрических холодильников наиболее ощутимы. Известно, что монокристаллы сплавов висмут—сурьма являются самыми эффективными термоэлектриками [1] и используются в низкотемпературных каскадах охлаждающих устройств.

Возможность плавной перестройки энергетического спектра с изменением состава, а также чувствительность свойств сплавов висмут—сурьма к внешним воздействиям (изменению температуры, давления, магнитного поля) делают их прекрасным модельным материалом, имеющим как фундаментальный, так и прикладной интерес.

Варьировать свойства сплавов висмут—сурьма в широких пределах можно использованием при-

месей. Легирование активными (донорными и акцепторными) примесями позволяет, изменяя уровень химического потенциала, делать актуальными те или иные группы носителей заряда и, тем самым, достичь оптимальной, с точки зрения термоэлектрической эффективности, концентрации носителей заряда. Однако при введении примесей в сплав могут изменяться механизмы рассеяния, что скажется на подвижности носителей, причем чаще всего это происходит нежелательным образом. Изменить соотношение вкладов различных групп носителей заряда, изменяя только их подвижность, можно введением пассивных примесей, вносящих конкурирующий механизм рассеяния носителей. Это можно сделать, например, с помощью спин-зависимого рассеяния введением в полупроводник магнитных примесей электронов проводимости, что повлияет на вклады различных групп носителей заряда. Кроме того, присутствие магнитных примесей приведет к тому, что зависимость свойств сплавов висмут—сурьма от внешних магнитных полей еще более усилится. Это открывает еще один путь повышения термоэлектрической добротности.

Незаполненные d -слои переходных и f -слои редкоземельных элементов также могут вести себя как эффективные ловушки электронов проводимости, что тоже повлияет на вклады различных групп носителей заряда. Другой возможностью изменения механизма рассеяния является введение в матрицу наноразмерных дефектов, которые вызовут селективное рассеяние отдельных групп носителей заряда, изменяя их вклад в явления переноса.

Для исследования возможностей реализации вышеуказанных идей нами было решено использовать добавки гадолиния как элемента, имеющего один из самых больших магнитных моментов, в твердые растворы висмут—сурьма. Влияние примесей гадолиния на кинетические, в том числе

Марков Олег Иванович, профессор.
Орловский государственный университет.
Россия, 302026, г. Орел, ул. Комсомольская, 95.
E-mail: O.I.Markov@mail.ru

Статья поступила в редакцию 25 ноября 2010 г.

термоэлектрические свойства сплавов висмут—сурьма, кроме пионерских работ [2, 3], еще не изучалось. Поэтому такие исследования становятся актуальными, делающими их привлекательными как для фундаментальных исследований, так и практических приложений.

Методика эксперимента

Полуметаллы типа висмута и его сплавы с сурьмой склонны к образованию микро- и макроскопических кристаллических дефектов. Поэтому в каждом конкретном случае необходимо представлять условия роста кристаллов, в зависимости от которых тип дефектов, их размер и количество могут быть различны. Все они в той или иной мере оказывают влияние на термоэлектрическую добротность. В качестве исходных компонентов твердого раствора использовались висмут марки Ви-0000 (ГОСТ 28—75), сурьма марки СУ-000 (ГОСТ 1089—82) и гадолиний Гд М1. Обезгаживание висмута проводилось путем нагрева в вакууме с остаточным давлением 10^{-3} — 10^{-4} мм рт. ст. при температуре несколько выше температуры плавления в течение 1 ч при непрерывной откачке, причем с последующей капиллярной очисткой. В качестве контейнеров использовались ампулы из молибденового стекла С-48. Откачка ампул до 10^{-4} мм рт. ст. проводилась при температуре 200 °С в течение суток, и их герметизация осуществлялась запаиванием в откачанном состоянии. Для сплавления и перемешивания компонентов материал в вакуумированных ампулах помещался в качающуюся печь и выдерживался при температуре 300—350 °С в течение суток. Затем проводилось процеживание через капилляр с целью очистки от окислов.

Монокристаллы висмут—сурьма с добавками гадолиния выращивались методом зонной перекристаллизации по технологии [4] на четном проходе зоны со скоростью 0,5 мм/ч после предварительного выравнивания и распределения компонентов нечетным числом проходов зоны со скоростью 2 см/ч при ширине расплавленной зоны 20—25 мм. Данная методика выращивания была выбрана вследствие сочетания технической простоты и высокого качества монокристаллов. Кроме этой, использовалась и другая методика выращивания в полностью заполненных сплавах трубках [5], которая дает еще более высокий выход качественных монокристаллов Bi—Sb—Gd.

Необходимая кристаллографическая ориентация слитка задавалась затравкой. Однако это не гарантировало получение монокристаллического слитка, так как вблизи затравки часто возникало

несколько блоков, имеющих другую ориентацию, которые прорастают через весь кристалл. Причиной появления дополнительных центров является малый размер затравки. Для предотвращения дефектообразования уже выращенных монокристаллов проводилось травление стекла плавиковой кислотой, а для вырезания образцов использовался электроискровой метод.

Образцы для исследований вырезались из средней части слитков. Совершенство кристаллической структуры монокристаллов висмут—сурьма изучалось на плоскости скола (111). Для минимизации вносимых дефектов образцы предварительно охлаждались до температуры жидкого азота и скалывались по плоскости совершенной спайности (111). Основным методом обнаружения макроскопических дефектов был и остается металлографический анализ. Проводился анализ качества монокристаллов и возможных компонентов включений. Для выявления последних использовался метод химического травления смесью HNO_3 — $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Особенностью расплава Bi—Sb—Gd является хорошее смачивание стенок стеклянного контейнера расплавом, что значительно затрудняло контроль процесса растворения. После пропускания раствора через капилляр смачивание стенок стеклянной ампулы исчезало. Поскольку при этом возникало сомнение в том, что примесь гадолиния осталась в сплаве, необходим был тщательный контроль примеси. Состав полученных сплавов определялся с помощью энергодисперсионного рентгеновского флуоресцентного анализа на сканирующем электронном микроскопе JSM-6380LV с энергодисперсионной приставкой INCA Energy-250. Качество монокристаллов исследовалось также методами сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии.

В данной работе использовались стандартные стационарные методики экспериментального исследования явлений переноса. При этом были учтены особенности физических свойств исследуемых сплавов. К ним относятся высокая термоэлектрическая эффективность и сильная анизотропия кристаллов.

Результаты и обсуждение

Методом рентгеновского флуоресцентного анализа во всех сплавах висмут—сурьма с добавками гадолиния обнаружены его следы. Исследование полученных монокристаллов методами атомно-силовой микроскопии позволило обнаружить в сплавах микро- и нановключения, имеющие сфероидальную форму диаметром 50—150 нм. К сожалению, из-за малости их размеров

не удалось установить состав этих включений. Можно предположить, что эти образования представляют собой кластеры гадолиния. В то же время визуально обнаружено, что введение указанных примесей значительно улучшает качество скола монокристалла. Металлографические исследования показали, что плотность дислокационных ямок травления в сплавах Bi—Sb—Gd на два порядка меньше, чем в монокристалле сплава Bi—Sb с той же концентрацией сурьмы. Проведенные исследования типа Шубникова-де Гааза в сплавах Bi—Sb—Gd—Te отличались хорошей амплитудой осцилляций, что так же указывало на высокое качество получаемых монокристаллов.

Исследования гальванотермомангнитных свойств полученных монокристаллов показали, что примеси гадолиния не являются активными для сплавов Bi—Sb, т. е. гадолиний не является ни донором, ни акцептором. Результаты измерения удельного сопротивления сплавов Bi—Sb—Gd обнаруживают ее небольшое уменьшение в области азотных температур по сравнению со сплавами Bi—Sb той же концентрации сурьмы.

Наиболее интересный результат воздействия добавок Gd связан с термоэлектрическими свойствами сплавов висмут—сурьма. Дифференциальная термоЭДС сплава $Bi_{88}Sb_{12}$ с добавкой Gd на уровне 0,1 ат. % составляла при азотной температуре $\alpha_{11} = -200$ мкВ/К, с добавкой Gd на уровне 0,01 ат. % имеем $\alpha_{11} = -180$ мкВ/К, в то время как для сплава $Bi_{88}Sb_{12}$ без гадолиния $\alpha_{11} = -160$ мкВ/К.

Значительно большее влияние добавки гадолиния оказывают на дифференциальную термоЭДС в магнитном поле. На рис. 1 представлена полевая зависимость компоненты дифференциальной термоЭДС α_{11} для сплава $Bi_{88}Sb_{12}Gd_x$. Как видно, добавки гадолиния изменяют характер полевой зависимости компоненты дифференциальной термоЭДС α_{11} . Кривые зависимости для сплавов $Bi_{88}Sb_{12}$ с примесью 0,01 ат. % Gd (кривая 2) и 0,1 ат. % гадолиния (кривая 3), в отличие от чистых сплавов $Bi_{88}Sb_{12}$ (кривая 1), монотонно изменяются, стремясь к насыщению. Наиболее значительный рост модуля дифференциальной термоЭДС наблюдается в сплаве с добавкой 0,1 ат. % гадолиния. В магнитном поле с индукцией 0,4 Тл компонента дифференциальной термоЭДС достигает значения $\alpha_{11} = -390$ мкВ/К.

Результаты измерения удельного сопротивления и дифференциальной термоЭДС показывают возможность значительного роста термоэлектрической эффективности монокристаллов Bi—Sb с примесями гадолиния. Следует отметить, что влияние редкоземельных элементов приводит не

только к возрастанию термоэлектрической добротности кристаллов висмут—сурьма в магнитном поле, но и к увеличению значения индукции магнитного поля, в котором достигается максимальная величина добротности.

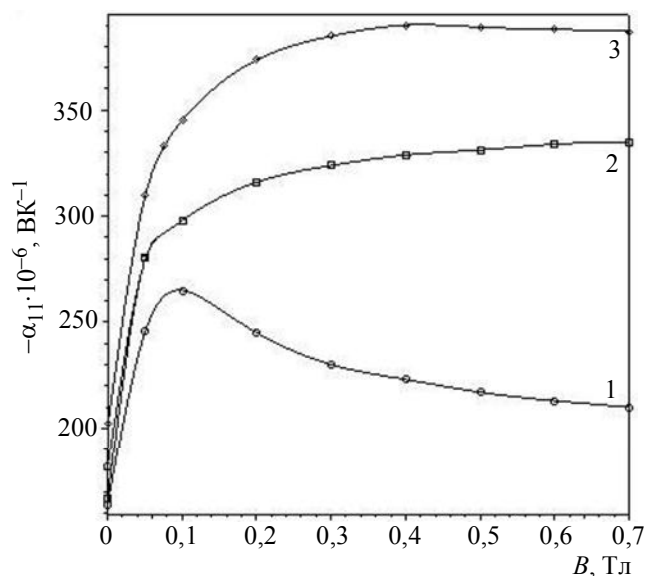


Рис. 1. Зависимости компоненты тензора дифференциальной термоЭДС α_{11} монокристаллов $Bi_{88}Sb_{12}$ (кривая 1); $Bi_{88}Sb_{12}$ с добавкой 0,01 ат. % Gd (кривая 2); $Bi_{88}Sb_{12}$ — 0,1 ат. % Gd (кривая 3) при температуре 80 К

Результаты расчета термоэлектрической добротности монокристаллов сплавов Bi—Sb—Gd приведены на рис. 2. Добавка 0,1 ат. % Gd в нулевом магнитном поле повышает добротность сплава $Bi_{88}Sb_{12}$ до $Z_{11} = 5,3 \cdot 10^{-3} K^{-1}$ (в чистых сплавах $Z_{11} = 3,2 \cdot 10^{-3} K^{-1}$) при температуре жидкого азота.

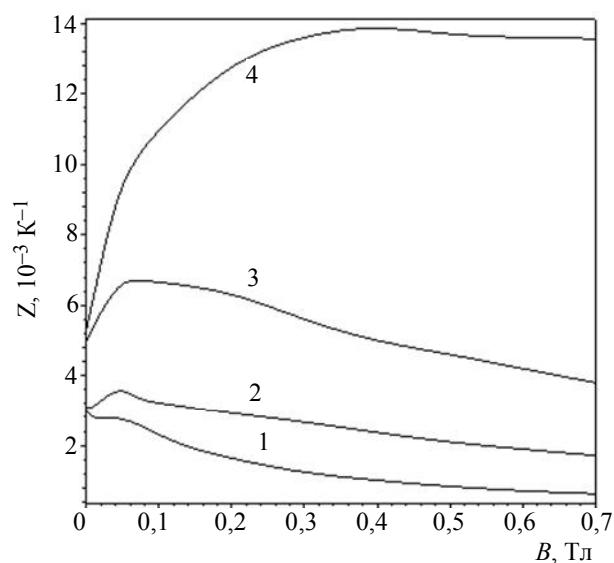


Рис. 2. Зависимость от магнитной индукции компонент тензора термоэлектрической эффективности при $T = 80$ К: Z_{112} монокристаллов $Bi_{88}Sb_{12}$ (кривая 1); Z_{112} — $Bi_{88}Sb_{12}Gd_{0,1}$ (кривая 2); Z_{112} — $Bi_{88}Sb_{12}Gd_{0,1}$ (кривая 3); Z_{332} — $Bi_{88}Sb_{12}Gd_{0,1}$ (кривая 4)

Как видно из графиков (рис. 2), магнитотермо-электрическая добротность в сплавах Bi-Sb-Gd растет по сравнению со сплавами Bi-Sb и достигает максимальных значений в указанном интервале магнитных полей. Особенно важно, что значительного увеличения удалось достичь для образцов, имеющих большую механическую прочность. Для сплава с добавкой 0,1 ат. % Gd $Z_{332} = 13,86 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ в магнитном поле с индукцией 0,4 Тл при 80 К.

Эффект увеличения Z в сплавах $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}\text{Gd}_x$ может быть объяснен в рамках двухзонной энергетической схемы. Удельное сопротивление сплава $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$ при низких температурах очень чувствительно к изменению концентрации носителей заряда. Поскольку в сплавах $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$ уровень химического потенциала находится в зоне проводимости, то небольшое падение удельного сопротивления в сплавах $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}\text{Gd}_x$ может указывать либо на повышение концентрации электронов, либо на увеличение их подвижности. Однако рост концентрации электронов должен привести к уменьшению парциальной термоЭДС электронов. Поэтому следует предположить, что улучшение качества кристаллов стимулирует увеличение подвижности электронов.

Из выражения для дифференциальной термоЭДС в случае двух типов носителей заряда вытекает, что значительное изменение

$$\alpha = \frac{\alpha^- \sigma^- + \alpha^+ \sigma^+}{\sigma^- + \sigma^+}$$

нельзя объяснить небольшим ростом парциальной электропроводности σ^- , а следует предположить уменьшение парциальной электропроводности σ^+ , что указывает на значительное падение подвижности дырок.

Данное объяснение не отражает всей сложности эффектов в узкозонных полупроводниках, так как не учитывается существование эквивалентных экстремумов, энергетических зон, лежащих выше и ниже экстремумов. В связи с этим проведено численное моделирование кинетических параметров с учетом сложной зонной структуры сплава $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$ с добавками гадолиния. Расчет проводился в рамках неквадратичной модели Лэкса.

Моделирование температурной зависимости подвижностей электронов и дырок показало следующие результаты (рис. 3). С добавками Gd подвижность электронов несколько возрастает, а подвижность дырок падает. Из графиков видно, что отношение подвижностей электронов и дырок при увеличении добавки гадолиния в 10 раз возрастает в 3 раза при 80 К. При этом происходит неболь-

шой рост (на 11 %) подвижности электронов в сплаве $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}\text{Gd}_{0,1}$ по сравнению со сплавом $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}\text{Gd}_{0,01}$, что можно объяснить улучшением качества монокристаллов под действием добавок гадолиния. Подвижности дырок, наоборот, уменьшаются, причем падение подвижности дырок происходит весьма существенно, а именно, в 2,6 раза.

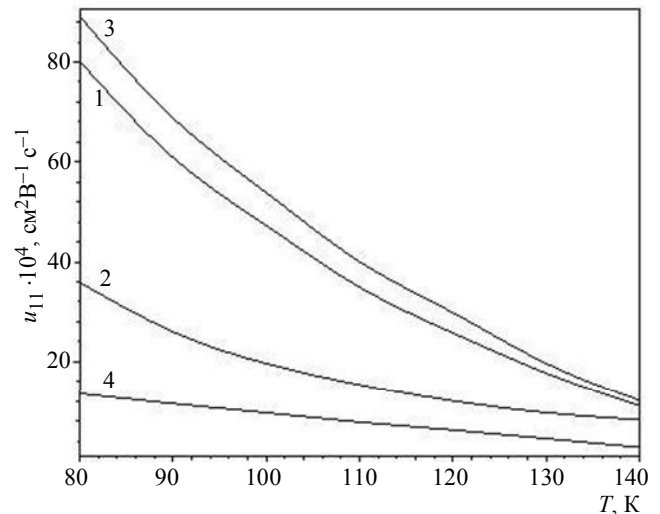


Рис. 3. Температурная зависимость компоненты подвижности u_1 для сплавов $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}\text{Gd}_{0,01}$ (кривая 1 для электронов, 2 для дырок) и $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}\text{Gd}_{0,1}$ (кривая 3 для электронов, 4 для дырок)

Таким образом, данные результаты расчета подтверждают качественные выводы. Подобный результат указывает на появление нового механизма рассеяния в сплавах Bi—Sb—Gd по сравнению с Bi—Sb, который селективно действует на подвижность легких дырок.

Выводы

В результате проведенных исследований тройных сплавов Bi—Sb—Gd сделаны следующие выводы:

1. Проведенными исследованиями кинетических свойств монокристаллов Bi—Sb—Gd показано, что Gd не является активной примесью для сплавов Bi—Sb, т. е. не является ни донором, ни акцептором.

2. При низких температурах наблюдается рост модуля дифференциальной термоЭДС в сплавах $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}\text{Gd}_{0,1}$ и его значительное увеличение в магнитном поле.

3. Наблюдается рост низкотемпературной термоэлектрической эффективности в сплавах с добавками Gd; например, добавка 0,1 ат. % Gd

повышает добротность сплава $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$ до $Z_{11} = 5,3 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ (в чистых сплавах $Z_{11} = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$) при температуре жидкого азота.

4. Наблюдается рост магнитотермоэлектрической добротности для сплава с добавкой 0,1 ат. % Gd до величины $Z_{112} = 13,86 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ в магнитном поле с индукцией 0,4 Тл при 80 К.

5. Добавки Gd увеличивают подвижность электронов и уменьшают подвижность дырок, что может быть обусловлено влиянием нановключений, образованных Gd.

Л и т е р а т у р а

1. Дмитриев А. В., Звягин И. П. // УФН. 2010. Т. 180. № 8. С. 821.
2. Иванов Г. А., Панарин А. Ф., Марков О. И., Бочегов В. И. // Матер. IV Всесоюзного симпозиума "Полупроводники с узкой запрещенной зоной и полуметаллы". Ч. 3. — Львов, 1975. С. 22.
3. Панарин А. Ф. // Докл. VII Межгосударственного Семинара "Термоэлектрики и их применения", ФТИ РАН. — СПб., 2000. С. 102.
4. Колтачников Г. Н., Налетов В. Л. // Полуметаллы. Ученые записки ЛГПИ им. А. И. Герцена. — Л., 1968. Т. 384. Вып. 4. С. 3.
5. Иванов К. Г., Крылов А. С., Калугина И. К. // ПТЭ. 1975. № 2. С. 225.

Influence of gadolinium additives on thermoelectric properties of the bismuth—antimony alloys

O. I. Markov

Orel State University, 95 Komsomolskaya str., Orel, 302026, Russia

E-mail: O.I.Markov@mail.ru

For the first time, the monocrystals of the bismuth—antimony alloys with impurity of gadolinium are received. Clusters, which are created, lead to a selective dispersion of holes. Therefore, the parity of contributions of different groups of current carriers in the phenomena of transfer changes. One of consequences of it is the increase in the thermoelectric properties of the bismuth—antimony alloys.

PACS: 81.05.-t

Keywords: monocrystal, alloy, bismuth, antimony, thermoelectric properties.

Bibliography — 5 references.

Received November 25, 2010