

УДК 621.315.592

Оптимальный состав твердого раствора $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ для n -ветви термогенератора

© Л.В. Прокофьева[¶], Д.А. Пшеная-Северин, П.П. Константинов, А.А. ШабалдинФизико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 26 января 2009 г. Принята к печати 4 февраля 2009 г.)

Посредством расширения концентрационного и температурного интервалов в экспериментальных исследованиях и соответственно в расчетах кинетических коэффициентов по двузонной модели электронного спектра повышена надежность в определении параметров модели для твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$. Полученные результаты послужили мотивацией для исследования термоэлектрической эффективности указанных твердых растворов с $x = 0.3, 0.45, 0.6$ и варьируемой плотностью электронов в диапазоне $(1-50) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ при температурах 300–550 К. Сравнение результатов показало, что наибольшей эффективностью обладает твердый раствор $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ с абсолютной величиной термоэдс при 300 К порядка $165 \text{ мкВ} \cdot \text{К}^{-1}$, безразмерная эффективность при 410 К составляет 1.2. Заметное уменьшение теплопроводности в твердых растворах с $x = 0.6$ при высоких температурах, связанное с большей шириной запрещенной зоны, могло бы положительно повлиять на величину добротности. Однако этот эффект оказывается слишком малым, чтобы компенсировать уменьшение электропроводности за счет большей доли в концентрации тяжелых электронов и большего содержания селена.

PACS: 71.20.Nr, 72.10.Fk, 72.15.Jf, 81.05.Bx

В [1] было показано, что в рамках двузонной модели, основанием для использования которой послужили результаты исследования эффекта Шубникова–де-Гааза в n - Bi_2Te_3 [2], температурные зависимости кинетических коэффициентов и высокая термоэлектрическая эффективность образцов $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ для n -ветви охлаждающих устройств находят удовлетворительное объяснение. Параметры модели были определены путем согласования экспериментальных и расчетных кривых в интервале 100–300 К для двух образцов данного состава со значениями термоэдс при комнатной температуре -290 и $-226 \text{ мкВ} \cdot \text{К}^{-1}$. В настоящей работе мы продолжили расчеты кинетических коэффициентов по двузонной модели для твердого раствора $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$, используя более широкий набор образцов и расширив температурный диапазон для анализа до 450 К, т.е. применив данную модель энергетического спектра для исследования области примесной проводимости в материале n -типа для термогенератора.

Экспериментальная часть работы проводилась на образцах, вырезанных из слитков, выращенных по методу Бриджмена. Измерения термоэлектрических параметров (термоэдс α , электропроводности σ и теплопроводности κ) образца $10 \times 10 \times 15 \text{ мм}$ проводились на двух установках в диапазонах 85–325 и 315–560 К, для измерений коэффициента Холла R_H и электропроводности использовался образец $4 \times 2.5 \times 15 \text{ мм}$. Ток, градиент температуры и магнитное поле были направлены параллельно плоскости скола. Дополнительные исследования того же набора коэффициентов были выполнены на образце p -типа проводимости с измеренной концентрацией дырок при 77 К $4.1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. К сожалению,

полученных экспериментальных данных слишком мало, чтобы с достаточной степенью достоверности обсуждать структуру валентной зоны. По этой причине в расчетах исследовались транспортные свойства электронов в области примесной проводимости, эксперименты же ставились во всем диапазоне рабочих температур термоэлемента.

Расчеты кинетических эффектов для пяти образцов n -типа с концентрацией электронов $(1-50) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ проводились по однозонной и двузонной моделям спектра. Последняя учитывала наличие зон легких (CB1) и тяжелых (CB2) электронов. В первом случае значения эффективных масс и параметров анизотропии эллипсоидов были взяты из литературных источников [3]. В частности, полагалось, что эффективная масса $m_{C1} = 0.45m_0$ с температурой изменяется как $T^{0.125}$ [3]. Учитывалось рассеяние на акустических фононах, а соответствующий деформационный потенциал был найден из сопоставления с экспериментальными данными. Температурные зависимости термоэдс и электропроводности хорошо согласовывались с полученными из измерений. При этом, однако, надо было допускать, что уровень легирования значительно ниже, чем следовало из эксперимента. Кроме того, в однозонной модели не удалось даже качественно воспроизвести температурную зависимость коэффициента Холла, что указывало на необходимость учета зоны тяжелых электронов.

В случае сложного спектра электронов параметры зоны легких электронов считались теми же, что и в предыдущем случае, а для оценок влияния зоны тяжелых носителей было сделано предположение о стандартном законе дисперсии с эффективной массой $m_{C2} = 1.41m_0$ [4], не меняющейся с температурой. Энергетическое рас-

[¶] E-mail: lprokofieva496@gmail.com

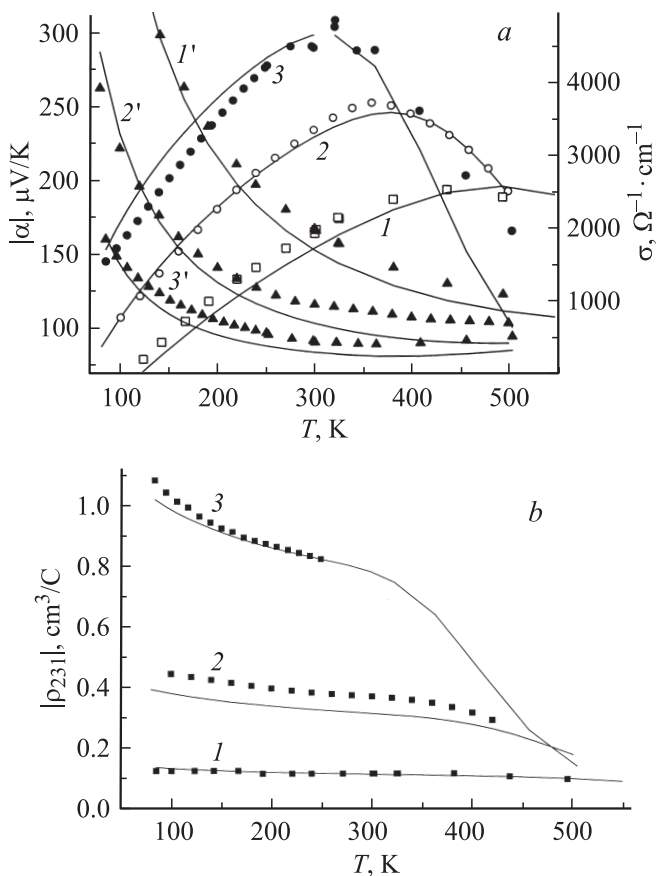


Рис. 1. *a* — экспериментальные (символы) и расчетные (линии) температурные зависимости термоэдс (I , 2 , 3) и электропроводности (I' , $2'$, $3'$) для трех образцов $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ с разной концентрацией электронов N_H . N_H , 10^{19} см^{-3} : 1 , I' — 8.4, 2 , $2'$ — 3.15, 3 , $3'$ — 1.3. *b* — экспериментальные (символы) и расчетные (линии) температурные зависимости коэффициента Холла (I , 2 , 3) для трех образцов $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ с разной концентрацией электронов N_H . Обозначения те же, что на рис. 1, *a*.

стояние между минимумами зон при нулевой температуре меняется с составом твердого раствора как $d = 0.03(1 - 3.33x)$ эВ [5] и в $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ равно нулю. Температурный коэффициент изменения d определялся из сопоставления расчетных и экспериментальных температурных зависимостей в области примесной проводимости. Наилучшее согласие с экспериментом было получено при $d = -0.37 \cdot 10^{-4} T$ (рис. 1, *a*, *b*). С использованием полученных параметров СВ2 и данных о валентной зоне, взятых из литературы [3], были проведены оценки влияния примесной проводимости на температурные зависимости кинетических коэффициентов.

Если считать [5], что при введении Se зона тяжелых электронов по энергии опускается вниз, то при $x > 0.3$ СВ2 оказывается ниже зоны легких электронов. Этот факт надо учитывать при выборе наилучшего состава твердого раствора для *n*-ветви термогенератора с рабочим диапазоном температур 300–550 К. Дело в том, что участие в явлениях переноса носителей тока с

большой эффективной массой влияет на температурное поведение уровня Ферми: большая плотность состояний в зоне тяжелых носителей с повышением температуры „прижимает“ уровень Ферми к валентной зоне, поэтому появление собственных носителей тока начинается при более низких температурах, чем в случае, если в данном материале присутствовали бы только легкие электроны. Чем ниже в твердом растворе зона тяжелых электронов, тем этот эффект сильнее. Иллюстрацией может служить рис. 2, на котором изображено расположение зонных экстремумов в твердом растворе $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ в зависимости от температуры и показано температурное изменение химического потенциала для образца с $p_H = 3.15 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, рассчитанное по однозонной (μ_1) и двухзонной (μ_2) моделям, параметры СВ1 и VB в обоих случаях одинаковые. На этом же рисунке приведены расчетные кривые термоэдс (α_1 и α_2), различия между которыми наглядно свидетельствуют в пользу высказанных соображений.

Ранее для применений в *n*-ветви термоэлемента при повышенных температурах были рекомендованы твердые растворы с содержанием Se 15–20 ат%, при этом руководствовались тем, что запрещенный зазор в данной системе увеличивается с содержанием второго компонента. Для применений такого рода это очень важно, поскольку в достаточно широкой области температур узкозонный материал *n*-ветви вынужден работать в условиях смешанной проводимости, когда термоэлектрическая эффективность Z падает с повышением температуры [3]. Именно поэтому в указанных твердых растворах для получения наибольшей эффективности при повышенных температурах увеличивают концентрацию электронов, допуская тем самым снижение Z при начальных температурах, но и в этом случае термоэдс начинает рано уменьшаться, не достигая оптимальных значений порядка 200 мкВ · К⁻¹. Если теперь принять во внимание, что с ростом x дополнительный экстремум в

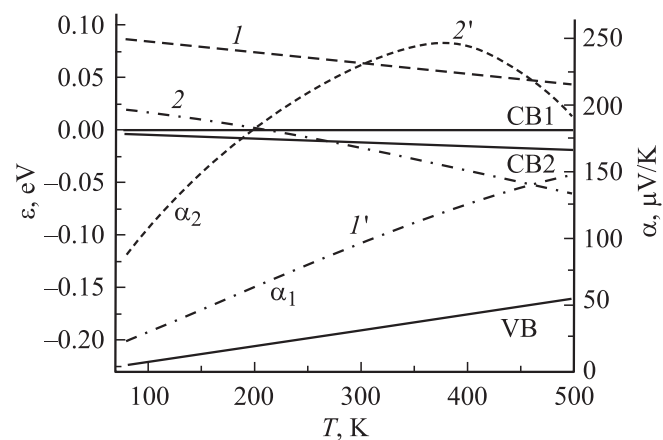


Рис. 2. Температурная зависимость энергетического положения зон проводимости (СВ1, СВ2) и валентной зоны (VB), а также химического потенциала (I , 2) и термоэдс (I' , $2'$), рассчитанных в однозонной (I , I') и двухзонной (2 , $2'$) моделях.

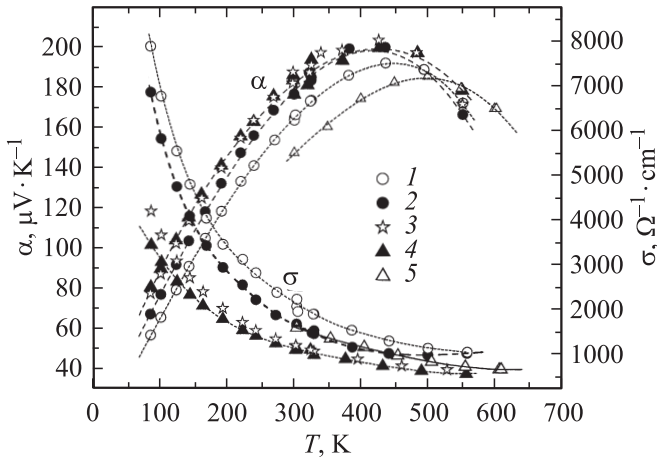


Рис. 3. Температурные зависимости термоэдс и электропроводности в образцах (1–5) твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ разного состава. x : 1, 2 — 0.3, 3 — 0.45, 4, 5 — 0.6.

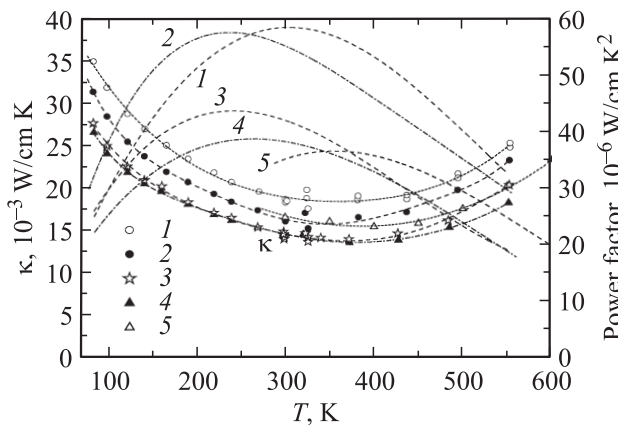


Рис. 4. Температурные зависимости теплопроводности и фактора мощности в твердых растворах $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$. Обозначения образцов и их состава те же, что и на рис. 3.

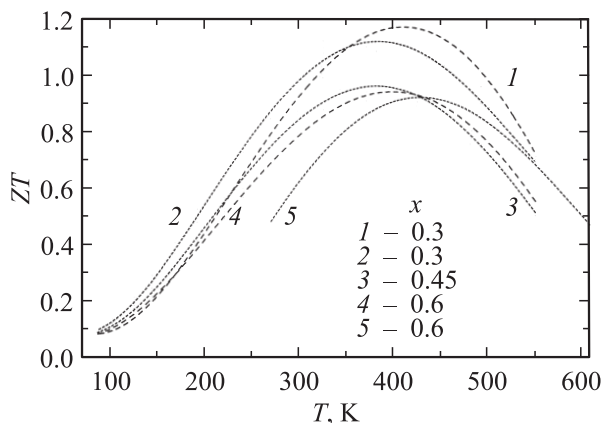


Рис. 5. Температурные зависимости термоэлектрической эффективности твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$.

зоне проводимости (CB2) опускается вниз, то указанное выше преимущество упомянутых сплавов перед материалом $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ будет частично компенсироваться, и к вопросу о выборе состава твердого раствора $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ для генерирующих устройств целесообразно вернуться вновь. В настоящей работе исследуется термоэлектрическая эффективность твердого раствора $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ в зависимости от уровня легирования в диапазоне 85–550 К, термоэлектрические свойства сопоставляются со свойствами составов с $x = 0.45$ и 0.6.

На рис. 3–5 представлены результаты измерений свойств, фактора мощности ($\alpha^2\sigma$) и термоэлектрической эффективности ZT для исследованных образцов с абсолютными значениями термоэдс при 300 К в интервале 165–183 мкВ·К⁻¹, здесь же приведены данные для твердого раствора $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ с более высоким уровнем легирования, $|\alpha| = 147$ мкВ·К⁻¹. На рис. 3 показано, что близкие значения термоэдс при комнатной температуре в образцах 1–4 сохраняются вплоть до 500 К, лишь при $T > 500$ К меньшее влияние неосновных носителей тока в твердом растворе с $x = 0.6$ начинает становиться заметным. В легированном образце 5 того же состава этот эффект выражен сильнее, но зато в более широком интервале примесной проводимости термоэдс его существенно ниже и возрастает с температурой лишь до 185 мкВ·К⁻¹. Низкая электропроводность за счет большей концентрации дополнительного компонента и большей доли в концентрации тяжелых носителей с меньшей подвижностью — еще один неблагоприятный фактор для термоэлектрической эффективности этого материала. Только меньшая теплопроводность и ее относительно слабый рост при повышенных температурах за счет большей ширины запрещенной зоны служат наглядной качественной мотивацией для выбора данного сплава в качестве возможного материала для n -ветви термоэлемента. Однако количественная оценка суммарного влияния всех параметров, определяющих Z , показывает другой результат. В таблице дано сопоставление параметров, определяющих термоэлектрическую эффективность, для твердых растворов с $x = 0.3$ (образец 1) и 0.6 (4 и 5) при разных температурах.

Теплопроводность, фактор мощности и добротность образцов 1, 4 и 5 твердых растворов $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$

Температура, К	$\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ (1)			$\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ (4)			$\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ (5)		
	κ^*	$\alpha^2\sigma$	ZT	κ	$\alpha^2\sigma$	ZT	κ	$\alpha^2\sigma$	ZT
300	19.0	58.6	0.93	14.8	38.3	0.79	16.8	35.3	0.62
323	18.7	58.4	1.0	14.3	37.6	0.85	16.3	36.2	0.72
410	18.9	52.0	1.18	13.7	32.1	0.94	15.7	35.5	0.92
450	19.7	47	1.14	14.4	28.8	0.90	16.3	33.2	0.92
550	24.9	33	0.73	18.3	19	0.56	20.1	25	0.7

Примечание. * Теплопроводность дана в мВт·см⁻¹·К⁻¹, фактор мощности в мкВт·К⁻²·см⁻¹.

Видно, что при всех температурах в диапазоне 300–550 К твердый раствор $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ имеет наибольшую эффективность, только при $T > 550$ К он начинает уступать по величине ZT сплаву $x = 0.6$ с достаточно высокой концентрацией электронов. Твердый раствор $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.55}\text{Se}_{0.45}$ преимуществ не имеет. Таким образом, оптимальный состав твердого раствора $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ для n -ветви охлаждающих устройств является лучшим и для применений при высоких температурах с той лишь разницей, что он должен иметь более высокую плотность электронов, по холловским измерениям порядка $4.8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, при этом термоэдс $\alpha \approx -165 \text{ мкВ} \cdot \text{К}^{-1}$ при 300 К.

Образцы для исследований были приготовлены в ИПФ „Криотерм“, Санкт-Петербург.

Список литературы

- [1] П.П. Константинов, Л.В. Прокофьева, М.И. Федоров, Д.А. Пшенай-Северин, Ю.И. Равич, В.В. Компаниец, В.А. Чистяков. ФТП, **39**, 1059 (2005).
- [2] H. Köhler. Phys. Status Solidi B, **73**, 95 (1976).
- [3] Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов. *Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3* (М., Наука, 1972).
- [4] G.E. Shoemaker, J.A. Rayne, jr., R.W. Ure. Phys. Rev., **185**, 1046 (1969).
- [5] H. Köhler, W. Haigis, A. Middendorff. Phys. Status Solidi B, **78**, 637 (1976).

Редактор Л.В.Беляков

Optimum composition of $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ solid solution for n -type leg of thermoelectric generator

L.V. Prokofieva, D.A. Pshenay-Severin,
P.P. Konstantinov, A.A. Shabaldin

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

Abstract By means of expansion of concentration and temperature ranges in experimental investigation and in corresponding calculations of transport coefficients in two-band model of electron spectrum, reliability has been raised in determining the model parameters for $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ solid solutions. The results obtained were a motivation to study the thermoelectric figure of merit of solid solutions mentioned above with $x = 0.3, 0.45, 0.6$ and variable electron density in the range of $(1-50) \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ at temperatures 300–550 K. The comparison of the results has shown that $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ solid solution, with the absolute thermopower value at 300 K, equal to $\sim 165 \mu\text{VK}^{-1}$, has the largest figure of merit; a dimensionless efficiency at 410 K makes up 1.2. Noticeable decrease in thermal conductivity in solid solutions with $x = 0.6$ at elevated temperatures due to larger energy gap, could improve the thermoelectric figure of merit. But this effect turns out to be too small to compensate the decrease in electrical conductivity associated with both the greater fraction of heavy electrons in current carrier density and larger contents of Se.