

ОПТИМИЗАЦИЯ ПОЛОЖЕНИЯ МАКСИМУМА
ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ДОБРОТНОСТИ Z_{\max} НА ШКАЛЕ
ТЕМПЕРАТУР ПУТЕМ ИЗМЕНЕНИЯ ШИРИНЫ ЗАПРЕЩЕННОЙ
ЗОНЫ E_g ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Коржуев М.А., Нихезина И.Ю.

ФГБУН ИМЕТ им. А.А.Байкова РАН, Москва,
E-mail: korzhuev@imet.ac.ru

Ширина запрещенной зоны E_g конденсированных фаз является их фундаментальным параметром. По величине E_g можно судить о типе химической связи, доминирующей в соединении, об устойчивости материалов в определенном интервале изменений состава и внешних параметров, о соотношении электронной и ионной проводимости в образцах, а также об основных термодинамических характеристиках соединений [1- 2]. Добротность термоэлектрических материалов (ТЭМ)

$$Z = \alpha^2 \sigma / \kappa \quad (1)$$

(здесь α - коэффициент Зеебека, σ и $\kappa = \kappa_L + \kappa_e + \kappa_b$ - удельные электропроводность и теплопроводность, κ_L , κ_e и κ_b - «решеточная», «электронная» и биполярная составляющие теплопроводности), определяющая эффективность работы термоэлектрических преобразователей энергии (ТЭП), также оказывается тесно связанной с параметром E_g ТЭМ [3 - 6]. На рис.1а показаны температурные зависимости приведенной термоэлектрической добротности ZT ряда образцов n- и p-типа проводимости, характерные для большинства ТЭМ (кривые 1- 3). Эти зависимости (рис.1а) имеют максимумы при температуре $T_{\max} = T((ZT)_{\max})$, связанные с переходом образцов к собственной проводимости.

При развитии собственной проводимости положение T_{\max} на шкале температур (рис.1) в первую очередь зависит от величины E_g и при $E_F = \text{const}$ (здесь E_F - энергия Ферми) обычно сдвигаться в область высоких температур с ростом E_g образцов [6-8]. С другой стороны, при условии $E_g = \text{const}$ положение T_{\max} на шкале температур может сдвигаться в сторону высоких температур, что часто используется разработчиками ТЭМ для расширения рабочего интервала температур образцов.

Существуют эмпирическое соотношение

$$T_{\max} = E_g / b k_0, \quad (2)$$

связывающие величины $T_{\max} = E_g / b k_0$, в ограниченных интервалах изменения E_g образцов (здесь $b = (4-6)$ [4], либо $b = (5-10)$) [5 - 6]. В то же время, рассмотрение расширенного интервала изменения $E_g = 0 - 1,2$ эВ, соответствующего рабочему интервалу современным ТЭМ, показывает, что зависимость $T_{\max} = f(E_g)$ имеет более сложный вид, чем предсказывает соотношение (2) (рис.2) [9, 10].

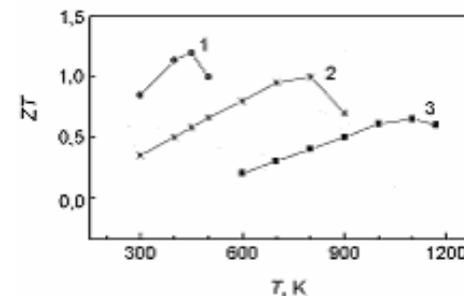


Рис.1. Температурные зависимости безразмерной добротности ZT ТЭМ (а) (1 - n- $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ <I, In>; 2 - n- $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}$; 3 - p- GeSi . E_g , эВ: 1 - 0,17; 2 - 0,6; 3 - 1 [3- 4]).

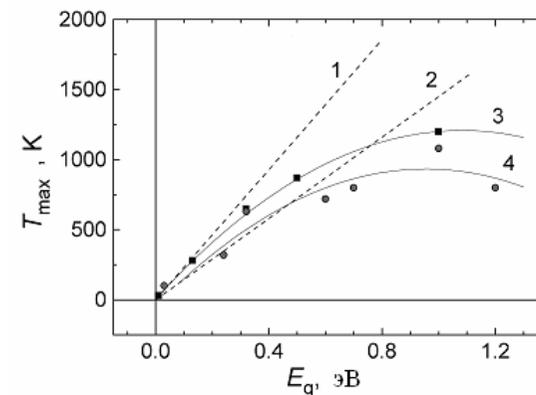


Рис.2. Зависимости T_{\max} от E_g кристаллических ТЭМ ($E_F^* < 1-3$). 1 - 2 - $E_g = b k_0 T$, b : 1 - 5; 2 - 10. Материалы (в порядке роста E_g): 3 - n- тип (BiSb , Bi_2Te_3 , PbTe , CoSb_3 , SiGe); 4 - p- тип ($\text{BiSb}<\text{Sn}>$, Sb_2Te_3 , PbTe , TAGS, GeTe , SiGe , $\text{Cu}_{1.99}\text{Se}$) [9].

Согласно рис.2, при увеличении в интервале $E_g < 0,4$ эВ величины $T_{\max} = f(E_g)$ возрастают по линейным законам (кривые 1 и 2). Однако при $E_g > 0,4$ эВ наблюдается отклонение от линейных законов (2) и снижение T_{\max} (кривые 3 и 4, рис. 2). Снижение T_{\max} испытывают образцы как p - (кривая 4, рис.2), так и n - типа проводимости (последние с некоторым запаздыванием) [9]. Отклонение величины $T_{\max} = f(E_g)$ от линейной зависимости наблюдалось нами также для сплавов n- $(\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3})_{1-x}(\text{In}_2\text{Te}_3)_x$ и n- $(\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15})_{1-x}(\text{In}_2\text{Te}_3)_x$, легированных микродобавками In и SbI_3 (1 и 2, рис.3) [11, 12]. Целью настоящей работы был анализ особенностей развития собственной проводимости и ее связи с положением T_{\max} ТЭМ на шкале температур.

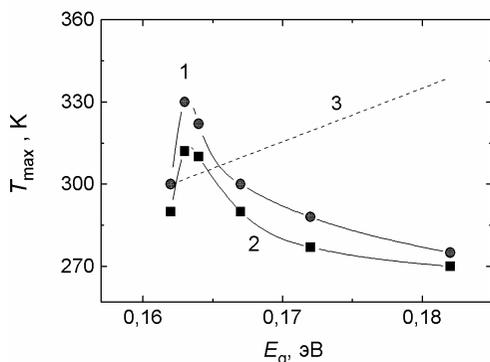


Рис.3. Зависимости T_{\max} от E_g . Сплавы: 1 - n- $(\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3})_{1-x}(\text{In}_2\text{Te}_3)_x < \text{SbI}_3 >$; 2 - n- $(\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15})_{1-x}(\text{In}_2\text{Te}_3)_x < \text{SbI}_3 >$. 3 - расчет для сплава 1 по формуле (1) при $b = 6$ [11- 12].

Развитие собственной проводимости в ТЭМ. Развитие собственной проводимости в ТЭМ ведет к снижению ZT материалов, в основном, за счет снижения α и роста κ_b (1) [7, 8]. Для стандартной зонной структуры в области собственной проводимости термо-э.д.с. образцов дается выражением [8]

$$\alpha = (k_0/e) [(1-t)/(1+t) (F_{r+2}/F_{r+1}) + t E_g^*/(1+t) + E_F^*]. \quad (3)$$

(Здесь k_0 - постоянная Больцмана; e - заряд электрона; $t = \sigma_p/\sigma_n$ – отношение проводимостей носителей тока; F_{r+2} и F_{r+1} – интегралы Ферми; $E_g^* = E_g/(k_0T)$ и $E_F^* = E_F/(k_0T)$; E_g и E_F – ширина запрещенной зоны и энергия Ферми образцов, отсчитанная от края зоны).

Пренебрегая вкладом κ_b и дифференцируя (3) по t , получаем связь E_F и T_{\max} в образцах

$$E_F \sim 2 (F_{r+2}(E_F^*)/F_{r+1}(E_F^*)) k_0 T_{\max}, \quad (4)$$

откуда для акустического механизма рассеяния ($r=0$), преобладающего в ТЭМ, при $E_F = E_F^* = 0$ получаем $b \sim 2 (F_{r+2}/F_{r+1}) \sim 4$. Аналогично из формулы 4 имеем $b \sim 8$ и 14 и для $E_F^* = 5$ и 10 и $r = 0$, соответственно. Поскольку для сплавов (рис.2) имеем $E_F^* < 1-3$, спады на зависимостях T_{\max} от E_g не могут быть объяснены только ростом E_F образцов с ростом E_g .

Зависимости T_{\max} от E_g кристаллических ТЭМ (рис.4) были сопоставлены с зависимости средней длины свободного пробега λ_e/a электронов (1) и дырок (2) при температуре T_{\max} (рис.4) [13- 15]. Согласно рис.4, с ростом E_g в ТЭМ происходит переход $\lambda_e \rightarrow a$ (здесь λ_e - средняя длина свободного пробега электронов (дырок), $a \sim 3 \text{ \AA}$ - межатомное расстояние). При переходе $\lambda_e \rightarrow a$ изменяется механизм переноса электронов (дырок) в образцах от «зонного» к «диффузионному, что объясняется двуканальной зонной моделью ТЭМ. (рис.5) [9].

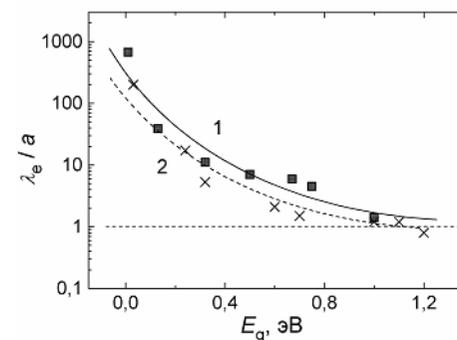


Рис.4. Зависимости от E_g ТЭМ средней длины свободного пробега λ_e/a электронов (1) и дырок (2) при температуре T_{\max} . Материалы (в порядке роста E_g): n- тип (BiSb, Bi_2Te_3 , PbTe, CoSb₃, Ag₂Te, Ag₂S, SiGe); p- тип (BiSb<Sn>, Sb_2Te_3 , PbTe, TAGS, GeTe, SiGe, Cu_2S , $\text{Cu}_{1,99}\text{Se}$) [13- 15].

В результате перехода $\lambda_e \rightarrow a$ подвижность основных носителей в образцах понижается, а величина t увеличивается, соответственно начало собственной проводимости в образцах сдвигается в сторону низких температур. При этом различие в кривых $T_{\max} = f(E_g)$ для образцов n - и p-

типов проводимости (кривые 3 и 4, рис.2), объясняются большими «стартовыми» значениями λ_e / a для электронов (кривые 1 и 2, рис.4).

С изменением величины t при легировании образцов связаны также особенности зависимостей T_{\max} от E_g , наблюдавшиеся для сплавов n - $(\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3})_{1-x}(\text{In}_2\text{Te}_3)_x\langle\text{SbI}_3\rangle$ (1) и n - $(\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15})_{1-x}(\text{In}_2\text{Te}_3)_x\langle\text{SbI}_3\rangle$ (2) (рис. 3). Анализ зависимостей (кривые 1 и 2, рис. 3) показал, что они не связаны с изменением E_g образцов (кривая 3).

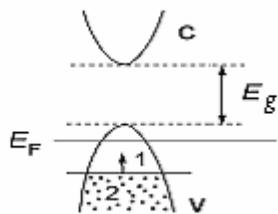


Рис.5. Двухканальная зонная модель ТЭМ. Зоны: v – валентная; c – проводимости. Каналы: 1 – «зонный» ($\lambda_e > a$), 2 – «диффузионный» ($\lambda_e = a$). Параметр рассеяния в каналах, r : 1 – 0; 2 – $1/2$. Стрелкой показано направление сдвига границы каналов по шкале энергий с ростом рассеяния в образцах [9].

Было установлено, что основной вклад в зависимость T_{\max} от E_g вносит увеличение подвижности μ_n основных носителей тока в области малого содержания In за счет уменьшения при этом содержания в твердом растворе другой легирующей добавки (I), обладающей большим сечением рассеяния носителей тока. Затем по мере дальнейшего увеличения In в твердом растворе подвижность основных носителей тока в образцах снижалась, что увеличивало параметр t в выражении (3). В результате, несмотря на рост E_g , (кривая 3, рис.3) величина T_{\max} сплавов также снижалась (кривые 1 и 2) [12].

Выводы

1. Зависимости положения максимума термоэлектрической добротности $(ZT)_{\max}$ от ширины запрещенной зоны термоэлектрических материалов (ТЭМ) в интервале $E_g = 0 - 1,2$ эВ не являются линейными, и определяются не только изменением E_g , но также и изменением соотношения проводимостей основных и неосновных носителей тока t .

2. В случае мелкомасштабного изменения E_g , сопровождающего, например, процессы микролегирования ТЭМ, положение T_{\max} на шкале температур определяет, в первую очередь, изменение подвижностей основных и неосновных носителей тока t , что следует учитывать при оптимизации положения $(ZT)_{\max}$ образцов ТЭМ на шкале температур.

ЛИТЕРАТУРА

1. Физико- химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник. Под ред. А.В. Новоселовой. М., Наука, 1979, 340 с.
2. Киселева Н.Н., Дударев В.А., Коржув М.А. Запрещенная зона твердых тел (полупроводники, диэлектрики, полуметаллы). Определение запрещенной зоны неорганических веществ-полупроводников, Database «Bandgap», b.g.imet-db.ru/about database.asp. 2007.
3. Охотин А.С., Ефремов А.А., Охотин В.С., Пушкарский А.С. Термоэлектрические генераторы. М., Атомиздат, 1976. 320 с.
4. Горбачев В.В. Полупроводниковые соединения $A_2^IVB^VI$. М., Metallurgia, 1980, 132 с.
5. Коржув М.А. Высокочистые вещества, 1996. №2. с.74- 89.
6. Korzhuev M.A. JEMS, 2010. v.39. № 9. p.1381 - 1385.
7. Гольцман Б.М., Кудинов В.А., Смирнов И.А. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 . М., Наука, 1972, 320с.
8. Аскеров Б.М. Кинетические эффекты в полупроводниках. М., Наука, 1970, 304 с.
9. Коржув М.А. Термоэлектричество, 2013. №5. с.11- 24.
10. Коржув М.А. Влияние средней длины свободного пробега фононов и электронов на параметры добротности Z и мощности W термоэлектрических нано - структур. Термоэлектрики и их применения. Под ред. М.И. Федорова, Л.Н.Лукияновой. СПб, ПИЯФ, 2012, с.99- 105.
11. Свечникова Т.Е., Нихезина И.Ю., Коржув М.А. Неорганические материалы, 2011. т.47. №12. с. 1314–1318.
12. Свечникова Т.Е., Коржув М.А. Термоэлектричество, 2012. №2. с. 64-75.
13. Коржув М.А., Катин И.В. А- диагностика нано - структур термоэлектрических материалов. Актуальные проблемы физики твердого тела. ФТТ-2013. Минск, Ковчег, 2013, т.2., с.118-120.
14. Коржув М.А. ФТТ, 1993. т.35. №11. с. 3043- 3052.
15. Korzhuev M.A., Katin I.V. Nano-like effects in crystalline thermoelectric materials at high temperatures. Physics, chemistry and application of nanostructures. Nanomeeting – 2013. Ed. V.E. Borisenko, New Jersey, Word Scientific, 2013, p. 569 - 572.