

Высокоэффективные термоэлектрические материалы n -(Bi, Sb)₂Te₃ для температур ниже 200 К

© В.А. Кутасов, Л.Н. Лукьянова, П.П. Константинов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 3 ноября 1999 г. Принята к печати 9 ноября 1999 г.)

Рассматривается возможность использования твердого раствора $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ n -типа в термоэлектрических охладителях при $T < 200$ К. Показано, что в рассматриваемом материале, оптимизированном для указанной области температур, наблюдается ослабление температурной зависимости коэффициента термоэдс α и уменьшение теплопроводности кристаллической решетки κ_L по сравнению с традиционным твердым раствором n - $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$. Эти факторы и высокая подвижность носителей заряда μ_0 приводят к возрастанию параметра $\beta \sim ZT$, где Z — термоэлектрическая эффективность.

Твердые растворы n -типа $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$, ($0 < y \leq 0.3$), которые широко используются при температурах, близких к комнатной, обычно применяются и при более низких температурах ($T < 200$ К). Для области низких температур оптимальная концентрация носителей заряда обеспечивается за счет введения сверхстехиометрического Te [1–3]. Этот способ легирования позволяет исключить дополнительное рассеяние носителей, возникающее при низких температурах при введении галогенидов металлов. Дальнейшее уменьшение рассеяния носителей заряда возможно в системе n - $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ ($0 < x < 0.5$), поскольку атомы Sb близки по размерам к атомам Bi и поэтому вносят минимальные изменения параметров кристаллической решетки в квазибинарные сплавы на основе Bi_2Te_3 [4]. Использование более сложных сплавов с одновременным замещением атомов в анионной (Te) и катионной (Bi) подрешетках Bi_2Te_3 [1,5] позволило получить материалы n -типа, эффективные при комнатной температуре. В работе [2] было показано, что в интервале температур $150 < T < 180$ К величина термоэлектрической эффективности Z в твердом растворе n - $\text{Bi}_{2-y}\text{Sb}_y\text{Te}_3$ ($y = 0.7-0.8$) была выше, чем в традиционно используемом материале n -типа $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ ($y = 0.3$). Таким образом, система твердых растворов n - $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ представляет интерес не только при комнатной, но и при более низких температурах.

В настоящей работе проведено исследование термоэлектрических свойств системы твердых растворов n - $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ при значениях $x \leq 0.4$ на образцах, полученных методом направленной кристаллизации (вертикального зонного выравнивания). Температурные зависимости коэффициента термоэдс α , электропроводности σ и теплопроводности κ в интервале температур 80–300 К были измерены на образцах $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$, содержащих избыток Te или легированных донорной примесью TeI_4 [1].

В твердых растворах $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ при концентрациях носителей, оптимизированных для $T < 200$ К, параметр мощности $\alpha^2\sigma$ возрастает по сравнению с $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ в образцах, содержащих избыточный Te (рис. 1, кривые 1, 2, б). Такая зависимость $\alpha^2\sigma = f(T)$ объясняется более высокой электропроводностью σ , а следовательно,

подвижностью в области низких температур в твердых растворах $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ по сравнению с $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ (рис. 2, кривые 1, б).

С ростом концентрации носителей заряда n и при легировании TeI_4 величина $\alpha^2\sigma$ уменьшается вследствие роста числа рассеивающих центров и дополнительного рассеяния на атомах йода (рис. 1, кривые 3–5).

В твердом растворе $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ наблюдалось ослабление температурной зависимости коэффициента термоэдс α (см. таблицу) при увеличении x от 0.2 до 0.4 (рис. 2, кривые 7, 8). Угловой коэффициент $s_1 = d \ln \alpha / d \ln T$ с ростом x в твердом растворе уменьшается (см. таблицу, рис. 2, кривые 7, 8, 10 и 11) как в образцах, содержащих избыточный Te, так и при легировании TeI_4 . Однако в образце, легированном TeI_4 , низкая величина электропроводности (рис. 2, кривая 4) приводит к уменьшению параметра $\alpha^2\sigma$. Таким образом, характер изменения $\alpha^2\sigma$ с температурой в твердом растворе $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ указывает на возможность повышения произведения ZT , от которого зависит КПД термогенератора или холодильный коэффициент термоэлектрического охлаждающего устройства. Поэтому значительный интерес представля-

Угловые коэффициенты температурных зависимостей $s_1 = d \ln \alpha / d \ln T$, $|s_2| = d \ln(m/m_0)^{3/2} \mu_0 / d \ln T$, $|s_3| = d \ln \mu_0 / d \ln T$, $|s_4| = d \ln \kappa_L / d \ln T$, $|s_5| = d \ln \beta / d \ln T$ в твердых растворах $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ и $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ для температур < 200 К

$\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3 + \text{Te}$						
x	$n, 10^{19} \text{ см}^{-3}$	s_1	s_2	s_3	s_4	s_5
0.2	0.86	0.75	1.71	1.86	0.84	1.53
	0.83	0.77	1.99	1.87	0.92	1.42
0.4	0.84	0.57	1.49	1.54	0.74	1.49
$\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3 + \text{TeI}_4$						
0.2	0.76	0.69	1.45	1.51	0.81	1.72
0.4	0.83	0.5	1.64	1.21	0.8	1.66
$\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3 + \text{Te}$						
0.3	0.35	0.54	1.71	1.45	0.74	1.53

ет проведение детального анализа параметра

$$ZT \approx \beta = \frac{2(2\pi)^{3/2}}{h^3 e} k_0^{7/2} \left(\frac{m}{m_0}\right)^{3/2} \mu_0 T^{5/2} \kappa_L^{-1}, \quad (1)$$

где m , μ_0 , κ_L — эффективная масса плотности состояний, подвижность с учетом вырождения и теплопроводность кристаллической решетки соответственно.

Анализ параметра β проводился для случая изотропного рассеяния носителей заряда, когда время релаксации зависит от энергии в виде степенной функции

$$\tau = \tau_0 E^{r_{\text{eff}}}, \quad (2)$$

где τ_0 — множитель, не зависящий от энергии; r_{eff} — эффективный параметр рассеяния, учитывающий особенности рассеяния в твердых растворах по сравнению с чисто акустическим механизмом рассеяния [6,7].

Произведение $(m/m_0)^{3/2} \mu_0$ (рис. 3), входящее в (1), было определено из данных по α и σ с учетом r_{eff} по методике, используемой в [8,9] в соответствии с выражениями для концентрации и подвижности носителей заряда, применимыми для полупроводника в области примесной проводимости.

В твердом растворе $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ с избытком Te по сравнению с $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ произведение $(m/m_0)^{3/2} \mu_0$ возрастает при близких величинах угловых коэффициентов $|s_2|$ в образцах с оптимальными концентрациями носителей для $T < 200$ К (рис. 3, кривые 1, 2, 6). С ростом содержания второго компонента в твердом растворе $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ величина $(m/m_0)^{3/2} \mu_0$ уменьшается (рис. 3, кривые 1, 2, 4 и 5). Легирование Te_4 приводит

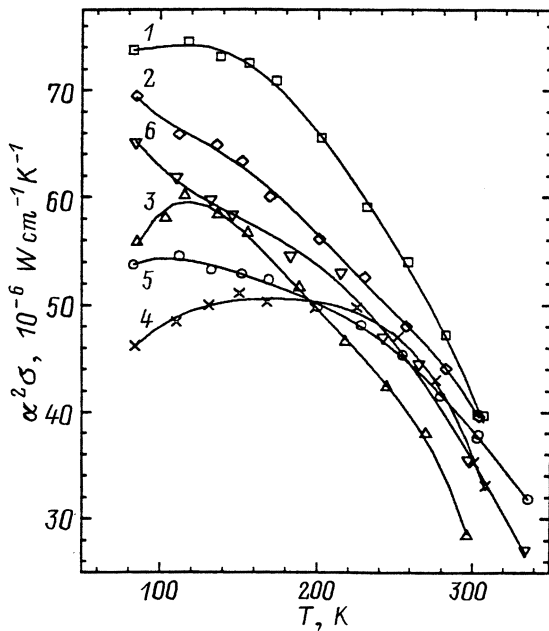


Рис. 1. Температурная зависимость параметра мощности $\alpha^2 \sigma$ в твердых растворах $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ (1–5) и $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ (6). 1, 3, 4 — $x = 0.2$; 2, 5 — $x = 0.4$; 6 — $y = 0.3$. 1–3 — избыточный Te, 4, 5 — Te_4 .

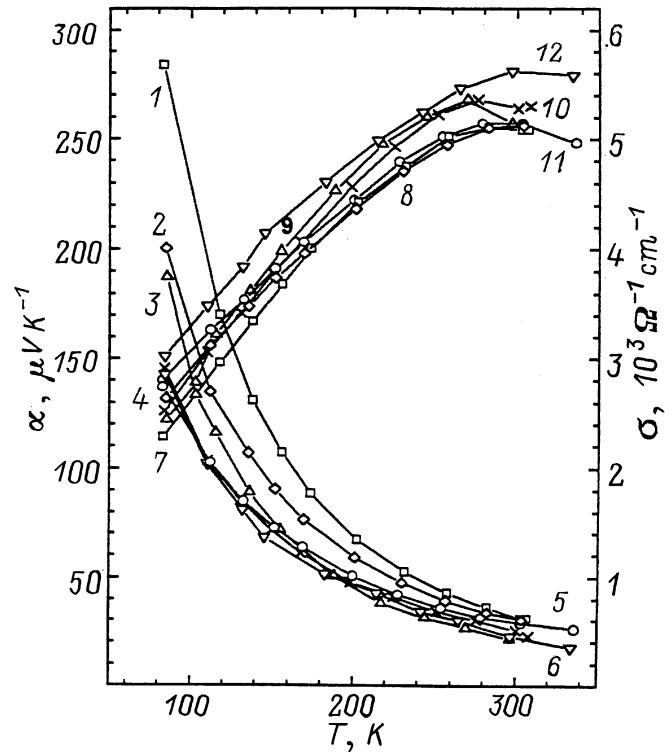


Рис. 2. Температурная зависимость электропроводности α (1–6) и коэффициента термоэдс σ (7–12) в твердых растворах $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ (1–5, 7–11) и $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ (6, 12). 1, 3, 4, 7, 9, 10 — $x = 0.2$; 2, 5, 8, 11 — $x = 0.4$; 6, 12 — $y = 0.3$. 1–3, 6–9, 12 — избыточный Te, 4, 10 — Te_4 .

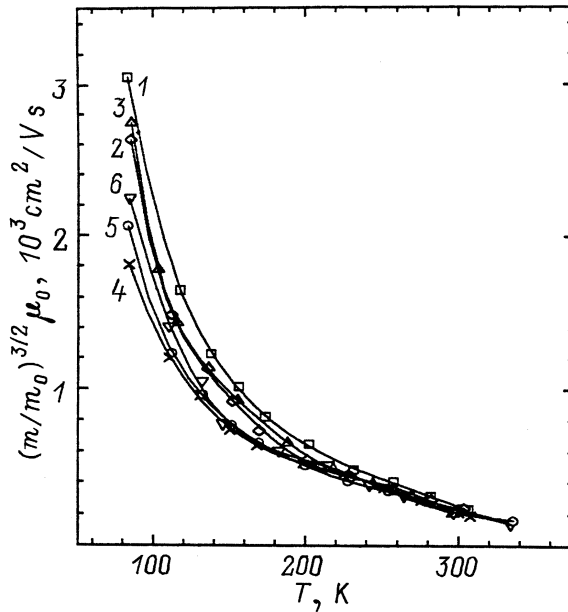


Рис. 3. Температурная зависимость произведения $(m/m_0)^{3/2} \mu_0$ в твердых растворах $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ (1–5) и $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ (6). Обозначения кривых на рис. 3 и последующих рисунках в соответствии с рис. 1.

к уменьшению $(m/m_0)^{3/2}\mu_0$ и вследствие уменьшения подвижности (рис. 3, кривые 4, 5).

Подвижность с учетом вырождения μ_0 и усредненная эффективная масса плотности состояний m/m_0 были рассчитаны из произведения $(m/m_0)^{3/2}\mu_0$ в соответствии с [8]. Для определения концентрации носителей заряда была использована концентрационная зависимость термоэдс $\alpha = f(n)$, полученная из данных по гальваномангнитным коэффициентам, измеренным в слабом магнитном поле в твердых растворах Bi₂Te_{3-y}Se_y [9]. Рассчитанные концентрации носителей в оптимизированных для $T < 200$ К образцах твердого раствора составляли $\sim 0.8 \cdot 10^{19}$ см⁻³ и были выше, чем в Bi₂Te_{3-y}Se_y ($\sim 0.3 \cdot 10^{19}$ см⁻³). Несмотря на различие в концентрациях носителей, подвижности в области низких температур в оптимизированных образцах твердых растворов Bi_{2-x}Sb_xTe₃ и Bi₂Te_{3-y}Se_y отличаются незначительно, как и угловые коэффициенты (см. таблицу, рис. 4, кривые 1, 6). Из сравнения образцов с близкими концентрациями носителей ($n \approx 8 \cdot 10^{19}$ см⁻³) при $T = 80$ К следует, что подвижности в твердом растворе Bi_{2-x}Sb_xTe₃ выше ($\mu_0 \approx 6000$ см²/В·с), чем в Bi₂Te_{3-y}Se_y ($\mu_0 \approx 4600$ см²/В·с), вследствие меньших искажений кристаллической решетки, вносимых атомами Sb по сравнению с атомами Se. С ростом содержания второго компонента x и концентрации n в твердом растворе μ_0 уменьшается, как и произведение $(m/m_0)^{3/2}\mu_0$, вследствие увеличения рассеяния носителей заряда (кривые 1, 2 и 1, 3). При легировании TeI₄ также наблюдается снижение подвижности.

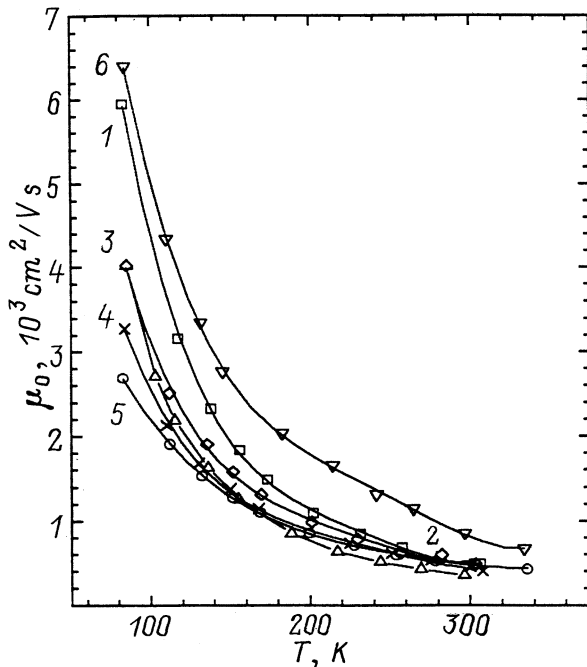


Рис. 4. Температурная зависимость подвижности с учетом вырождения μ_0 в твердых растворах Bi_{2-x}Sb_xTe₃ (1-5) и Bi₂Te_{3-y}Se_y (6).

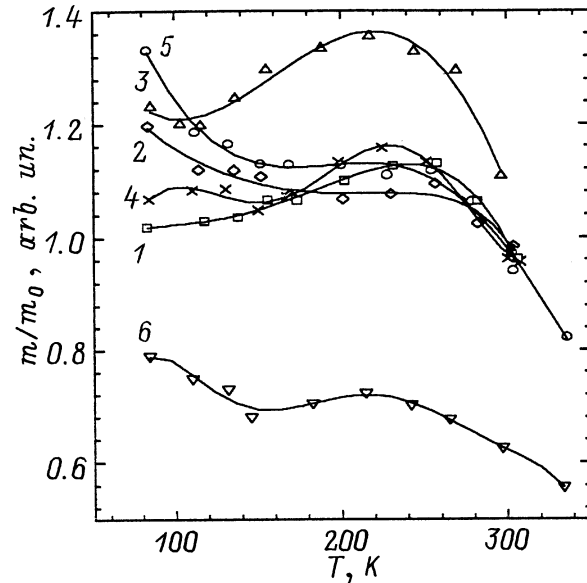


Рис. 5. Температурная зависимость эффективной массы плотности состояний m/m_0 в твердых растворах Bi_{2-x}Sb_xTe₃ (1-5) и Bi₂Te_{3-y}Se_y (6).

В образце Bi_{2-x}Sb_xTe₃ ($x = 0.2$) с высокой подвижностью μ_0 эффективная масса m/m_0 очень слабо зависит от T в области низких температур (рис. 5, кривая 1). При ($x = 0.4$) наблюдается рост эффективной массы m/m_0 , как и в Bi₂Te_{3-y}Se_y (кривые 2, 6). Увеличение m/m_0 при низких температурах в твердом растворе Bi_{2-x}Sb_xTe₃ для более высоких концентраций носителей заряда, чем в Bi₂Te_{3-y}Se_y, объясняется температурной зависимостью отношений компонент тензора эффективных масс (m/m_0) в Bi_{2-x}Sb_xTe_{3-y}Se_y в соответствии с [10]. Низкая величина m/m_0 в твердом растворе Bi₂Te_{3-y}Se_y, как и высокая подвижность μ_0 , связана с низкой концентрацией носителей заряда по сравнению с Bi_{2-x}Sb_xTe₃. С ростом концентрации носителей m/m_0 увеличивается (рис. 5, кривая 3), что приводит к увеличению произведения $(m/m_0)^{3/2}\mu_0$. В образце Bi_{2-x}Sb_xTe₃ ($x = 0.4$), легированном TeI₄ (рис. 5), в котором m/m_0 также возрастает при низких T , низкая подвижность не обеспечивает высоких значений $(m/m_0)^{3/2}\mu_0$.

Данные по теплопроводности κ были использованы для расчета теплопроводности кристаллической решетки κ_L (рис. 6). При определении электронной теплопроводности κ_e расчет числа Лоренца L проводился для r_{eff} :

$$L = \left(\frac{k}{e}\right)^2 \left[\frac{(r + 7/2)F_{r+5/2}(\eta)}{(r + 3/2)F_{r+1/2}(\eta)} - \frac{(r + 5/2)^2 F_{r+3/2}^2(\eta)}{(r + 3/2)^2 F_{r+1/2}^2(\eta)} \right], \quad (3)$$

где $F_r(\eta)$ — интеграл Ферми вида

$$F_r(\eta) = \int_0^\infty [x^r / e^{x-\eta}] dx. \quad (4)$$

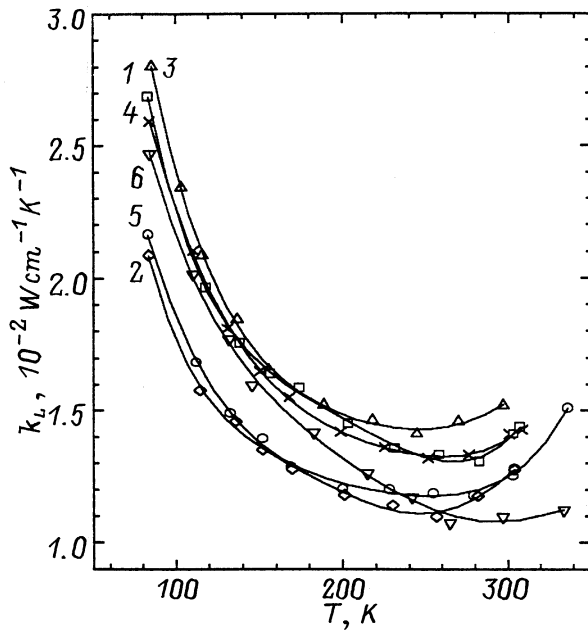


Рис. 6. Температурная зависимость теплопроводности кристаллической решетки κ_L в твердых растворах $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ (1–5) и $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ (6).

Использование r_{eff} при расчетах числа Лоренца L позволяет учесть возможную биполярную диффузию носителей заряда в области температур $T > 250$ К с помощью температурной зависимости $r_{\text{eff}} = f(T)$ [6,7].

Теплопроводность кристаллической решетки κ_L в твердом растворе $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ с избытком Te при увеличении x от 0.2 до 0.4 уменьшается вследствие увеличения рассеяния фононов на атомах второго компонента. Наиболее низкие величины κ_L и углового коэффициента $|s_3| = d \ln \kappa_L / d \ln T$ наблюдались в образце $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ ($x = 0.4$) (рис. 6, кривая 2), что обеспечивает увеличение параметра β , рассчитанного в соответствии (1), (рис. 7, кривая 2). Низкая κ_L наблюдалась в $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ ($x = 0.4$) и при легировании в TeI_4 (рис. 6, кривая 5). Однако снижение подвижности и более высокий угловой коэффициент $|s_3| = d \ln \kappa_L / d \ln T$ (см. таблицу) по сравнению с образцом, содержащим избыток Te, приводят к уменьшению параметра β (рис. 7, кривая 5).

Увеличение параметра $\beta \sim ZT$ при меньших угловых коэффициентах x_4 (см. таблицу) в твердых растворах в $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$, особенно при $x = 0.4$, (рис. 7, кривые 1, 2) указывает на более высокую термоэлектрическую эффективность по сравнению с $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$. Для $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ при $x = 0.4$ $\langle Z \rangle = 3.1 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ в интервале $80 < T < 200$ К (рис. 7, кривая 8). В оптимизированном при $T < 200$ К твердом растворе $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ соответствующее среднее значение $\langle Z \rangle = 2.85 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ (рис. 7, кривая 12). Следует отметить, что твердые растворы $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ ($x = 0.4$) обладают высокой термоэлектрической эффективностью во всем исследо-

ванном интервале температур, так $\langle Z \rangle = 3.3 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ при $200 < T < 300$ К (рис. 7, кривая 8).

В результате исследования твердых растворов $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ ($0.2 < x < 0.4$), содержащих избыточный Te, было показано, что в области оптимальных концентраций носителей заряда эти материалы являются перспективными для использования в термоэлектрических охлаждающих устройствах как для интервала температур $80 < T < 200$ К так и для $200 < T < 300$ К. Возрастание термоэлектрической эффективности Z происходит за счет достижения высокой подвижности μ_0 , роста усредненной эффективной массы плотности состояний m/m_0 в низкотемпературной области и уменьшения теплопроводности кристаллической решетки κ_L .

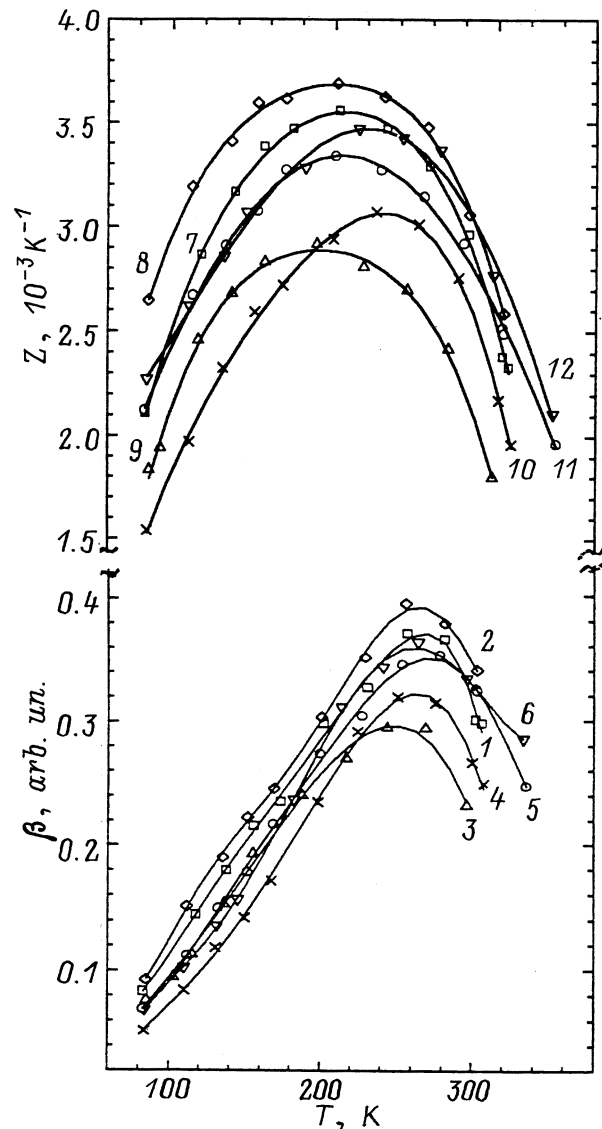


Рис. 7. Температурная зависимость параметра β (1–6) и термоэлектрической эффективности Z (7–12) в твердых растворах $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ (1–5, 7–11) и $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ (6, 12). 1, 3, 4, 7, 9, 10 — $x = 0.2$; 2, 5, 8, 11 — $x = 0.4$; 6, 12 — $y = 0.3$. 1–3, 6–9, 12 — избыточный Te, 4, 10 — TeI_4 .

Список литературы

- [1] M.H. Ettenberg, W.A. Jesser, F.D. Rossi. Proc. XV Int. Conf. on Thermoelectrics, (Pasadena, CA, USA, 1996) p. 52.
- [2] A.I. Anukhin. Proc. XVI Int. Conf. on Thermoelectrics (Dresden, Germany, 1997) p. 159.
- [3] В.А. Кутасов, М.В. Ведерников, П.П. Константинов, Ю.И. Агеев, Г.Т. Алексеева, Л.Н. Лукьянова, Ю.И. Равич, М.И. Федоров. Письма ЖТФ, **18**, 542 (1992).
- [4] Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов. *Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi₂Te₃* (М., Наука, 1972).
- [5] W.M. Yim, F.D. Rossi. Sol. St. Electron., **15**, 1121 (1972).
- [6] В.А. Кутасов, Л.Г. Лукьянова. ФТТ, **26**, 2501 (1984).
- [7] В.А. Кутасов, Л.Г. Лукьянова. ФТТ, **28**, 899 (1986).
- [8] В.А. Кутасов, Л.Г. Лукьянова, П.П. Константинов. ФТТ, **41**, 187 (1999).
- [9] Г.Т. Алексеева, П.П. Константинов, В.А. Кутасов, Л.Г. Лукьянова, Т.Е. Свечникова, С.Н. Чижевская. ФТТ, **33**, 3539 (1991).
- [10] В.А. Кутасов, Л.Г. Лукьянова. ФТТ, **29**, 2966 (1987).

Редактор В.В. Чалдышев

High-effective thermoelectrical materials n -(Bi, Sb)₂Te₃ at temperatures less than 200 K

V.A. Kutasov, L.N. Lukjanova, P.P. Konstantinov

Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St.Petersburg, Russia