

Materiały do chłodzenia termoelektrycznego

1. WSTĘP

Praktyczne zastosowanie efektu Peltiera datuje się od wczesnych lat pięćdziesiątych, tj. od czasu, gdy na podstawie badań [1] stwierdzono, że najbardziej obiecującymi materiałami do zastosowań termoelektrycznych będą stopy II_B-V_A , IV_A-VI_A i V_A-VI_A .

We wczesnej pracy Goldsmida i Douglasa [2] ustalono szczególną przydatność telurku bizmutu Bi_2Te_3 , który jest do dzisiaj jednym z głównych składników najlepszych materiałów termoelektrycznych używanych w temperaturach pokojowych. Równie doniosłe znaczenie miała praca Joffego [3] w której sugerowano, że tworzenie roztworów stałych może w zasadniczy sposób poprawić efektywność materiałów przez obniżenie przewodnictwa cieplnego sieci, bez wpływu na siłę termoelektryczną i przewodnictwo elektryczne. (Tworzenie roztworów wprowadza w sieć zaburzenia, które silnie wzmagają rozpraszanie fononów a znacznie słabiej rozpraszają nośniki ładunku). Sugestia ta doprowadziła do badań stopów związków półprzewodnikowych, w szczególności z układu $(BiSb)_2(TeSe)_3$.

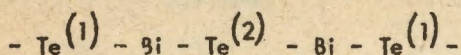
W niniejszej pracy dokonano przeglądu badań własności Bi_2Te_3 i jego stopów, pominięto materiały stosowane wcześniej [1,4] o znacznie gorszych parametrach. Przytoczone wyniki dotyczą materiałów otrzymanych metodami krystalizacyjnymi. Przedstawiono również wpływ warunków krystalizacji na własności termoelektryczne stopów na bazie Bi_2Te_3 .

2. PRZEGLĄD WŁASNOŚCI Bi_2Te_3 i jego stopów

Tellurek bizmutu Bi_2Te_3

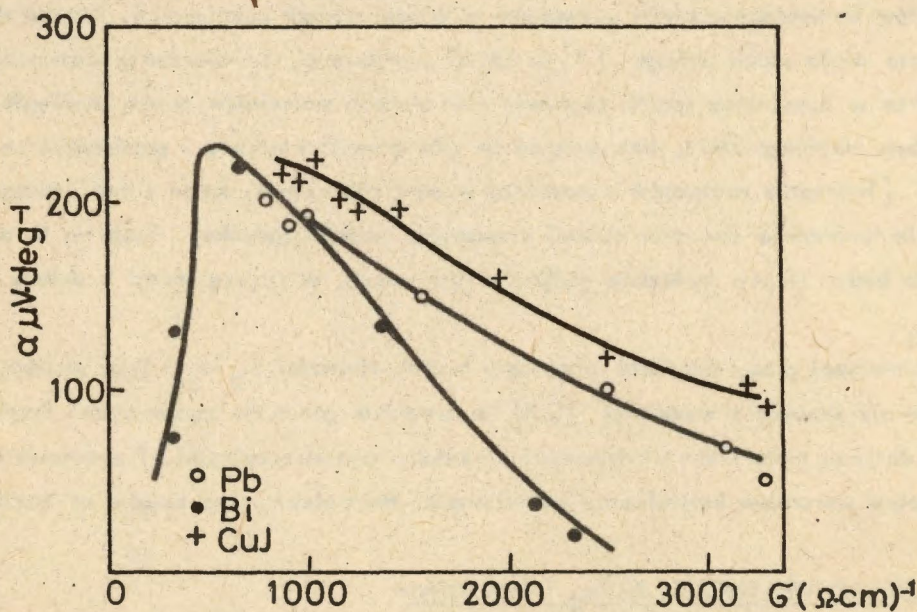
Tellurek bizmutu ma strukturę romboedryczną $D_{3d}^5(R\bar{3}m)$, którą przedstawić można w postaci naprzemiennych warstw telluru i bizmutu (prostopadłych do osi potrójnej c)

wg następującej sekwencji:



W przeciwieństwie do silnych wiązań $\text{Bi} - \text{Te}^{(1)}$ i $\text{Bi} - \text{Te}^{(2)}$ o charakterze kowalencyjno-jonowym wiązania $\text{Te}^{(1)} - \text{Te}^{(1)}$ (między przylegającymi atomami telluru) są słabe, typu Van der Waalsa [5], ∞ jest przyczyną dużej łupliwości w płaszczyznach (0001) kryształów Bi_2Te_3 . Tellurek bizmutu krystalizuje z cieczy o składzie stechiometrycznym z pewnym nadmiarem bizmutu. W tym quazistechiometrycznym związku o składzie: $\text{Bi} - 40,065 \pm 0,015\% \text{ at}$, $\text{Te} - 59,935 \pm 0,015\% \text{ at}$ [6] "nadmiarowy" bizmut zajmuje miejsca telluru tworząc defekty antystrukturalne [7], ∞ wywołuje akceptorowy typ przewodnictwa. Optymalną dla materiałów termoelektrycznych koncentrację nośników ok. $10^{19} \div 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ uzyskuje się w Bi_2Te_3 na drodze przesunięcia stechiometrii lub domieszkowania. Pierwiastki grup IV_A i V_A wytwarzają w Bi_2Te_3 swobodne dziury, najlepsze i najbardziej powtarzalne wyniki otrzymano przy dodawaniu nadmiarowego Bi [8] i Pb [9]. Dla "n" - Bi_2Te_3 najlepsze wyniki uzyskiwano przy domieszkowaniu halogenkami AgI, CuBr, CuI [8].

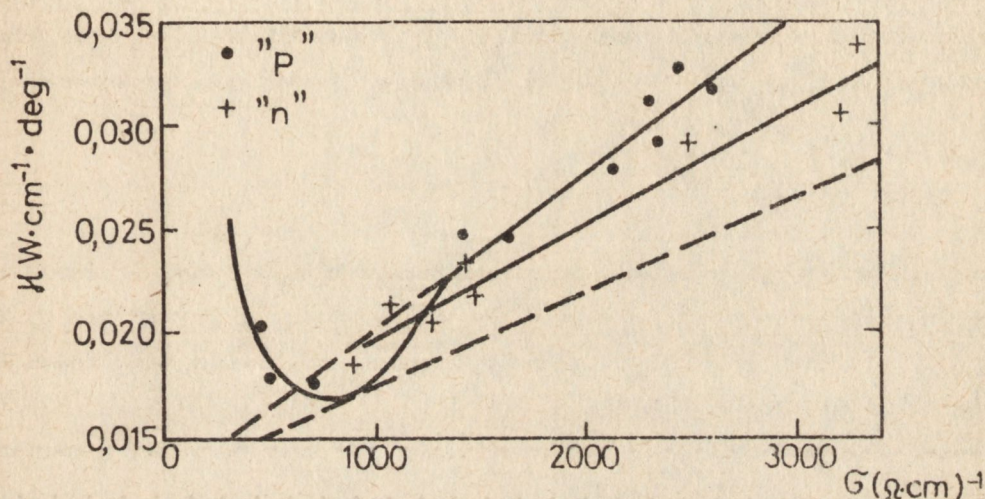
Zmienność siły termoelektrycznej (α) w funkcji przewodnictwa elektrycznego (σ) Bi_2Te_3 domieszkowanego Bi i Pb (p) oraz CuI (n) jest przedstawiona na rys. 1.



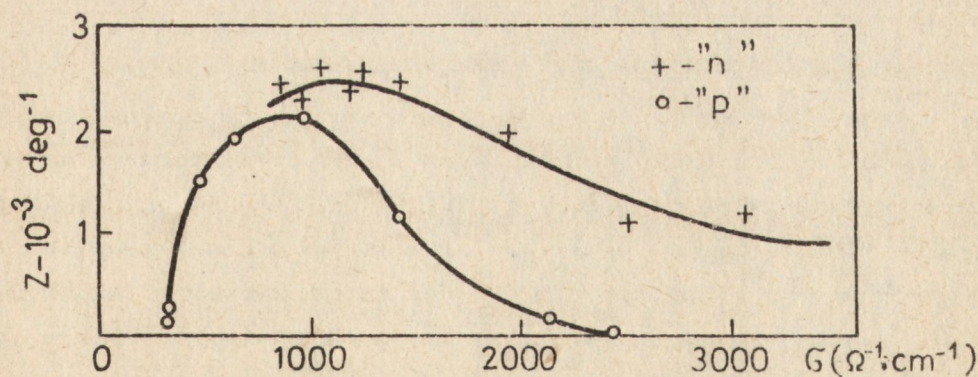
Rys. 1. Zmienność $\alpha = f(\sigma)$ Bi_2Te_3 domieszkowanego Bi, Pb, CuI [8, 9]

Spadek α w zakresie dużego σ wynika z początków degeneracji, gwałtowne obniżenie α dla materiału "p" w obszarze małego σ jest spowodowane występowaniem

przewodnictwa samoistnego. Można zauważyć, że dla danej wartości σ siła TE jest znacznie większa dla materiału "n" niż dla "p", szczególnie w obszarze zdegenerowania. Przyczyną tego jest większa ruchliwość elektronów niż dziur. Rysunek 2 przedstawia zmienność $\kappa = F(\sigma)$, Gwałtowny wzrost κ dla małych wartości σ jest spowodowany występowaniem efektu ambipolarnego (dyfuzji par elektron-dziura). Przez ekstrapolację wykresu do $\sigma = 0$ można określić wartość przewodnictwa cieplnego sieci $\kappa_2 = 1,4 \times 10^{-2} \text{ W/cm} \cdot \text{deg}^*$. W obszarze niesamoistnym przewodnictwo cieplne materiału "n" jest niższe niż "p" - spowodowane jest to dodatkowym rozpraszaniem fononów na halogenkach [10].



Rys. 2. Zmienność $\kappa = f(\sigma)$ Bi_2Te_3



Rys. 3. Zależność współczynnika efektywności termoelektrycznej Z od przewodnictwa elektrycznego $Z = f(\sigma)$ Bi_2Te_3 [8, 9]

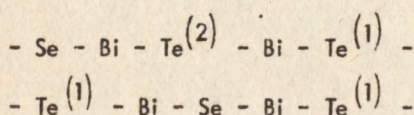
* / $1 \text{ W/cm} \cdot \text{deg} = 1 \text{ W/cm} \cdot \text{K}$

Krzywe na rysunku 3 przedstawiają zmienność $Z^{\text{W}} = F(\sigma)$ dla "n" (CuJ) i "p" (Bi) Bi_2Te_3 . Dla materiału "n" występuje rozległe maksimum $Z \sim 2,5 \times 10^{-3} \text{ deg}^{-1}$ a dla "p" ostre maksimum $Z \sim 2,15 \times 10^{-3} \text{ deg}^{-1}$.

Stopy $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3$

Związki te są całkowicie rozpuszczalne w całym zakresie składów [21]. Niedomieszkowane stopy bogate w Bi_2Te_3 są typu "p", ale przewodność zmienia się na "n" przy ok. 33% mol Bi_2Se_3 .

Ze wzrostem zawartości Bi_2Se_3 "nadmiarowy" bizmut stopniowo przechodzi z miejsc antystrukturalnych w położenia międzywęzłowe [11]. W związkach $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3$ atomy selenu mogą zajmować zarówno miejsca $\text{Te}^{(1)}$ jak i $\text{Te}^{(2)}$ tworząc przy tym sekwencje:



Drabble i Goodman [5] sugerowali, że podczas dodawania Bi_2Se_3 atomy Se stopniowo zastępują najpierw atomy $\text{Te}^{(2)}$, ponieważ są one słabiej związane z Bi (większa długość wiązania) niż atomy $\text{Te}^{(1)}$. Słuszność takiego założenia potwierdzają wyniki badań parametrów sieci tych stopów [12, 13].

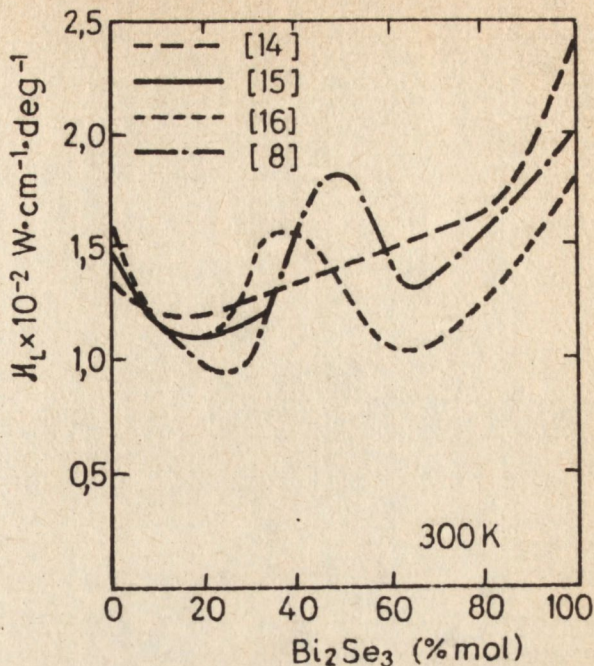
Zmienność κ_L z zawartością Bi_2Se_3 jest przedstawiona na rysunku 4, gdzie przytoczono wyniki [8, 14, 15, 16]. Otrzymane wartości nie są ze sobą zbyt zgodne, jednak wszystkie wykazują minimum dla ok. 20-30% mol Bi_2Se_3 , wynoszące ok. $10^{-2} \text{ W/cm} \cdot \text{deg}$. Wczesne badania wykazały, że materiały typu "p" w pożądanym zakresie składów (20-30% mol Bi_2Se_3) są zbyt zdegenerowane by dawać w efekcie poprawę efektywności w stosunku do Bi_2Te_3 . W konsekwencji szczegółowe badania były ograniczone do materiałów typu "n". Stopy te można łatwo domieszkować na typ "n" przez dodatek domieszek donorowych, takich jak Cu, Ag, chlorowce i halogenki. Miedź i srebro zajmują położenia międzywęzłowe a chlorowce podstawiają się za atomy telluru w sieci [17]. Najlepsze efekty podobnie jak dla Bi_2Te_3 uzyskuje się przy domieszkowaniu halogenkami, szczególnie o niskiej energii aktywacji. Początkowo w Bi_2Te_3 i jego stopach stosowano w szerokim zakresie halogenki Cu i Ag, jednakże wiadomo obecnie, że nie są one odpowiednie ze względu

* / współczynnik efektywności termoelektrycznej $Z = \frac{\alpha^2 \sigma}{\kappa} \text{ deg}^{-1}$

α - siła termoelektryczna

σ - przewodnictwo termoelektryczne

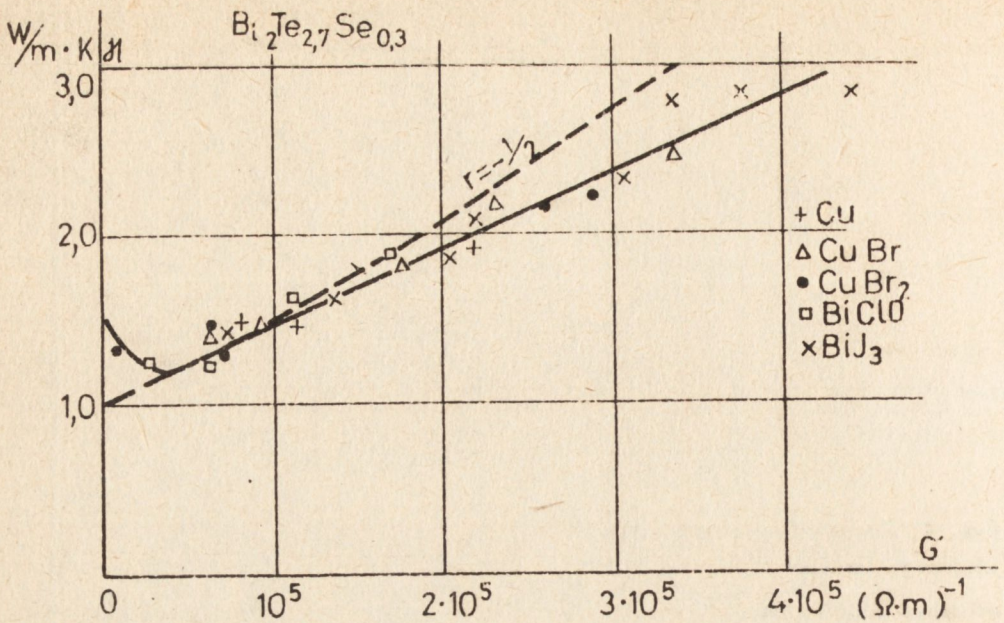
κ - przewodnictwo cieplne



Rys. 4. Zmienność przewodnictwa cieplnego sieci stopu $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ od zawartości Bi_2Se_3 [8, 14, 15, 16]

na dużą dyfuzję jonów Cu i Ag. Miedź i srebro, zajmując położenia międzywęzłowe, mogą dyfundować z aktywnych miejsc wewnątrz cząsteczki w neutralne, pomiędzy przylegające warstwy atomów $\text{Te}^{(1)} - \text{Te}^{(1)}$ (gdzie odległości międzyatomowe są największe a siły wiążące najslabsze) i dalej dyfundować ku powierzchni wlewka. Ubytek jonów metalu z roztworu stałego powoduje zmniejszenie koncentracji donorów n w konsekwencji wzrost oporności tych stopów. Wpływ różnych domieszek na własności stopów $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3$ badano w pracach [18, 19].

Na rysunku 5 jest przedstawiona zmiana przewodnictwa cieplnego w funkcji przewodnictwa elektrycznego stopu zawierającego 10% mol Bi_2Se_3 domieszkowanego Cu, CuBr, CuBr₂, BiCl₃ i BiJ₃ [18]. Można dostrzec dużą zgodność wyników (szczególnie w obszarze małego σ) z teoretyczną prostą wykreśloną dla przypadku rozpraszania nośników ładunku na drganiach cieplnych (rozpraszania akustycznego $r = -1/2$) oraz brak różnic we wpływie poszczególnych domieszek. W pracy [19] badając stopy $\text{Bi}_2\text{Te}_{2-x}\text{Se}_x$ ($0 \leq x \leq 1$) stwierdzono, że efektywność domieszki, tj. liczba ładunków na molekułę wzrasta z zawartością Se. Mimo, że κ_L osiąga najmniejszą wartość w stopach zawierających ok. 20% mol Bi_2Se_3 , to najwyższe wartości współczynnika efektywności termoelektrycznej Z osiąga się w materiałach zawierających 4÷10% mol Bi_2Se_3 (patrz tab. 1), ponieważ ze wzrostem zawartości selenku bizmutu maleje ruchliwość nośników. Powyżej 10% mol Bi_2Se_3 spadek ruchliwości jest tak duży, że redukcja κ_L nie przynosi już efektu podwyższenia Z .



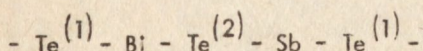
Rys. 5. Zmienność $\alpha = f(\sigma)$ stopu $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ domieszkowanego Cu, CuBr, CuBr₂, BiClO [18]

Tabela 1

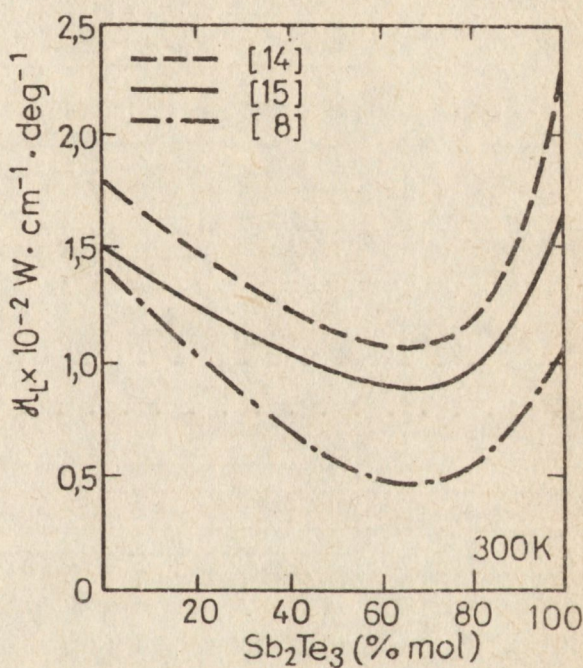
Typ przewodniczości materiałów term.	Skład materiału	α $\mu\text{V}/\text{deg}$	σ $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	$\alpha \times 10^{-2}$ $\text{W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{deg}^{-1}$	$Z \times 10^{-3}$ deg^{-1}
"p"	$\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ + 4% wag. Te + 0,05% wag. Ge [33]	178	1680	1,48	3,58
	$\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ + 4% wag. Te + 1% wag. Se [39]	208	1160	1,42	3,50
	$\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ + 1,75% wag. Se [26]	210	1020	1,27	3,54
	$\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ + 4% wag. Te + 1% wag. Se [35]	226	1045	1,52	3,51
"N"	$\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ + 0,035 wag. CuBr [35]	227	807	1,34	3,10
	$\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ + Br [34]	200	1245	1,68	2,96
	$\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ + 0,04 wag. CuBr [36]	220	920	1,58	2,80
	$\text{Bi}_2\text{Te}_{2,88}\text{Se}_{0,12}$ + HgCl ₂ [37]	215			3,05

Stopy $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3$

Tellurki bizmutu i antymonu tworzą roztwór stały ciągły [20]. Wszystkie stopy $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3$ bez domieszek są typu "p", a koncentracja dziur w tych stopach wzrasta wraz z zawartością Sb_2Te_3 . W związkach tych atomy antymonu zajmują miejsca bizmutu:



Ze wzrostem zawartości Sb_2Te_3 "nadmiarowy" bizmut jest zamieniany przez antymon, co nie zmienia akceptorowego charakteru przewodnictwa tych związków. Przewodnictwo cieplne sieci stopów $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3$ badano wielokrotnie [8, 14, 15, 20, 22].

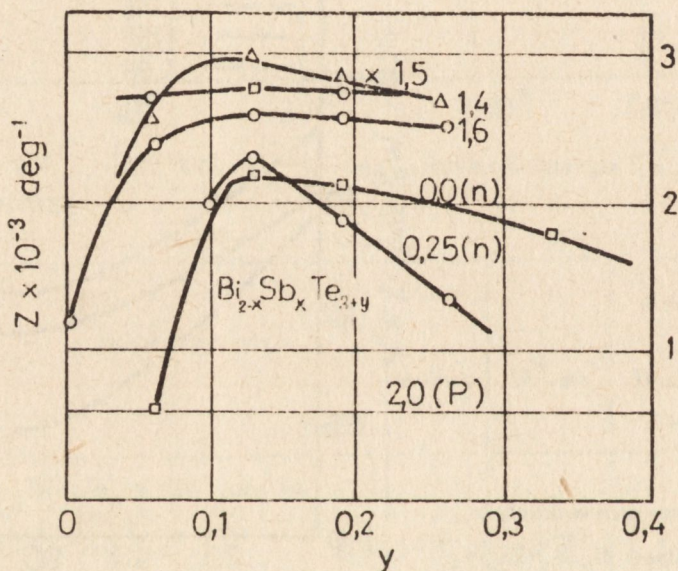


Rys. 6. Zmienność przewodnictwa cieplnego sieci stopu $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3$ od zawartości Sb_2Te_3 [8, 14, 15]

Zmienność κ_L w funkcji składu jest przedstawiona na rysunku 6, gdzie przytoczono dane [8, 14, 15]. Pokazują one, że κ_L osiąga minimum dla stopów o zawartości ok. 70% mol Sb_2Te_3 , chociaż występują różnice w wartościach absolutnych dla wszystkich składów. Różnice te są spowodowane niewątpliwie wyborem szczególnej liczby Lorentza (stosowanej przy obliczaniu κ_L), wynoszącej dla prostego przypadku rozpraszania sieciowego i stanu niezdegenerowanego $2 \left(\frac{k}{e}\right)^2$, a dla zdegenerowanego $\frac{\pi}{3} \cdot 2 \left(\frac{k}{e}\right)^2$. Ważnym mechanizmem odpowiedzialnym za spadek κ_L w silnie domieszkowanych stopach jest, jak podkreślono w pracy [23], rozpraszanie fononów przez nośniki ładunku. Stopy stosowane w pracy [8] były silnie domieszkowane nadmiarowym bizmutem dla zapewnienia

pełnej degeneracji i dlatego należy sądzić, że podawana w tej publikacji wartość

$\alpha_L = 5 \times 10^{-3}$ W/cm-deg (najniższa cytowana w literaturze), jest wynikiem między innymi dodatkowego rozpraszania fonon - nośnik ładunku. Stopy $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3$, z powodu swoich silnych własności akceptorowych, nie dają dobrych materiałów o typie przewodnictwa "n". Najwyższa podawana w literaturze wartość współczynnika Z dla takich stopów wynosi ok. $2,65 \times 10^{-3}$ 1/deg (dla składu $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + 12,5\%$ mol Sb_2Te_3 domieszkowanego CuBr) [24]. Z tej przyczyny prace nad optymalizacją stopów $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3$ dotyczyły głównie materiałów typu "p", szczególnie tych z sąsiedztwa składu ok. 70% mol Sb_2Te_3 mających, jak już wspomniano, najniższą wartość α_L 9×10^{-3} W/cm-deg. Niedomieszkowane stopy bogate w Sb_2Te_3 są zbyt zdegenerowane (za małe α i duże σ) by dawać wysokie wartości Z i dlatego niezbędne jest ich domieszkowanie w celu zredukowania koncentracji akceptorów. Najlepsze efekty osiąga się w przypadku domieszkowania tellurem i selenem.

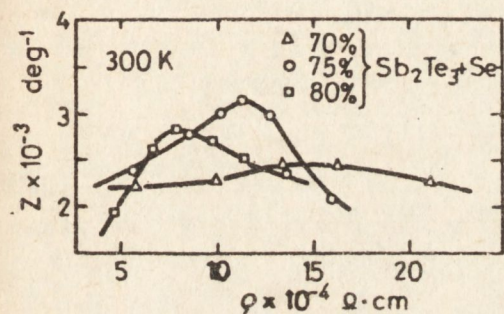


Rys. 7. Zależność współczynnika efektywności termoelektrycznej Z od składu stopów $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3+y}$ [22]

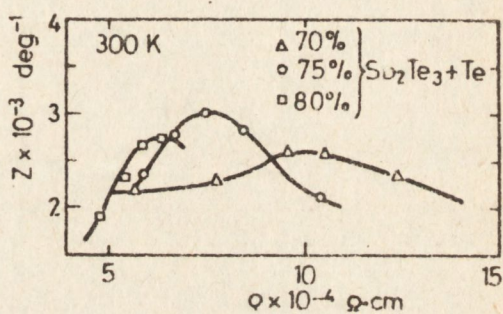
Na rysunku 7 jest przedstawiona zmienność współczynnika Z w funkcji składu stopów z ogólnego wzoru $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3+y}$ [22]. Maksymalną wartość $Z = 3 \times 10^{-3}$ 1/deg otrzymano dla stopu $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_{3,13}$ (tj. składu podstawowego 25% $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + 75\%$ $\text{Sb}_2\text{Te}_3 +$ + ok. 2,7% nadmiarowego telluru). Najwyższe, podawane w literaturze, wartości współczynnika Z dla stopu podstawowego $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ wynoszą $3,4\pm 3,5 \times 10^{-3}$ 1/deg (patrz tabela 1). Tak wysokich wartości nie potwierdzono jednak w innych pracach. Na rysunkach 8 i 9 są przedstawione wyniki ($Z = F(\rho)$) opublikowane przez Yima [25] dla stopów o zawartości 70±80% Sb_2Te_3 domieszkowanych tellurem i selenem. Można zauważyć, że w obu przypadkach najwyższe wartości Z mają stopy o zawartości 75% Sb_2Te_3 .

$Z_{\max} = 3,2 \times 10^{-3}$ 1/deg przy $\rho = 1,1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ dla dodatku Se oraz $3,1 \times 10^{-3}$ 1/deg dla $\rho = 8 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ i dodatku Te. Mimo, że w wyniku dodawania do stopów bogatych w Sb_2Te_3 telluru i selenu osiąga się ten sam efekt podwyższenia oporności elektrycznej, to istnieje jednak zasadnicza różnica między Te i Se jako domieszką.

Posi [26] zaznaczył, że dodatek selenu do stopów $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3$ przejawia się w tworzeniu selenku antymonu, który ma wyższą energię tworzenia niż tellurki bizmutu i antymonu, odpowiednio 25,54 - 15,70 - 11,30 kJ/mol, 6,10 - 3,75 - 2,70 kcal/mol [27]. Założenie takie potwierdzają badania metalograficzne wskazujące na obecność w stopach $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3$ domieszkowanych selenem drugiej fazy bogatej w tellur. W ten sposób pseudopodwójne stopy domieszkowane Se są w rzeczywistości stopami pseudopotrójnymi typu $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ z nadmiarem telluru.



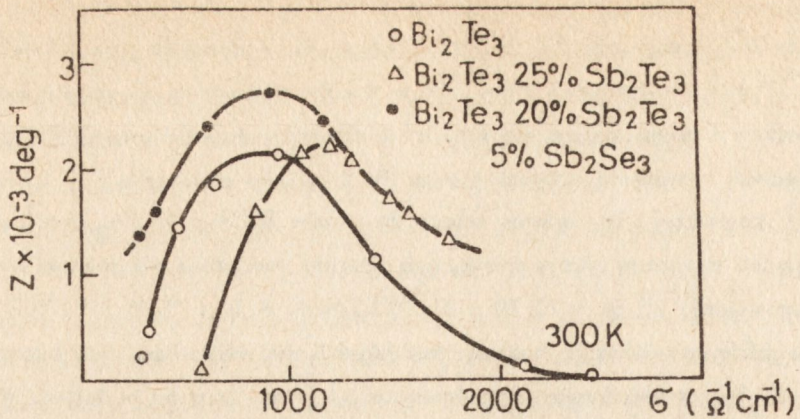
Rys. 8. Zmienność $Z = f(\rho)$ stopów o zawartości 70÷80% Sb_2Te_3 domieszkowanych Se [25]



Rys. 9. Zmienność $Z = f(\rho)$ stopów o zawartości 70÷80% Sb_2Te_3 domieszkowanych Te [25]

Stopy $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$

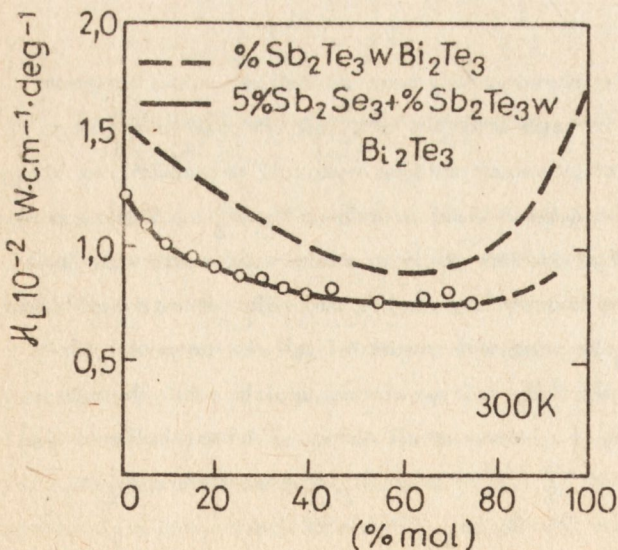
Tellurki bizmutu i antymonu (oba romboedryczne) oraz selenek antymonu (ortorombowy) tworzą roztwór stały w całym zakresie składów, z wyjątkiem obszaru bogatego w Sb_2Se_3 [28]. Niedomieszkowane stopy pseudopotrójne wykazują przewodnictwo akceptorowe. Stopy te są szczególnie interesujące z kilku powodów. Sb_2Se_3 ma szerszą przerwę energetyczną, co powoduje, że jego dodatek poszerza strefę wzbronioną w stopach $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3$. Efekt ten ma istotne znaczenie z punktu widzenia poprawy współczynnika Z . W stopach $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3$ ze wzrostem zawartości tellurku antymonu silnie maleje przerwa energetyczna, co prowadzi do pokrywania się udziału ambipolarnego przewodnictwa cieplnego i degeneracji [8] (w konsekwencji niskie Z mimo obniżenia κ_L). Na rysunku 10 przedstawiono zmienność $Z = F(\sigma)$ "p" - Bi_2Te_3 oraz stopów $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - 25\% \text{Sb}_2\text{Te}_3$ i $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - 20\% \text{Sb}_2\text{Te}_3 - 5\% \text{Sb}_2\text{Se}_3$. Niewielki dodatek Sb_2Se_3 rozszerza strefę wzbronioną, na rysunku jest to widoczne w postaci przesunięcia początków prze-



Rys. 10. Zmienność $Z = f(\sigma)$ Bi_2Te_3 oraz stopów $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + 25\% \text{Sb}_2\text{Te}_3$ i $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + 20\% \text{Sb}_2\text{Te}_3 + 5\% \text{Sb}_2\text{Se}_3$ [8]

wodnictwa samoistnego (niskie Z w kierunku mniejszych wartości σ) zmniejszenie ΔE dla stopu zawierającego 25% Sb_2Te_3 jest widoczne w postaci takiego przesunięcia w stronę przeciwną. Stop potrójny z Sb_2Se_3 osiąga $Z = 2,8 \times 10^{-3} \text{ 1/deg}$, ∞ stanowi znaczną poprawę w stosunku do $Z = 2,2 \cdot 10^{-3}$ dla $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + 25\% \text{Sb}_2\text{Te}_3$. Wpływ Sb_2Se_3 na szerokość przerwy energetycznej potwierdzają dane przytoczone na rysunkach 8 i 9. Ze wzrostem zawartości Sb_2Te_3 współczynnik Z osiąga maksimum przy niższych wartościach σ . Zmienność κ_L niedomieszkowanych stopów $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3$ i $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3 - 5\% \text{ mol } \text{Sb}_2\text{Se}_3$ w funkcji składów jest przedstawiona na rysunku 11.

Można zauważyć, że dla każdego składu x_L stopu pseudopotrójnego jest niższe niż podwójnego i wykazuje szerokie minimum między 55÷75% mol Sb_2Te_3 o wartości około

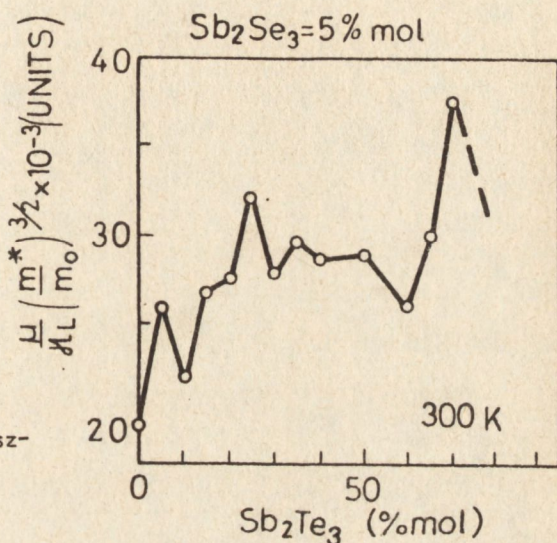


Rys. 11. Zmienność przewodnictwa cieplnego sieci niedomieszkowanych stopów $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3$ i $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3 - 5\% \text{ mol } \text{Sb}_2\text{Se}_3$ [15, 25]

8×10^{-4} W/cm·deg. W teorii transportu wykazano, że efektywność termoelektryczna półprzewodnika niesamoistnego jest związana z gęstością mas efektywnych, ruchliwością i przewodnictwem cieplnym następującym wyrażeniem:

$$Z \sim \frac{\mu_0}{\kappa_L} \left(\frac{m^*}{m_0} \right)^{3/2}$$

Wielkość ta (przedstawiona na rysunku 12) ma dla stopu pseudopotrójnego trzy maksima dla 5 - 25 - 70% mol Sb_2Te_3 .

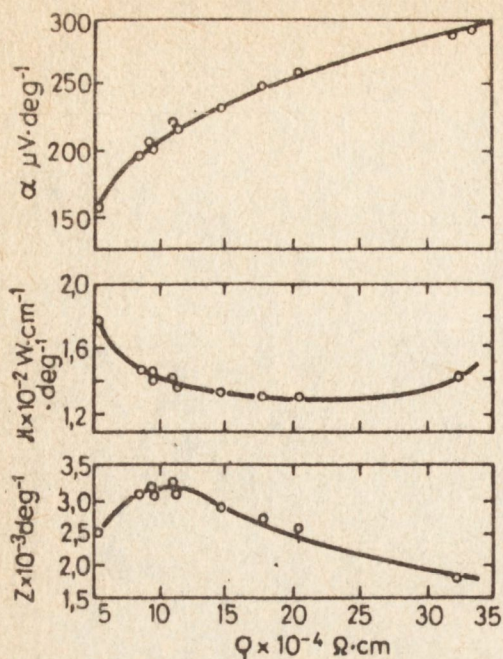


Rys. 12. Zmienność parametru

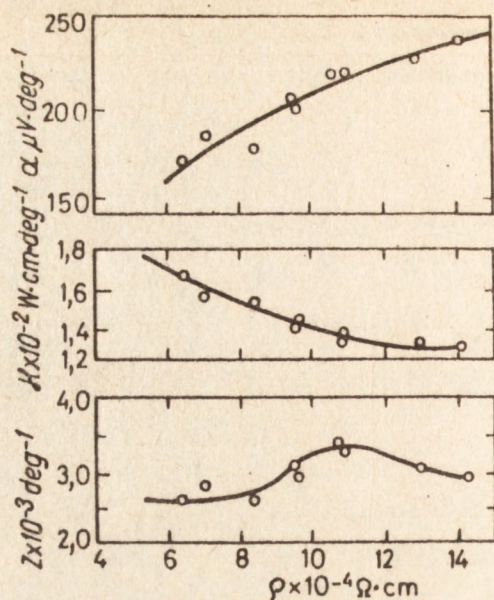
$\frac{\mu}{\kappa_L} \left(\frac{m^*}{m} \right)^{3/2}$ w funkcji składu niedomieszkowanego stopu pseudopotrójnego o stałej zawartości 5% Sb_2Se_3 [25]

W konsekwencji stopy o powyższych składach badano najobszerniej pod kątem otrzymania najlepszych materiałów termoelektrycznych zarówno typu "p" i "n". W układach pseudopotrójnych najlepsze materiały typu "n" dają stopy bogate w Bi_2Te_3 . Stopy o dużej zawartości Sb_2Te_3 nie dają dobrych materiałów "n", ponieważ taki typ przewodnictwa wykazują one dopiero przy wysokich koncentracjach domieszek znacznie przekraczających zakres rozpuszczalności. Własności najlepszego stopu "n" o składzie $(Bi_2Te_3)_{90}(Sb_2Te_3)_5(Sb_2Se_3)_5$ domieszkowanego SbJ_3 [25] są przedstawione na rys. 13. Stop ten dla $\rho \sim 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ osiąga wartość $Z = 3,2 \times 10^{-3}$ 1/deg, a więc najwyższą z przedstawionych danych dla materiałów o donorowym typie przewodnictwa. Najlepsze materiały typu "p" w układzie pseudopotrójnym dają stopy o dużej zawartości Sb_2Te_3 . Stopy te mają jednak zbyt niską dla optymalnego Z oporność właściwą $6 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ i z tego powodu muszą być domieszkowane. Próby domieszkowania halogenkami a konkretnie SbJ_3 [25] nie dały dobrych rezultatów. Najodpowiedniejszą domieszką dla tych materiałów jest, podobnie jak dla stopów pseudopotrójnych, tellur.

Zmienności α , κ i Z w funkcji oporności właściwej najlepszego stopu $(Bi_2Te_3)_{25}(Sb_2Te_3)_{72}(Sb_2Se_3)_3$ kompensowanego tellurem są przedstawione na rysunku 14.



Rys. 13. Zmienność α , κ , $Z = f(\rho)$ stopu $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{90}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_5(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_5$ domieszkowanego SBJ_3 [25]



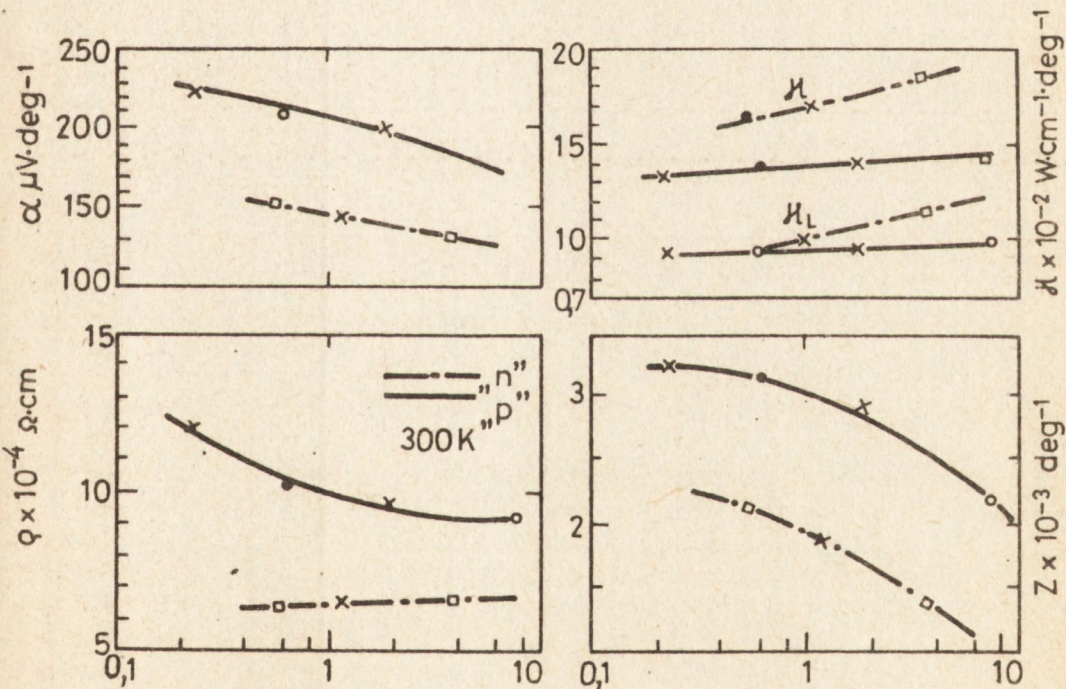
Rys. 14. Zmienność α , κ , $Z = f(\rho)$ stopu $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{25}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{72}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_3$ domieszkowanego Te [25].

Najwyższą wartość $Z = 3,4 \times 10^{-3} \text{ 1/deg}$ osiąga ten stop dla $\rho \sim 1,1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$. Pseudopotrójne stopy "p" domieszkowane tellurem w ilości powyżej 0,2% wag. są materiałami dwufazowymi. Matrycę w tych stopach tworzy podstawowa faza romboedryczna. Druga faza, która ujawnia się w postaci płatków bądź płytek na granicach ziarn i wzdłuż płaszczyzn łupliwości, składa się głównie z telluru (ok. 90%) oraz niewielkich ilości Bi, Sb i Se. Wysokie wartości współczynnika Z stopów pseudopotrójnych wynikają bez wątpienia ze zmniejszenia wartości κ_L z zawartością dodatków. Ilość Sb_2Se_3 musi być jednak w tych stopach ściśle kontrolowana, ponieważ wraz z jej zawartością silnie maleje ruchliwość nośników ładunku i w praktyce nie może przekraczać ok. 5% mol.

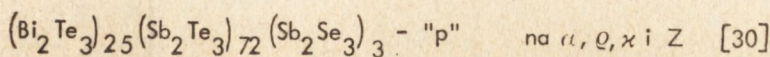
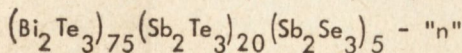
3. WPŁYW WARUNKÓW KRYSZALIZACJI NA WŁASNOŚCI TERMIELEKTRYCZNE

Przytoczone wcześniej dane o termoelektrycznej efektywności Z odnoszą się do materiałów zawierających minimalną liczbę defektów. Wszelkie niejednorodności, których ilość zależy od warunków krystalizacji, silnie wpływają na własności termoelektryczne. Podstawowymi parametrami określającymi warunki krystalizacji z fazy ciekłej są: prędkość krystalizacji (v) oraz gradient temperatury (G) przed frontem krystalizacji.

Wpływ tych parametrów na strukturę i własności termoelektryczne materiałów typu Bi_2Te_3 badano między innymi w pracach [30, 31, 32]. Wszystkie stopy (zarówno "p" bogate w Sb_2Te_3 jak i "n" z dużą zawartością Bi_2Te_3) krystalizowane z odmiennymi prędkościami różnią się wyraźnie swoją strukturą. Tak np. stop "n" otrzymany podczas wolnego wzrostu jest materiałem jednofazowym, podczas gdy szybko krystalizowany ma charakterystyczną strukturę "płytkową". W przekroju poprzecznym orientacja płytek jest bezładna, jednak wykazuje ona bardzo silną tendencję do ułożenia wzdłuż osi wlewk. Struktura płytkowa w tych materiałach jest wynikiem występowania podczas krystalizacji przechłodzenia stężeniowego. W pracy Golcmana [38] stwierdzono, że w stopie $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{Se}_{0,6}$ otrzymanym w warunkach silnego przechłodzenia stężeniowego w poszczególnych płytkach występują znaczne różnice składu sięgające $\pm 10\%$ Bi_2Se_3 . Wpływ zwiększenia gradientu temperatury jest podobny do efektu obniżania prędkości, ponieważ warunkiem nie występowania przechłodzenia stężeniowego jest $v/G \leq \text{const}$. Materiały typu "p" kompensowane Te lub Se są, jak już zaznaczono, stopami dwufazowymi. W stopach tych zmiana prędkości krystalizacji uwiadcza się w sposobie wydzielenia fazy bogatej w tellur. W stopach szybko krystalizowanych wydziela się ona w postaci grubych płytek wzdłuż

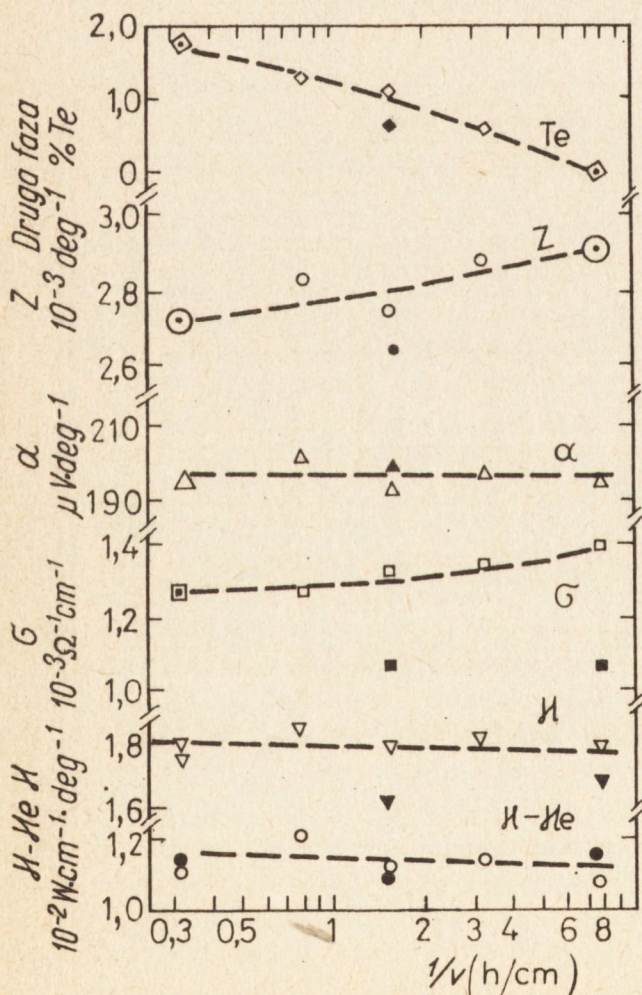


Rys. 15. Wpływ prędkości krystalizacji stopów pseudopotrójnych o składach:



<http://rcin.org.pl>

plaszczyzn łupliwości i granic ziarn. Materiały o tych samych składach krystalizowane z małymi prędkościami mają drugą fazę wydzieloną w postaci cienkich, zanikających wydzielen rozproszonych w całym materiale. Wpływ prędkości krystalizacji na własności typowych stopów pseudopotrójnych: "n" o składzie $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{75}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{20}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_5$ domieszkowanego SbJ_3 oraz "p" $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{25}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{72}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_3$ kompensowanego Te są przedstawione na rysunku 15. W obu materiałach α wzrasta a κ maleje z obniżeniem prędkości krystalizacji. Odmiennie zachowuje się ρ , która w stopie "n" nieznacznie maleje, a w stopie "p" wyraźnie wzrasta. Przyczyny takiego zachowania ρ w stopie "n" należy upatrywać we wzroście jednorodności materiału (pełnej jonizacji domieszki). Interesujące jest w tym przypadku odmiennie od oczekiwanego zachowanie się siły termoelektrycznej (w półprzewodniku niesamoistnym $\alpha \sim \ln \rho$). Zmiany ρ i α w stopie "p" wskazują na zmniejszenie koncentracji nośników ładunku, spowodowane wzrostem zawar-



Rys. 16. Wpływ zmiany prędkości krystalizacji stopu $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_{3.13}$ na $\alpha, \sigma, \kappa, Z$ [3]

tości rozpuszczonego telluru. Dla obu materiałów widoczny jest z obniżeniem prędkości krystalizacji znaczny wzrost współczynnika efektywności termoelektrycznej Z .

Analogiczny wpływ zmian prędkości krystalizacji zaobserwowano w pracy C. H. Champnessa [31], w której badano własności stopu "p" o składzie $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_{3,13}$. Na rysunku 16 są przedstawione otrzymane w tej pracy zmienności α , σ , κ i Z oraz ilości wydzielonej drugiej fazy w funkcji $1/v$. Przytoczone przykłady świadczą o znacznej roli doboru warunków krystalizacji w osiągnięciu materiałów o wysokim współczynnikiem efektywności termoelektrycznej.

4. PODSUMOWANIE

Przejrzano własności termoelektryczne Bi_2Te_3 i jego roztworów stałych z Sb_2Te_3 , Sb_2Se_3 , Bi_2Se_3 .

Najlepsze materiały termoelektryczne są uzyskiwane w układzie pseudopotrójnym $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$. Najwyższe wartości współczynnika Z wynoszą w tym układzie ok. $3,4 \times 10^{-3}$ 1/deg dla stopu "p" i $3,2 \times 10^{-3}$ dla typu "n". Własności stopów pseudopotrójnych są uwarunkowane niską przewodnością cieplną sieci oraz szerokością strefy wzbronionej (poszerzonej przez dodatek Sb_2Se_3).

Warunki krystalizacji w silny sposób wpływają na własności materiałów termoelektrycznych. Niskie prędkości zwiększają ich jednorodność i znacznie podwyższają wartość współczynnika efektywności Z .

Tekst dostarczony 9.05.1983 r.

LITERATURA

1. Joffe A. E.: *Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling*, London, 1957.
2. Goldsmid H. J., Douglas R. W.: *Br. J. Appl. Phys.*, 5, 386, 1954.
3. Joffe A. F., Airapetians S. V., Kolomoetes N. V., Stilbans L. S.: *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 106, 981, 1956.
4. Stilbans L. S.: *Pouprzewodnikowyje termoelektrochłodilniki*, LDNTF, 1957.
5. Drabble J. R., Goodman C. H. L.: *J. Phys. Chem. Sol.*, 5, 142, 1958.
6. Offergelg G., van Cakenberghe J.: *J. Phys. Chem.*, 11, 310, 1959.
7. Miller G. R., Che-Yu-Li: *J. Phys. Chem. Sol.*, 26, 173, 1965.
8. Rosi F. D., Ables B., Jensen R. V.: *J. Phys. Chem. Sol.*, 10, 191, 1959.
9. Rosi F. D., Ramberg G.: *Thermoelectricity* Wiley-New York, 1960.
10. Goldsmid H. J.: *Proc. Phys. Soc.*, 72, 17, 1958.
11. Nakajima S.: *J. Phys. Chem. Sol.*, 24, 479, 1963.
12. Miller G. R., Che-Yu-Li, Spencer C. W.: *J. Appl. Phys.*, 34, 1398, 1963.
13. Wiese J. R., Muldawert L.: *J. Phys. Chem. Sol.*, 15, 13, 1960.
14. Birkholz U.: *Z. Naturforschung*, 13a, 780, 1958.
15. Goldsmid H. J.: *J. Appl. Phys.*, 32, 2198, 1961.
16. La Chance M. H., Gardner E. E.: *Adv. Energy. Conv.*, 1, 133, 1961.
17. Goldsmid H. J.: *Pros. 5th. Intern. Conf. Phys. Semicond.*, Prague, 1960.
18. Beckman O., Bergvall P.: *Archiv for Physik*, 24, 113, 1962.
19. Beckman O., Beravall P.: *Archiv for Physik*, 28, 215, 1964.
20. Smith M. J., Knight R. J., Spencer C. W.: *J. Appl. Phys.*, 33, 2186, 1962.
21. Mc Hugh J. P., Tiller W. A.: *Trans. Met. Soc. A.I.M.E.*, 215, 651, 1959.
22. Champness C., Chiang P., Parekh P.: *Canad. J. Phys.*, 43, 653, 1965.
23. Beers D. S., Cody C. D., Abeles B.: *Proceedings of the Internacional Conference on the Physics and the Physical Society*, London, 1962.
24. Muir W. B., Chiang P. T., Champness C. H.: *Canad. J. Phys.*, 44, 2797, 1966.
25. Yim W. M., Fitzke E. V., Rosi F. D.: *J. Mat. Sci.*, 1, 52, 1966.
26. Rosi F. D., Hockingssn E. F., Lindenblad N. E.: *RCA. Rev.*, 22, 82, 1961.
27. Howlett B. W., Misra S., Beverer M. B.: *Trans. Met. Soc., AIME*, 230, 1367, 1964.
28. Teramoto J., Takayanagi S.: *J. Phys. Chem. Sol.*, 19, 124, 1961.
29. Yim W. M., Rosi F. D.: *Solid. States. Electronics*, 15, 1121, 1972.
30. Yim W. M., Fitzke E. V.: *J. Electroch. Soc.*, 115, 556, 1968.
31. Champness C. H., Chiang P. T., Grabowski K., Muir W. B.: *J. Appl. Phys.*, 39, 4177, 1968.
32. Cosgrove G. J., Mchugh J. P., Tiller W. A.: *J. Appl. Phys.*, 32, 621, 1961.
33. Smirous K., Stourac L.: *Z. Naturforschung*, 14a, 848, 1959.
34. Ruprecht J.: *Z. fur. Angew. Phys.*, 304, 1963.
35. Khambaty M. B., Gupta M. K.: *Indian. J. Pure. Appl. Phys.*, 2, 398, 1964.
36. Champness C. H., Muir W. B., Chiang P. T.: *Canadien. J. Phys.*, 45, 3611.
37. Swiecznikowa T. E., Cziżęwska S. N.: *Nieorgan. Materiały*, 16, 360, 1980.
38. Golcman B. M., Komisarczyk M. G.: *Fizika i Techn. Pałup.*, 2, 873, 1968.
39. Ruprecht J.: *Z. Naturforschung*, 17a, 628, 1962.