

ТЕПЛОВЫЕ И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ ($x \leq 0.12$, $y \leq 0.36$)

© Г.Т.Алексеева, М.В.Ведерников, П.П.Константинов,
В.А.Кутасов, Л.Н.Лукьянова

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия
(Получена 20 сентября 1995 г. Принята к печати 3 октября 1995 г.)

Исследованы тепловые и термоэлектрические свойства твердых растворов $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ ($x \leq 0.12$, $y \leq 0.36$) в интервале температур 80–300 К. Обсуждаются температурные зависимости рассчитанных из экспериментальных данных параметров, определяющих термоэлектрическую эффективность: величины $(m^*/m)^{3/2} \mu_0$ (m^* и μ_0 — эффективная масса плотности состояний и подвижность носителей заряда с учетом вырождения электронного газа; m — масса свободного электрона) и теплопроводности кристаллической решетки κ_L при различных замещениях атомов в анионной и катионной подрешетках теллурида висмута.

Термоэлектрические материалы на основе твердых растворов халькогенидов висмута и сурьмы широко применяются в области температур, близких к комнатной, в различных охлаждающих устройствах. Максимальная разность температур на термоэлементе ΔT_{\max} в этих устройствах составляет 70–72° при температуре горячего спа $T_h = 300$ К. В последние годы наместилась тенденция к получению с помощью термоэлектрического охлаждения более низких температур.

С помощью материалов, используемых для однокаскадных термобатарей, были получены на шестикаскадной батарее значения $\Delta T_{\max} = 130^\circ$, а применение материалов с различными концентрациями носителей позволило увеличить значение ΔT_{\max} на шестикаскадной батарее до 140–150 [1,2]. При получении предельных значений ΔT_{\max} термоэлектрические материалы, используемые в различных каскадах, должны иметь оптимальную для средней температуры каждого каскада концентрацию носителей заряда. Другим важным параметром для обеспечения высокой эффективности материала при низких температурах является величина $\beta \sim (m^*/m)^{3/2} \mu_0 x_L^{-1} T^{5/2}$ (m^* и μ_0 — эффективная масса плотности состояний и подвижность с учетом вырождения носителей заряда, m — масса свободного электрона, κ_L — теплопроводность кристаллической решетки. Несмотря на то что термоэлектрические свойства материалов n -типа Bi_2Te_3 в области температур,

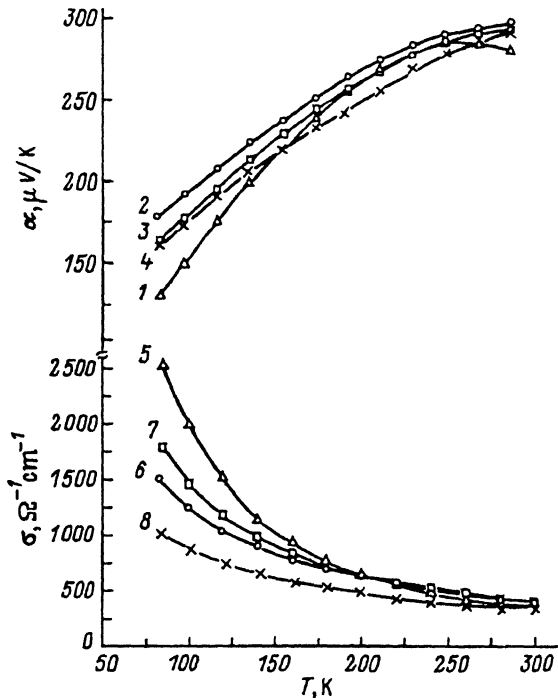


Рис. 1. Температурные зависимости коэффициента термоэдс α (1-4) и электропроводности (σ) (5-8) в твердых растворах $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Sn}_x$ (1-3, 5-7) и $n\text{-Bi}_{1.88}\text{Sb}_{0.12}\text{Te}_{2.64}\text{Se}_{0.36}$ (4, 8). x : 1, 5 — 0; 2, 6 — 0.3; 3, 7 — 0.36.

близких к комнатным, изучены достаточно подробно, сведения о совокупности термоэлектрических параметров, определяющих возможности их применения при низких температурах (< 200 K), в литературе практически отсутствуют.

В настоящей работе исследуются термоэлектрические свойства твердых растворов $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ ($x \leq 0.12$, $y \leq 0.36$) в интервале температур 80–300 K.

Образцы твердых растворов $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ были получены методом направленной кристаллизации в условиях, исключавших возможность возникновения концентрационного переохлаждения [3]. Концентрация носителей изменялась за счет отклонения стехиометрического состава в сторону избытка Te, что позволило исключить при низких температурах дополнительное рассеяние, обусловленное легирующими примесями на основе галогенидов (CdCl_2 , BiBr_3 и т. д.).

Поскольку в работе исследовались материалы для низких температур (< 200 K), интервал концентрации носителей был ограничен ($1 \div 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$), поэтому почти все образцы при комнатных температурах находились в области смешанной проводимости. При измерениях термоэлектрических свойств тепловой поток и электрический ток были направлены вдоль плоскостей спайности образцов. Измерения электропроводности, теплопроводности и коэффициента термоэдс осуществлялись на автоматизированной установке в интервале температур 80–350 K [4]. Анализ температурных зависимостей α , σ и κ проводился в предположении, что преобладающим механиз-

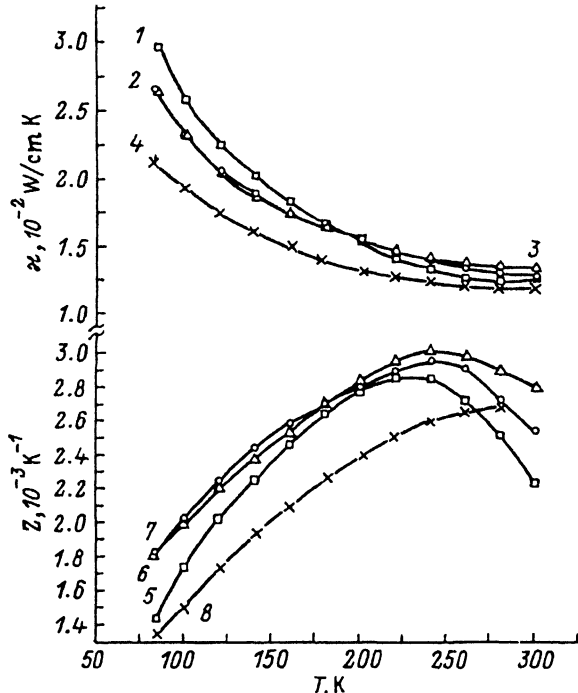


Рис. 2. Температурные зависимости теплопроводности κ (1-4) и термоэлектрической эффективности Z (5-8) в твердых растворах $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Sn}_x$ (1-3, 5-7) и $n\text{-Bi}_{1.88}\text{Sb}_{0.12}\text{Te}_{2.64}\text{Se}_{0.36}$ (4, 8). x : 1, 5 — 0; 2, 6 — 0.3; 3, 7 — 0.36.

мом носителей заряда было рассеяние на акустических фоновых (параметр рассеяния $\tau = -0.5$, где τ — показатель степени в энергетической зависимости времени релаксации $\tau = \tau_0 \varepsilon^\tau$). Значения эффективного параметра рассеяния в данных твердых растворах при низких концентрациях носителей заряда, как показано в [5], изменяются от -0.4 до -0.6 в интервале температур 80–300 К. Поэтому величина $\tau = -0.5$ может быть использована для качественных оценок. Температурные зависимости электропроводности σ , коэффициента термоэдс, теплопроводности и термоэлектрической эффективности Z образцов $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ ($y = 0.12, 0.3, 0.36$) и $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ ($x = 0.12, y = 0.36$) приведены на рис. 1, 2.

Анализ полученных экспериментальных зависимостей $\alpha(T)$ выполнен с помощью известного соотношения для концентрации носителей заряда [6]:

$$n = \frac{4(2\pi m^* kT)^{3/2}}{\sqrt{\pi} h^3} F_{1/2}(\eta), \quad (1)$$

где $F_{1/2}(\eta)$ — интеграл Ферми вида

$$F_s(\eta) = \int_0^\infty x^s [\exp(x - \eta) + 1]^{-1} dx. \quad (2)$$

Угловые коэффициенты температурных зависимостей эффективной массы плотности состояний (s_α и s_σ), электропроводности, величины $(m^*/m)^{3/2}\mu_0$ и параметра β в твердых растворах $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$

Состав		s_α	s_σ	$\frac{d \ln \sigma_p}{d \ln T}$	$\frac{d \left[\ln \left(\frac{m^*}{m} \right)^{3/2} \mu_0 \right]}{d \ln T}$	$\frac{d \ln \beta}{d \ln T}$
x	y					
0	0.12	0.2	0.2	-1.7	-1.4	1.9
0	0.3	-0.05	-0.1	-1.3	-1.3	1.8
0	0.36	-0.1	-0.15	-1.1	-1.1	1.8
0.12	0.36	-0.2	-0.25	-0.9	-0.9	2.1

Из (1) можно определить температурную зависимость эффективной массы плотности состояний $m^* \sim T^s$ при $n = \text{const}$. Эта зависимость обуславливает отклонение $\alpha(T)$ от теоретической зависимости (при $r = -0.5$ и $m = \text{const}$) в различных твердых растворах на основе теллурида висмута [7]. С увеличением содержания атомов второй компоненты в твердом растворе величина s (рассчитанная из измерений α — величина s_α) изменяет знак с положительного на отрицательный [8] (см. таблицу). Для случая классической статистики, когда справедливо соотношение $\alpha \sim \frac{k}{e} \left(\frac{3}{2} + s \right) \ln T$ (k — постоянная Больцмана, e — заряд электрона), такое изменение s означает уменьшение углового коэффициента зависимости $\alpha(\ln T)$.

При анализе зависимости $\sigma(T)$ обычно, чтобы исключить влияние вырождения, рассматривают величину

$$\sigma_0 = \frac{F_{1/2}(\eta, r)}{F_0(\eta, r)} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sigma, \quad (3)$$

где $F_{1/2}(\eta, r)$ и $F_0(\eta, r)$ интегралы Ферми вида (2).

Результаты расчета зависимости $\sigma_0(T)$ показывают, что с ростом x и y в $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ показатель степени в зависимости $\sigma_0 \sim T^t$ уменьшается. Этот результат хорошо согласуется с температурной зависимостью электропроводности, следующей из известной формулы

$$\sigma_0 \sim T^{-3/2} m^{*-5/2}, \quad (4)$$

справедливой для случая акустического рассеяния носителей заряда. Величина s , рассчитанная из соотношения $d \ln \sigma_0 / d \ln T = -\frac{3}{2} - \frac{5}{2}s$, приведена также в таблице. Некоторое расхождение величин s , определенных из температурных зависимостей $\sigma(s_\sigma)$ и $\alpha(s_\alpha)$, может быть связано с дополнительным рассеянием носителей заряда, возникающим при введении избыточных количеств сверхстехиометрического теллура [9].

Таким образом, изменение характера температурной зависимости эффективной массы плотности состояний приводит к ослаблению температурных зависимостей электропроводности и коэффициента термоэдс. Температурную зависимость параметра $(m^*/m)^{3/2}\mu_0$ можно рассчитать на основании экспериментальных значений α и σ , используя

известные соотношения для коэффициента термоэдс, электропроводности и концентрации носителей заряда [6]. Результаты расчета, приведенные в таблице, показывают, что с ростом x и y наклон температурной зависимости $\ln[(m^*/m)^{3/2}\mu_0] = f(\ln T)$ уменьшается.

Величина $(m^*/m)^{3/2}\mu_0$ в области примесной проводимости при $T=300$ К непрерывно уменьшается с ростом содержания второй компоненты в $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ (для $0 < x \leq 0.6, 0 < y \leq 0.9$) [7]. Аналогичная зависимость при $T = 240\text{--}250$ К наблюдается для образцов, исследованных в этой работе. Таким образом, при равных концентрациях носителей материалы, имеющие при указанных температурах наибольшие значения $(m^*/m)^{3/2}\mu_0$, сохраняют их и в области низких температур.

Теплопроводность кристаллической решетки рассчитывалась как разность полной теплопроводности и ее электронной составляющей. Последняя рассчитывалась по закону Видемана-Франца ($\kappa_e = L\sigma T$, где L — число Лоренца определялось при $r = -0.5$). Учитывая температурную зависимость электропроводности (4), получим

$$\kappa_e \sim T^{-1/2-2.5s}. \quad (5)$$

Поэтому в твердых растворах $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ с учетом x и y температурная зависимость κ_e ослабляется и при $s = -0.2\kappa_e$ не зависит от температуры. Таким образом, при понижении температуры вклад электронной теплопроводности уменьшается. В материалах, которые исследовались в данной работе, в области температур 80–100 К $\kappa_e/\kappa_L \approx 0.1 \div 0.15$, в области 240–250 К $\kappa_e/\kappa_L \approx 0.25$.

Температурная зависимость κ_L в твердых растворах $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ изменяется от $\kappa_L \sim T^{-1}$ в нелегированном теллуриде висмута (при температурах, выше температуры Дебая θ_D) [7] до $\kappa_L \sim T^{-0.6 \div -0.8}$ в материалах с $x = 0.36; 0.3; 0.12$, близкие значения показателя степени в температурной зависимости κ_L получены и для твердого раствора с $x = 0.12, y = 0.36$.

Результаты измерений электропроводности, теплопроводности и коэффициента термоэдс показывают, что при увеличении концентрации атомов второй компоненты в $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ наблюдается ослабление как температурных зависимостей $(m^*/m)^{3/2}\mu_0$, так и κ_L . В случае преобладающего акустического механизма рассеяния носителей при эффективной массе, не зависящей от температуры, и трехфононных процессах рассеяния (при $T > \theta_D$) определяющая коэффициент полезного действия термоэлектрического преобразователя величина $\beta \sim T^2$. Поскольку в рассматриваемых материалах указанные предположения полностью не реализуются, представляют интерес температурные изменения β в зависимости от состава твердого раствора. Из таблицы следует, что в системе $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ с ростом x наблюдается ослабление температурной зависимости β по сравнению с Bi_2Te_3 . Поскольку значения для $x = 0.12$ и $x = 0.3$ близки, при понижении температуры для $x = 0.3$ величина Z оказывается выше, чем при $x = 0.12$ для области температур < 200 К (см. рис. 2).

Определенный интерес представляют результаты, полученные для твердого раствора $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ ($x = 0.12, y = 0.36$), поскольку

ку этот материал имеет высокую эффективность при 300 К ($\sim 3.1 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$). При понижении температуры дополнительное рассеяние носителей заряда, вносимое атомами Sb, приводит к заметному ослаблению температурной зависимости электропроводности, а также параметра $(m/m^*)^{3/2} \mu_0$. В то же время уменьшение теплопроводности кристаллической решетки при замещении $\text{Sb} \rightarrow \text{Bi}$ определяется лишь «изотопическим» эффектом [10], температурная зависимость $\kappa_L \sim T^{-0.6}$ не отличается от зависимости κ_L для $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.64}\text{Se}_{0.36}$. Полученная температурная зависимость β в случае замещения $\text{Sb} \rightarrow \text{Bi}$ таким образом приводит к существенному снижению Z при низких температурах, что и наблюдается в эксперименте (рис. 2).

Таким образом, полученные результаты показывают возможность оптимизации термоэлектрических материалов для температур $< 200 \text{ K}$.

Список литературы

- [1] M.V. Vedernikov, V.A. Kutasov, V.L. Kuznetsov, L.N. Luk'yanova, P.P. Konstantinov, Yu.I. Ageev, G.T. Alekseeva, Yu.I. Ravich, M.I. Fedorov, E.A. Izupak, L.M. Gladkikh, I.M. Bash. XIII Int. Conf. on Thermoelectrics, Kansas City, Missouri, USA, p. B4-3 (1994).
- [2] В.А. Семенюк, Л.Д. Ивацова, Т.Е. Свечникова. Изв. РАН. Неорг. матер., **31**, 32 (1995).
- [3] W.A. Tiller. *Growth and Perfection of Crystals* (John Wiley and Sons. Inc. N.Y., 1958).
- [4] M.V. Vedernikov, P.P. Konstantinov, A.T. Burkov. VIII Int. Conf. on Thermoelectric Energy Conversion, Nancy (France), p. 45 (1989).
- [5] В.А. Кутасов, Л.Н. Лукьянова. ФТТ, **26**, 2501 (1984).
- [6] А.И. Ансельм. *Введение в теорию полупроводников* (М., Наука, 1978).
- [7] Б.М. Гольцман, В.А. Кудицов, И.А. Смирнов. *Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе BiTe* (М., Наука, 1972).
- [8] Б.М. Больцман, Г.Н. Иконникова, В.А. Кутасов, Ю.И. Равич. ФТТ, **27**, 542 (1985).
- [9] А.И. Анухан, А.И. Мазина, Н.А. Бобошко, В.А. Кутасов. *Тез. докл. III межгос. сем. «Материалы для термоэлектрически преобразователей»* (С.-Петербург, ФТИ, 1993) с. 14.
- [10] H.J. Goldsmid. *Electronic Refrigeration* (London, Pion Limited, 1985).

Редактор В.В. Чалдышев

Thermal and thermoelectric properties of $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ ($x \leq 0.12$, $y \leq 0.36$) solid solutions.

G.T. Alekseeva, M.V. Vedernikov, P.P. Konstantinov, V.A. Kutasov, L.N. Luk'yanova.

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

Thermal and thermoelectric properties of $n\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ ($x \leq 0.12$, $y \leq 0.36$) solid solutions were studied in the range of temperature from 80 K to 300 K. Temperature dependences were calculated from experimental data parameters, which defines the figure of merit: values of $(m^*/m)^{3/2} \mu_0$ (m^* is the density of state effective mass, μ_0 is the charge carrier mobility with the account of degeneracy of electron gas; m is mass of free electron) and the thermoconductivity of crystal lattice for different replacements of atoms in anion and cation sublattices of bismuth telluride.