

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ Bi_2Te_3 С СОДЕРЖАНИЕМ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

АБДУЛЛАЕВ Н.М., АГАЕВ М.И., МАМЕДОВ Н.Р.

Институт Физики НАН Азербайджана

Рассмотрена возможность стабилизации общей термоэдс от температуры и времени твердых растворов на основе Bi_2Te_3 легированных $<Tb>$ со стандартной зонной структурой с одним сортом носителей заряда и обладающим сложным строением валентной зоны. Показано, что для $Bi_2Te-Sb_2Te_3-Tb$ с энергетическим спектром носителей заряда соответствующим двухзонной модели возможна стабилизация общей термоэдс α , где ширина запрещенной зоны ΔE больше величины энергетического зазора ΔE между подзонами.

Полупроводниковые термоэлектрические материалы широко применяются в генераторах для прямого преобразования тепловой энергии в электрическую, в холодильниках, термостатах, агрегатах для кондиционирования воздуха и других устройствах. Среди этих материалов твердые растворы на основе теллурида висмута Bi_2Te_3 обладают лучшими термоэлектрическими свойствами.

Наряду с получением высокой термоэлектрической эффективности материала необходимо учесть массовость производства, добиться большой производительности и удешевления технологии, а также снижения стоимости материала.

Введение редкоземельных элементов в состав сплава твердого раствора $(Bi_2Te_3)_{0,96}-(Bi_2Se_3)_{0,04}$ позволяет при $T=300K$ изменять величину термоэдс в зависимости от содержания и вида РЗЭ.

Для определения зависимости термоэдс от температуры в интервале 200-400K нами были исследованы ряд сплавов р-типа с содержанием теллуридов, а также атомарных редкоземельных элементов в составе. Проведенные исследования показали, что $\alpha = (210 \pm 7\%) \cdot 10^{-6} B/K$ в интервале 200-400K лучше всего удовлетворяют сплавы с содержанием тербия в составе до 0,75ат%. Данный сплав имеет при комнатной температуре следующие значения термоэлектрических параметров термоэдс $\alpha = 235 \cdot 10^{-6} B/K$, электропроводность $\sigma = 470 \cdot 10^2 Ом/см^{-1}$, теплопроводность $\chi = 16,2 \cdot 10^{-1} Вт/м$ и р-тип проводимости.

Зависимость термоэдс α от температуры и концентрации Tb , для образцов данного сплава представлена на рис. 1 и в таблице 1. На рис. 1 представлены результаты исследования термоэдс α в интервале температур 200-400K на образцах состава $0,9Bi_2Te_3-0,1Bi_2Se_3$ с содержанием Tb 0,1010, 0,1514, 0,2017 вес% (соответственно для кривых 1,2,3).

Величина термоэдс в интервале 200-400K, как видно из графика, имеет пологий максимум в районе 300-350K изменяясь от значений $\alpha = 205 \cdot 10^{-6} B/K$ при 200K до $\alpha_{max} = 236 \cdot 10^{-6} B/K$. Такое поведение термоэдс объясняется увеличением ширины запрещенной зоны ΔE на сплаве $(Bi_2Te_3)_{0,96}-(Bi_2Se_3)_{0,04}+Tb_{0,15}$ по отношению к величине ее, для матричного состава.

В этом случае общая термоэдс

$$\alpha = \frac{\sigma_p \alpha_p + \alpha_n \sigma_n}{\sigma_p + \sigma_n}$$

где α_p, α_n - термоэдс дырок и электронов в соответствующей зоне, σ_p, σ_n - их электропроводности.

Характер изменения $\alpha(T)$ при температурах $T \leq 200\text{ K}$ показывает, что состояние электронного газа вырожденное и соответствует полной ионизации примесных центров уже при температуре жидкого азота. Увеличение температуры $T > 200\text{ K}$ приводит к появлению носителей противоположного знака и уменьшению роста термоэдс, а затем и ее падению.

Таблица 1

Зависимость величины α от температуры и содержания тербия в сплаве 0,9 $\text{Bi}_2\text{Te}_3-0,1\text{Bi}_2\text{Se}_3$

T, K	Содержание Tb в сплаве, вес%		
	0,1010	0,1514	0,2017
	$\alpha \cdot 10^{-6} \text{ B / K}$		
180	150	180	160
200	165	205	180
220	175	210	187
240	180	220	200
260	190	225	208
280	192	230	215
300	200	232	220
380	206	230	223
340	210	228	226
360	213	224	228
380	215	222	232
400	220	210	230
420	223	200	221

Аналогичный ход зависимости термоэдс α с изменением температуры получен и для сплава n -типа. Для получения материала n -типа на основе состава $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,96}-(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{0,04}+\text{Tb}_{0,15}$ нами было проведено легирование его хлористым кадмием, что позволяет менять термоэлектрические параметры в широком диапазоне.

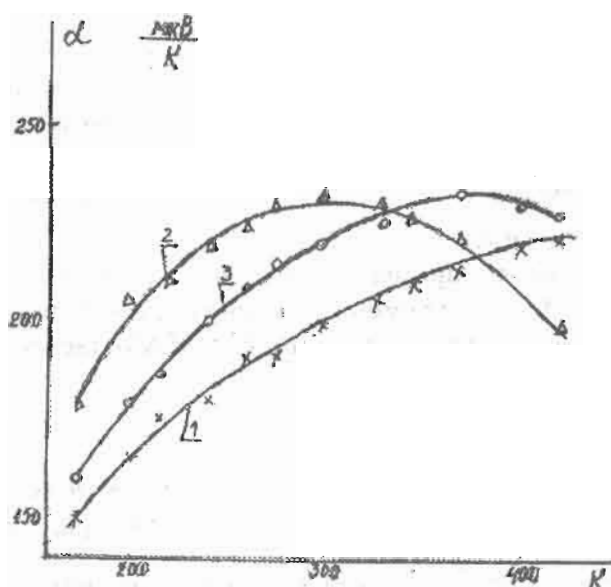


Рис. 1. Температурные зависимости термоэдс легированных Тербием.
1 — 0,1010 вес.%; 2 — 0,1514 вес.%; 3 — 0,2017 вес.%; образцов $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,9}-(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{0,1}$

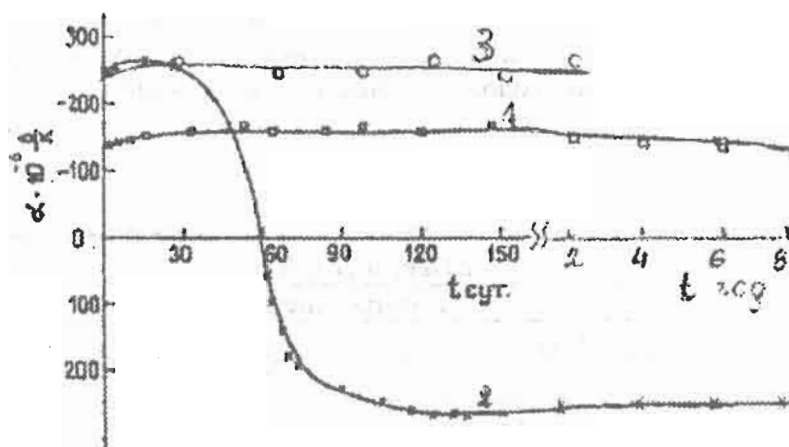


Рис. 2. Зависимость термоэдс от времени хранения при $T=300\text{K}$ кристаллов теллурида висмута, легированных медью и компенсированных индием, тербием 1 - $\text{Bi}_2\text{Te}_3 < \text{Cu} - 0,05 \text{ вес}\%$; 2 - $\text{Bi}_2\text{Te}_3 < \text{Cu} - 0,05 \text{ вес}\% > \text{Jn} - 0,1 \text{ вес}\%$; 3 - $\text{Bi}_2\text{Te}_3 < \text{Tb} - 0,05 \text{ вес}\%$

Исследования показали, что примеси в виде CdCl_2 в составе матричного состава замещают атомы теллура в решетке, оказывают донорное действие и введение CdCl_2 до 3 ат% наибольшее отвечает условиям получения сплава n -типа.

Изменение термоэдс α в области 200-400K происходит в интервале $(210-240) \cdot 10^{-6} \text{ В/К}$, с $\alpha_{\text{max}} = 2400 \cdot 10^{-6} \text{ В/К}$ при $T \approx 300\text{K}$ и значениями электропроводности и теплопроводности $450 \cdot 10^{-2} \text{ См/м}$ и $16 \cdot 10^{-1} \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$ соответственно. Характер изменения $\alpha(T)$ также указывает на идентичность механизма переноса заряда, что и для сплава p -типа.

Проведенные исследования зависимости термоэдс от температуры показали, что условию стабилизации $\alpha = (210 \pm 7\%) \cdot 10^{-6} \text{ В/К}$ в интервале температур 200-400K соответствуют сплавы $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,96}(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{0,04} + \text{Tb}_{0,15} + 0,03\% \text{CdCl}_2$ n -типа. Характер изменения $\alpha(T)$ показывает на увеличение ширины запрещенной зоны ΔE на указанных сплавах по отношению к исходному матричному составу твердого раствора.

В твердых растворах $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3\text{-Tb}$ происходит стабилизация положения уровня Ферми в температурном интервале 200-400K, что приводит к неизменности величины эффективной массы плотности состояний m^*/m_0 рассчитанной по общей термоэдс α и концентрации носителей заряда [1].

На рис.2 приводится пример сравнения термоэдс теллурида висмута легированного Cu; Zn; Tb: от времени хранения. Для образца легированного Tb зависимость термоэдс от времени старения при $T=300^\circ\text{K}$ остается постоянной.

Заключение

Разработаны термоэлектрические материалы p - и n -типа на основе сплава $\text{Bi}_2\text{Te}_3|_{0,9}\text{Bi}_2\text{Se}_3|_{0,1}$ с добавлением до 5 мол% Tb или Tb_2Te_3 с величиной $|\alpha| \geq 300 \cdot 10^{-6} \text{ В/К}$ при $T=300^\circ\text{K}$ с улучшенным параметром $Z = (2,7 - 2,8) \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$, что объясняется увеличением величины энергии термической активизации при введении Tb в указанный сплав.

На сплавах твердых растворов $Bi_2Te_3-Sb_2Te_3$ в введении Tb_2Te_3 в качестве третьей компоненты эффективная масса плотности состояний m^*/m_0 , не изменяется, что связано с приближением уровня Ферми к краю подзоны «легких» дырок и соответствующей стабилизации его положения.

Обнаружена стабильность параметров термоэдс и незначительное изменение α в сплавах $SbBiTeSe$, легированных Tb_2Te_3 , что объясняется компенсацией изменения концентрации носителей заряда изменением эффективной массы плотности состояний в соответствующей зоне.

- [1] Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов. «Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 », Москва, 1972г.

NADİR TORPAQ ELEMENTLƏRİ İLƏ AŞKARLANMIŞ Bi_2Te_3 BƏRK MƏHLULLARINDA TERMoeLEKTRİK XASSƏLƏRİNİN TEMPERATUR ASILLIĞI

ABDULLAYEV N.M., AĞAYEV M.Y., MƏMMƏDOV N.R.

Məqalədə mürəkkəb quruluşlu keçirici və valent zonaya malik olan və bir növ yükdaşıyıcı, standart zolağı Tb -lə aşkar olunmuş Bi_2Te_3 maddələri üçün temperaturdan və saxlama müddətindən asılı olaraq ümumi T.E.H q-nin stabilizasiyası halı araşdırılmışdır. Göstərilmişdir ki, ΔE qadağan olunmuş zolağın eni ΔE - energetik məsafənin qiymətindən böyük olduqda $Bi_2Te_3-Sb_2Te_3-Tb$ yükdaşıyıcıların energetik spektri iki zolağı modula uyğun gələn maddələr üçün T.E.H q-nin stabilizasiyası mümkündür.

CONDITIONS FOR THE TEMPERATURE STABILIZATION OF THE THERMOELECTROMOTIVE FORCE IN SEMICONDUCTIVE MATERIALS IN THE BASIS Bi_2Te_3 CONTENTS RARE LAND ELEMENTS

ABDULLAYEV N.M., AĞAYEV M.Y., MAMEDOV N.R.

The possibility of the stabilization of the common thermoelectromotive force versus the temperature and time is observed for materials $Bi_2Te_3<Tb>$ standard band structure of one type charge carriers and for those, having the complex construction of the valence band.

It is shown, that the stabilization of the common thermoelectromotive force α is possible for $Bi_2Te_3-Sb_2Te_3-Tb$ the energy spectrum of the charge carriers corresponding to the two-band model, their width of the forbidden band ΔE is more then the value of the energy gap ΔE between subbands.