

УДК 537. 322

PACS number(s): 73.50.Lw; 74.25.Fy

ВПЛИВ МАГНІТНОГО ПОЛЯ НА ІЗОТЕРМИ КОЕФІЦІЄНТА ТЕРМО-Е.Р.С. ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ ВІСМУТ-СУРМА

Г. Дроздова, Д. Орлова, О. Рогачова

*Національний Технічний Університет "ХПІ"
кафедра теоретичної та експериментальної фізики
вул. Фрунзе, 21, 61002 Харків, Україна
e-mail: yakovleva@kpi.kharkov.ua*

Досліджено вплив магнітного поля ($B = 1$ Тл) та температури (80–300 К) на характер залежностей коефіцієнта термо-е.р.с. від складу полікристалічних твердих розчинів Bi–Sb в інтервалі 0–9 ат.% Sb. З'ясовано, що на ізотермах коефіцієнта термо-е.р.с. сплавів Bi–Sb під час вимірювання як у магнітному полі, так і без нього, простежені чітко виражені аномалії, які свідчать про якісні зміни в електронній та гратковій підсистемах кристала під час зміни складу. Простежено підвищення коефіцієнта термо-е.р.с. у магнітному полі.

Ключові слова: вісмут-сурма, твердий розчин, коефіцієнт термо-е.р.с., ізотерми, магнітне поле.

Тверді розчини Bi–Sb – високоефективні матеріали для термоелектричних і магніотермоелектричних перетворювачів енергії в області температур ~ 100 –150 К. З іншого боку – це цікаві об'єкти фізики твердого тіла, які відрізняються унікально високою чутливістю зонної структури до зміни зовнішніх параметрів (складу, магнітного поля, температури, тиску) [1–6]. Зокрема, збільшення концентрації сурми призводить до реалізації безщілинних станів, переходу напівметал–напівпровідник, даючи змогу на одному об'єкті шляхом зміни складу спостерігати і кількісну, і якісну зміну зонної структури.

Є багато робіт із дослідження термоелектричних властивостей твердих розчинів Bi–Sb, насамперед коефіцієнта термо-е.р.с. (S) та термоелектричної добротності Z [7–10]. Вивчено зазвичай монокристали, які відповідають напівпровідниковій області концентрацій (7–22 ат.% Sb) і мають найбільші значення Z за температур ~ 100 К. Для виготовлення, наприклад, термомагнітних холодильників Еттінгсгаузена бажано використовувати сплави з концентрацією Sb ~ 3 –4 ат.%, оскільки цим складам відповідають максимальні значення термомагнітної добротності за ~ 140 К [7]. Тверді розчини з концентрацією ~ 3 –4 ат.% Sb належать до напівметалевої області та відповідають переходу в безщілинний стан. Беручи до уваги специфіку зонної структури цих сплавів, можна чекати на появу особливостей на концентраційних залежностях властивостей, зокрема, термоелектричних, що зумовлені різким збільшенням рухливості носіїв заряду під час переходу у безщілинний стан [3–6].

Наскільки нам відомо, кількість досліджень залежностей склад-властивість з метою виявлення особливостей, що супроводжують зміни у зонній структурі твердих розчинів Bi-Sb у напівметалевій області (0–6 ат.% Sb), дуже обмежена. В [11] на ізотермах термоелектричних властивостей сплавів Bi-Sb ми простежували аномалії поблизу ~ 1 , ~ 3 та ~ 5 ат.% Sb і пов'язували їх існування з критичними явищами, що супроводжують перехід від розчинених до концентрованих твердих розчинів, а також із якісними змінами в зонній структурі під час зміни складу.

Відомо [12], що термоелектричні властивості вісмуту та твердих розчинів Bi-Sb суттєво залежать від магнітного поля. Зокрема, у монокристалах Bi та Bi-Sb (8–15 ат.% Sb) поперечне магнітне поле, спрямоване вздовж бінарної осі C_2 , підвищує термо-е.р.с. та збільшує термоелектричну добротність ($Z \approx 6 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$) майже удвічі [9].

Метою цієї статті є – дослідження впливу магнітного поля ($B = 1 \text{ Тл}$) і температури (80–300 К) на характер прояву концентраційних аномалій коефіцієнта термо-е.р.с. твердих розчинів Bi-Sb (0–9 ат.% Sb).

Об'єкти дослідження – полікристалічні сплави Bi-Sb. Відомо, що практичне використання монокристалів Bi-Sb ускладнене їх крихкістю, малим механічним опором та складним методом отримання. У полікристалах можна чекати значного підвищення термоелектричної добротності за рахунок зниження фонної теплопровідності, крім того, полікристали мають ліпші механічні властивості і методи одержання їх суттєво простіші. Це привертає увагу до вивчення термоелектричних властивостей полікристалів Bi-Sb.

Полікристалічні зразки твердих розчинів $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ ($x = 0-0,09$) синтезували у вакуумованих до 10^{-3} Па кварцових ампулах за температури $\sim 1023 \text{ К}$ упродовж 5 год. Після синтезу полікристалічні зразки Bi-Sb охолоджували на повітрі і відпалювали за температури (520 ± 5) К протягом 200 год. Синтез проводили одночасно для всіх сплавів, що забезпечувало ідентичність умов їх приготування. Для контролю однорідності одержаних зразків використовували як дані рентгенівського флуоресцентного аналізу, так і результати локальних вимірювань мікротвердості (H) за малих навантажень ($P \approx 0,01 \text{ Н}$) та мікротермо-е.р.с. вздовж і упоперек кожного злитка. Розмір мікрозонда для вимірювання S становив $\approx 100 \text{ мкм}$, а розмір відбитку під час вимірювання H не перевищував $\approx 10 \text{ мкм}$. Розкид значень H і S за зразком знаходився у межах похибки вимірювання H і S , що свідчило про достатню однорідність одержаних злитків. Вимірювали коефіцієнт термо-е.р.с. в інтервалі температур 80–300 К без магнітного поля та у магнітному полі $B = 1 \text{ Тл}$.

Всі отримані зразки твердих розчинів Bi-Sb мали електронний тип провідності.

На підставі отриманих температурних залежностей були побудовані ізотерми коефіцієнта термо-е.р.с. (рис. 1, *a*, *б*, *в*). Як видно, додавання сурми до вісмуту спричинює значний ріст S в області низьких температур. Максимальні значення термо-е.р.с. при $T \approx 100 \text{ К}$ припадають на сплави з вмістом сурми 6 та 9 ат.% і становлять, відповідно, $S \approx 108$ і $122 \text{ } \mu\text{V/K}$. У магнітному полі $B = 1 \text{ Тл}$ для сплаву 9 ат.% Sb коефіцієнт термо-е.р.с. помітно зростає і сягає $S \approx 135 \text{ } \mu\text{V/K}$.

Як бачимо з рис. 1, *a*, *б*, *в*, ізотерми S твердих розчинів Bi-Sb мають чітко виражений немонотонний характер. На ізотермах коефіцієнта термо-е.р.с. під час вимірювання S як у магнітному полі, так і без нього, простежено чітко виражені аномалії в області концентрацій $\sim 0,5-1,0$; $\sim 2,5-3,5$ та $4-5$ ат.% Sb. У разі

додавання до вісмуту $\sim 0,5$ ат.% сурми S помітно зростає. Зі збільшенням концентрації Sb до ~ 1 ат.% простежено різке зниження S . За подальшого збільшення концентрації Sb коефіцієнт термо-е.р.с. знову зростає, внаслідок чого поблизу ~ 1 ат.% Sb на ізотермах S утворюється локальний мінімум. Інший чіткий мінімум спостерігається при $\sim 3,5$ ат.% Sb . Подальше збільшення вмісту сурми до ~ 9 ат.% зумовлює до зростання S .

Тип концентраційних залежностей S , які простежено, можна пов'язати з поступовим переходом від напівметалевої до напівпровідникової провідності під час збільшення концентрації сурми. Відомо, що у твердих розчинах $Bi-Sb$ відбувається перебудова енергетичного спектра зі збільшенням концентрації сурми. Із зростанням вмісту Sb зони L_a і L_S , що розташовані у точках L зони Бриллюена, зближуються, при деякому критичному складі ($\sim 2,3-4,0$ ат.% – за даними різних авторів) реалізується безщільний стан ($\epsilon_g = 0$), відбувається інверсія зон, після чого терми L_a і L_S знов розходяться. З іншого боку, у разі збільшення концентрації Sb терм T_{45} , що визначає стелю валентної зони, спускається вниз, при $\sim 6-7$ ат.% Sb перекриття зон в L і T обертається у нуль і сплави переходять з напівметалевого у напівпровідниковий стан [1–6]. Перехід у безщільний стан спричиняє збільшення рухливості носіїв (зниження концентрації носіїв заряду) і зменшення ефективної маси носіїв заряду, що пояснює зниження коефіцієнта термо-е.р.с. поблизу $\sim 3,5$ ат.% Sb . Зазначимо, що вказані критичні склади відповідають $T=0$ і зі зростанням температури зміщуються в область більших концентрацій сурми [13].

Коефіцієнт термо-е.р.с. твердих розчинів з вмістом сурми 6 та 9 ат.%, що відповідають напівпровідниковій області, у разі зниження температури збільшується, що пов'язано зі зменшенням концентрації власних носіїв заряду. У напівпровідникових сплавах перехід електронів з валентної зони до зони провідності за досить низьких температур може бути зумовлений невеликим розміром ширини забороненої зони, що приводить до теплового закидання електронів при $\epsilon \approx 2kT$ з валентної зони у зону провідності вже за низьких температур. У разі збільшення температури закидання електронів збільшується, унаслідок чого зростають як концентрація електронів у зоні провідності, так і концентрація дірок у валентній зоні. Це призводить до зменшення за абсолютною величиною коефіцієнта термо-е.р.с. в області власної провідності, яке спостерігається в експерименті. Керуючись одержаними результатами, значення коефіцієнта термо-е.р.с., отримані для полікристалічних зразків $Bi-Sb$ різних складів, майже не відрізняються від відомих з літератури значень S для монокристалів відповідних складів.

Наявність першої аномалії на ізотермах коефіцієнта термо-е.р.с. ми пов'язуємо з переходом від розчинних до концентрованих твердих розчинів в області малих концентрацій Sb [11]. У низці робіт, наприклад [14–16], ми повідомляли про концентраційні аномалії властивостей, що простежені у твердих розчинах на основі напівпровідникових сполук ($IV-VI$, $I-III-VI_2$) в області малих концентрацій другого компонента ($0,5-1,0$ ат.%) та висловлювали

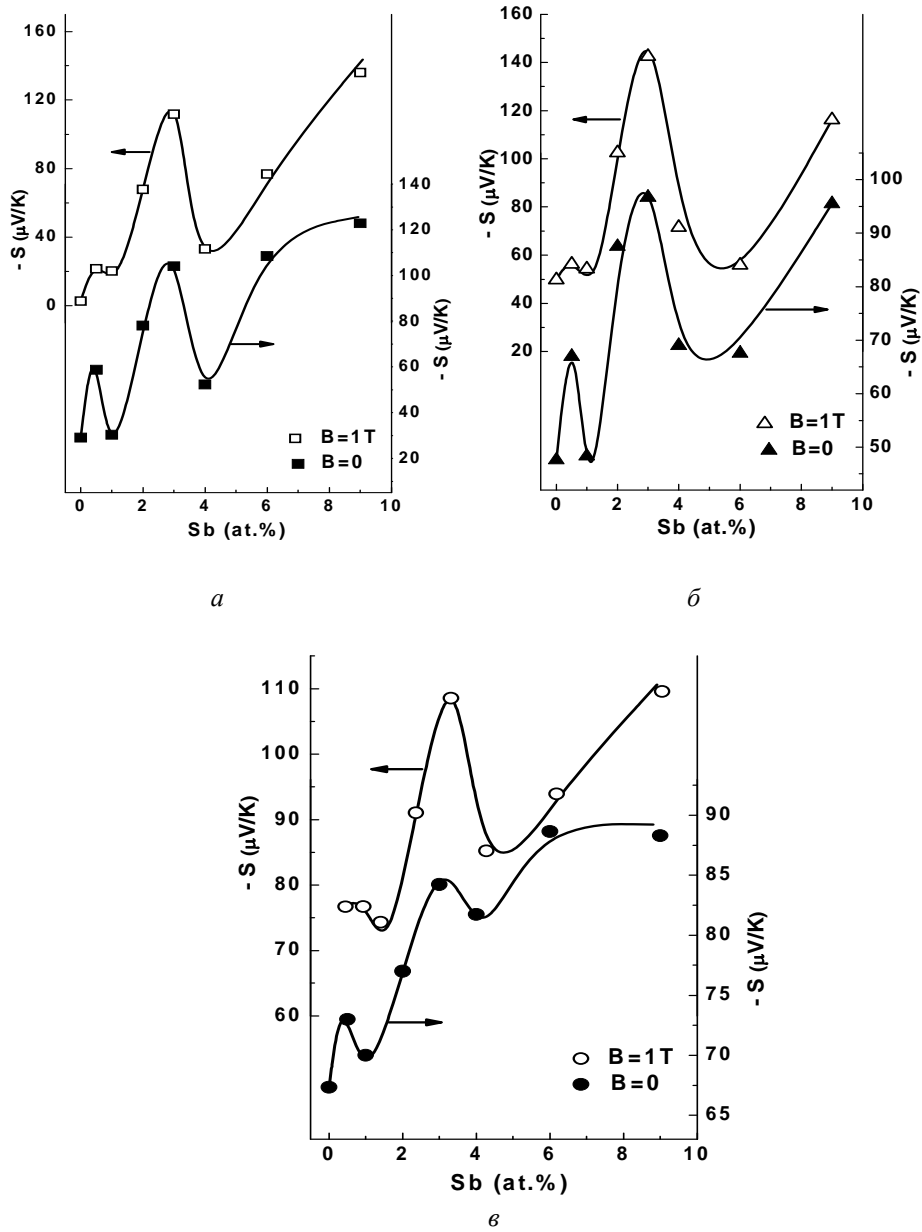


Рис. 1. *a*, *б*, *в* – залежність коефіцієнта термо-е.р.с. від вмісту сурми в полікристалічних твердих розчинах Bi-Sb за відсутності магнітного поля ($B=0$) та в магнітному полі ($B=1$ Тл): *a* – $T=100$ К; *б* – $T=175$ К; *в* – $T=300$ К

припущення [14] щодо універсальності цих аномалій, що є проявом критичних явищ, які супроводжують фазовий перехід від домішкового дисконтинууму до домішкового континууму. Ці критичні явища [13–15] простежено не лише у напівпровідникових твердих розчинах, але і в твердих розчинах будь-якого типу, зокрема напівметалевих. Це дає підставу приписати залежності $S(x, \text{ат.}\%)$ в області складів $\sim 0,5\text{--}1,0 \text{ ат.}\% \text{ Sb}$ прояву критичних явищ зазначеного типу.

Отож, з'ясовано, що магнітне поле ($B = 1 \text{ Тл}$) не впливає на факт наявності концентраційних аномалій коефіцієнта термо-е.р.с. у твердих розчинах і що значення S помітно підвищуються у магнітному полі. Визначений немонотонний характер ізотерм коефіцієнта термо-е.р.с. свідчить про якісні зміни в електронній і гратковій підсистемах кристала у разі зміни складу.

Отримані результати доцільно враховувати під час розробки та оптимізації властивостей матеріалів для низькотемпературних електронних перетворювачів енергії на основі твердих розчинів вісмут–сурма.

1. Брандт Н. Б., Диттманн Х., Пономарев Я. Г., Чудинов С. М. Переход полупроводник-квазиметалл-полупроводник в сплавах $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ под действием давления // Письма в ЖЭТФ. 1970. Т. 11. С. 250–253.
2. Брандт Н. Б., Свистова Е. А., Семенов М. В. Электронные переходы у сплавов висмут-сурьма с высокой концентрацией сурьмы в сильных магнитных полях // Письма в ЖЭТФ. 1970. Т. 59. №2(8). С. 434–444.
3. Брандт Н. Б., Чудинов С. М., Караваев В. Г. Исследование бесщелевого состояния в сплавах висмут-сурьма под давлением // Письма в ЖЭТФ. 1971. Т. 61. Вып. 2(8). С. 689–704.
4. Брандт Н. Б., Чудинов С. М., Караваев В. Г., Корчак Б. А. Скорость движения зон при переходе в бесщелевое состояние под действием магнитного поля в сплавах Bi-Sb // Физ. тверд. тела. 1973. Т. 15. Вып. 10. С. 2992–2995.
5. Абрикосов А. А., Брандт Н. Б. Новые состояния вещества // Вестник АН СССР. 1973. Т. 2. С.3–13.
6. Брандт Н. Б., Чудинов С. М., Караваев В. Г. Исследование бесщелевого состояния, индуцированного магнитным полем в сплавах висмут-сурьма // Письма в ЖЭТФ. 1976. Т. 70. Вып. 6. С. 2296–2317.
7. Анатычук Л. И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства: Справочник. К.: Наукова думка, 1979. 768 с.
8. Kitagawa H., Noguchi H., Itohand M., Noda Y. Thermoelectric properties of semiconducting Bi-rich Bi-Sb alloys // J. Phys. and Chem. Solids. 2004. Vol. 65. P. 1223–1227.
9. Yim W. M. and Amith A. Bi-Sb alloys for magneto-thermoelectric and thermomagnetic cooling // Solid State Electronics. 1972. Vol. 15. P. 1141–1165.
10. Lenoir B., Dauscher A., Cassart M., Ravich Y. I. and Scherrer H. Effect of antimony content on the thermoelectric figure of merit of $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ alloys // J. Phys. and Chem. Solids. 1998. Vol. 59. N 1. P. 129–134.
11. Рогачова О. І., Дроздова Г. А. Термоелектричні властивості полікристалічних твердих розчинів вісмут-сурма // Термоелектрика. 2006. №2. С. 23-29.
12. Иванов Г. А., Грабов В. М. Физические свойства кристаллов типа висмута // Физ. и техн. полупроводн. 1995. Т. 29. № 5/6. С. 1040–1050.

13. Грабов В. М., Иванов Г. А., Налетов В. Л. и др. Переход полуметалл-полупроводник в сплавах висмут-сурьма // Физ. тверд. тела. 1969. Т. 11. № 12. С. 3653–3655.
14. Rogacheva E. I. Critical Phenomena in Heavily-Doped Semiconducting Compounds // Jpn. J. Appl. Phys. 1993. Vol. 32. Suppl. 32–3. P. 775–777.
15. Rogacheva E. I. Self – Organization Processes in Impurity Subsystem of Solid Solutions // J. Phys. Chem. Sol. 2003. Vol. 64. P. 1579–1583.
16. Rogacheva E. I., Sinelnik N. A., Nashchekina O. N. Concentration Anomalies of Properties in $Pb_{1-x}Ge_xTe$ // Acta Phys. Pol. A. 1993. Vol. 84. P. 729–733.

THE MAGNETIC FIELD INFLUENCE ON THE SEEBECK COEFFICIENT ISOTHERMS OF BISMUTH-ANTIMONY SOLID SOLUTIONS

A. Drozdova, D. Orlova, E. Rogacheva

*National Technical University “Kharkov polytechnical institute”
theoretical and experimental physics department
Frunze Str., 21, UA – 61002 Kharkov, Ukraine
e-mail: Yakovleva@kpi.kharkov.ua*

The influence of the magnetic field ($B = 1$ T) and the temperature (80–300 K) on the character of the Seebeck coefficient dependences of Bi-Sb polycrystalline solid solutions in the range of 0–9 at.% Sb was studied. It was established that in the Seebeck coefficient isotherms of Bi-Sb alloys the distinct extrema were detected when measuring in the magnetic field and without the magnetic field, which indicated to the qualitative changes in the electron and lattice subsystems of the crystal with composition changing. The increase in the Seebeck coefficient in the magnetic field was observed.

Key words: bismuth-antimony, solid solution, Seebeck coefficient, isotherms, magnetic field.

Стаття надійшла до редколегії 18.06.2007
Прийнята до друку 08.07.2008