

TÍNH CHẤT NHIỆT ĐIỆN Ở NHIỆT ĐỘ THẤP CỦA ĐƠN TINH THỂ $\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{3.0}$ ĐƯỢC NUÔI TỪ DUNG DỊCH DƯ Te

**Ngô Thu Hương⁽¹⁾, G. Nakamoto⁽²⁾,
M. Kurisu⁽²⁾**

⁽¹⁾Khoa Vật lý, Trường ĐHKHTN, ĐHQGHN

⁽²⁾Japan Advanced Institute of Science and Technology

1. MỞ ĐẦU:

Hiện tượng nhiệt điện trong chất rắn được Seebeck phát hiện lần đầu tiên vào năm 1826. Ông đã phát hiện thấy có sự xuất hiện của dòng điện trong một mạch kín của hai kim loại khác nhau A và B khi có sự chênh lệch nhiệt độ giữa các tiếp điểm của chúng. Sau đó, Peltier đã chỉ ra rằng có một nhiệt lượng toả ra tại tiếp điểm của hai kim loại khác nhau khi có một dòng điện chạy qua chúng. Vào cuối thế kỷ trước, việc nghiên cứu tính chất truyền của các vật liệu nhiệt điện đã được quan tâm. Ioffe là nhà khoa học Nga đã phát hiện tính chất rất lý thú của các vật liệu Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 và Bi_2Se_3 và cho thấy chúng là những vật liệu tốt nhất cho ứng dụng nhiệt điện ở nhiệt độ phòng. Hệ số phẩm chất (ZT) của các vật liệu này cỡ đơn vị ở nhiệt độ phòng. Vào những năm 1990, hệ vật liệu Bi_2Te_3 được nghiên cứu một cách rộng rãi. Đã có rất nhiều nghiên cứu nhằm làm tăng đặc tính nhiệt điện cũng như tính cơ học của các vật liệu này [1-3]. Gần đây nhất, vật liệu $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ chứa lượng dư Te hoặc pha tạp thêm TeI 4 có hệ số phẩm chất cao ở 200 K [4]. Mặc dù vậy, trong công trình đó các tác giả không nghiên cứu đến loại vật liệu Bi-Sb-Te loại p, thành phần cụ thể của chúng không được chỉ ra. Do vậy, chúng tôi cố gắng tìm điều kiện tối ưu để chế tạo vật liệu $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ dùng ở nhiệt độ thấp loại n cũng như

loại p từ dung dịch dư Te. Việc khảo sát một cách có hệ thống tính chất truyền của hệ $\text{Bi}_{1,8}\text{Sb}_{0,2}\text{Te}_3$ được thực hiện trong báo cáo này. Chúng tôi xác định các thông số cơ bản để điều khiển các tính chất nhiệt điện ở dưới nhiệt độ phòng, đồng thời chúng tôi cũng khảo sát ảnh hưởng của độ sạch của vật liệu đến các tính chất nhiệt điện của hệ vật liệu này [5].

2. THỰC NGHIỆM:

Đơn tinh thể $\text{Bi}_{1,8}\text{Sb}_{0,2}\text{Te}_{3,0}$ được nuôi từ dung dịch $\text{Bi}_{1,8}\text{Sb}_{0,2}\text{Te}_{3,0+\delta}$ dư Te ($\delta = 0,0 - 0,4$). Các vật liệu ban đầu Bi, Sb, Te với độ sạch 99,99% (4N) và 99,9999% (6N) đã được dùng để chế tạo mẫu. Hỗn hợp của các vật liệu được cho vào trong ống thạch anh hút chân không đến 1×10^{-5} Torr, nung nóng chảy trong lò sau đó được làm lạnh chậm đến nhiệt độ phòng. Các đơn tinh thể của hệ 4N được nuôi bằng phương pháp Bridgman với gradient nhiệt độ là 25 K/cm và tốc độ nuôi là 40 mm/giờ. Các đơn tinh thể của hệ 6N được nuôi bằng phương pháp Gradient Freeze với gradient nhiệt độ là 40 K/cm và tốc độ nuôi là 1,25 mm/giờ.

Các thông số cấu trúc của các mẫu này được xác định qua nhiễu xạ tia X (XRD), ảnh kính hiển vi điện tử và xác định thành phần của các nguyên tố trong mẫu (EPMA). Hệ số Seebeck được đo bằng phương pháp ổn định nhiệt trong dải nhiệt độ từ 4,2 K đến 300 K. Điện trở suất được đo bằng phương pháp bốn mũi dò. Hệ số Hall được đo ở từ trường 0,8 Tesla trong dải nhiệt độ từ 77 K đến 300 K. Độ dẫn nhiệt được đo dọc theo phương của mặt phẳng dễ bóc tách trong khoảng nhiệt độ từ 5 K đến 300 K bằng máy đo PPMS.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN:

Từ kết quả phép đo phổ nhiễu xạ tia X của tất cả các mẫu cho thấy rằng các mẫu là đơn pha, không tìm thấy sự xuất hiện của pha lạ nào ở tất cả các vị trí cuối và vị trí giữa của thỏi đơn tinh thể (vị trí này được tính từ điểm mọc đơn tinh thể). Riêng ở phần trên đỉnh của thỏi đơn tinh thể có tồn tại một phần kim loại Te được tách ra và chiếm chỗ ở đó. Hằng số mạng a và c của hệ vật liệu này được xác định bằng phép

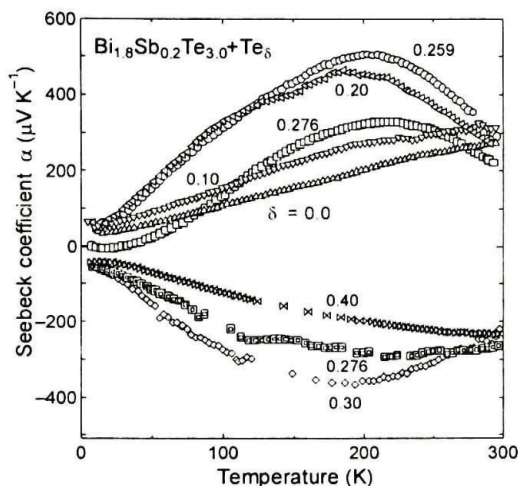
phân tích Rietveld và được đưa ra trong bảng 1 [6]. Độ lớn của các hằng số mạng không phụ thuộc vào thành phần của vật liệu dư Te ban đầu, điều này khẳng định lượng Te dư trong hợp thức không đi vào trong tinh thể. ảnh chụp kính hiển vi điện tử cũng như kết quả của phép đo EPMA đều cho ra cùng một kết quả tương tự rằng lượng Te dư đều được tách ra và nằm ở phần đỉnh của thỏi tinh thể.

Bảng 1: Hằng số mạng của hệ vật liệu $\text{Bi}_{1,8}\text{Sb}_{0,2}\text{Te}_{3,0+\delta}$

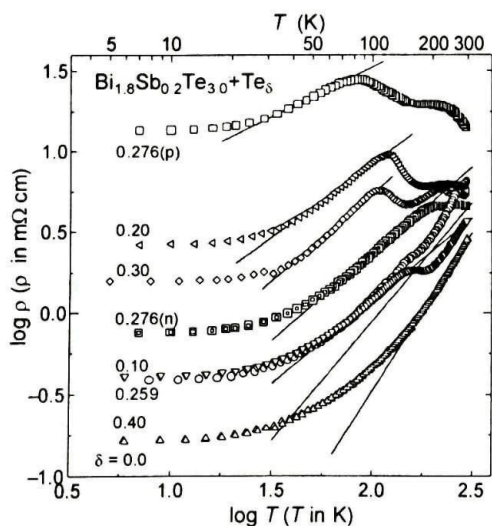
δ \ Hằng số mạng	Hệ 4N		δ \ Hằng số mạng	Hệ 6N	
	a (Å)	c (Å)		a (Å)	c (Å)
0.0	4.3661	30.4679	0.00	4.3691	30.472
0.05	4.3665	30.4654	0.10	4.3691	30.477
0.10	4.3667	30.4617	0.20	4.3693	30.478
0.30	4.3700	30.4664	0.259	4.3693	30.478
0.50	4.3698	30.4592	0.276	4.3679	30.482
0.90	4.3728	30.4435	0.30	4.3697	30.478
—	—	—	0.40	4.3690	30.474

Hình 1 chỉ ra hệ số Seebeck a phụ thuộc vào nhiệt độ của hệ $\text{Bi}_{1,8}\text{Sb}_{0,2}\text{Te}_{3,0}$ (6N) được nuôi từ dung dịch $\text{Bi}_{1,8}\text{Sb}_{0,2}\text{Te}_{3,0+\delta}$ ($\delta = 0,0 - 0,4$). Từ hình vẽ trên ta thấy xuất hiện giá trị khá lớn của α đối với bán dẫn loại p. Chúng tôi thu được giá trị rất lớn của $\alpha = 500 \mu\text{V/K}$ tại nhiệt độ 200 K với mẫu có thành phần $\delta = 0,259$. Tiếp tục tăng lượng dư Te δ thì bán dẫn chuyển từ loại p sang loại n khi $\delta >_{=} 0,276$. Với bán dẫn loại n, giá trị của α đạt - 400 $\mu\text{V/K}$ ở nhiệt độ 200 K với mẫu có thành phần $\delta = 0,30$. Sự giảm của α ở vùng nhiệt độ cao cho thấy các mẫu là bán dẫn riêng trong vùng đó.

Ảnh hưởng của độ sạch của vật liệu ban đầu vào tính chất nhiệt điện cũng đã được xem xét. Chúng tôi đã thu được hệ số Seebeck của hệ 6N cao hơn so với ở hệ 4N. Vùng chuyển từ loại p sang loại n trong



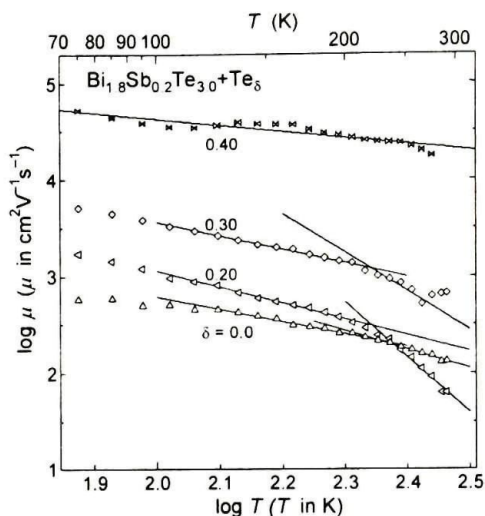
Hình 1: Sự phụ thuộc vào nhiệt độ của hệ số Seebeck của hệ $\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{3.0}$ (6N).



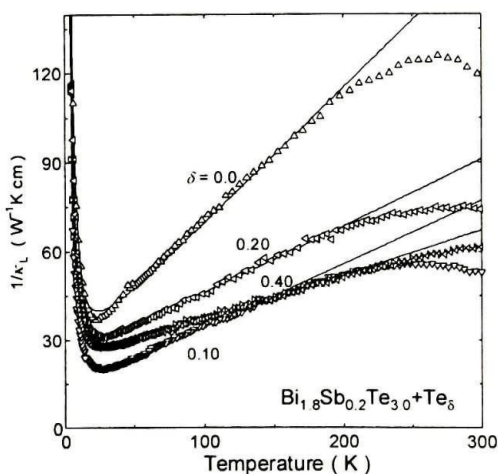
Hình 2: Logarit của điện trở suất phụ thuộc vào logarit nhiệt độ của hệ $\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{3.0}$ (6N)

hai hệ 4N và 6N cũng khác nhau. Đối với hệ 4N, dấu của α dương khi $0 < \delta < 0.10$. Thêm vào đó, đường α (T) của các mẫu trong hệ 4N là tuyến tính và đạt giá trị nhỏ, cỡ $200 \mu\text{V/K}$ ở nhiệt độ 300 K cho cả hai loại bán dẫn loại n và p. Sự khác nhau của hệ số Seebeck giữa hai hệ 4N và 6N có thể được giải thích là do tốc độ nuôi đơn tinh thể của hệ 4N nhanh hơn so với hệ 6N.

Sự phụ thuộc nhiệt độ của điện trở suất ρ của hệ $\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{3.0}$ (6N) được đưa ra trên hình 2. Khi thành phần Te dư tăng, ρ tăng rất mạnh và đạt giá trị cao nhất ở gần biên vùng chuyển từ loại p sang loại n ($\delta = 0,276$). Khi δ tiếp tục tăng thì giá trị của ρ lại giảm. Đối với mẫu không pha tạp, điện trở suất tuân theo hàm $T^{1,97}$ trong dải nhiệt từ 120 K đến 300 K. ở nhiệt độ dưới 120 K, sự biến đổi của ρ là nhỏ. Đối với mẫu có $\delta = 0,10$ thì chúng tuân theo hàm $T_{1,80}$ tới nhiệt độ 170 K. Trong trường hợp $\delta = 0,40$ thì chúng lại chỉ tuân theo hàm $T_{1,49}$ trong dải nhiệt độ từ 80 K đến 300 K.



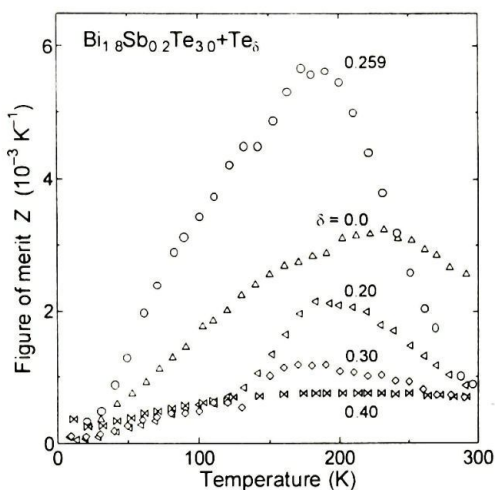
Hình 3: Logarit của độ linh động phụ thuộc vào logarit nhiệt độ của hệ $\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{3.0}$ (6N).



Hình 4: Sự phụ thuộc nhiệt độ của nghịch đảo hệ số dẫn nhiệt do mạng của hệ $\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{3.0}$ (6N)

Dấu của hệ số Hall là phù hợp với kết quả của phép đo hệ số Seebeck α . Nồng độ phân tử tải ở nhiệt độ phòng giảm từ $3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ đến $0.8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ khi ta tăng lượng Te dư trong mẫu. ở nhiệt độ dưới 200 K, độ linh động Hall của tất cả các mẫu tuân theo quy luật hàm mũ μT^{-r} (xem hình 3), ở đó giá trị $r = 1,30; 1,66; 1,41$ và $0,66$ tương ứng với các mẫu có $\delta = 0,0; 0,20; 0,30$ và $0,40$. Do vậy chúng tôi có thể kết luận rằng tán xạ phonon âm chiếm ưu thế trong dải nhiệt độ từ 77 K đến 200 K cho các mẫu có $\delta \leq 0,30$. Giá trị r cao ở nhiệt độ cao có thể là do độ dẫn riêng.

Hình 4 đưa ra nghịch đảo độ dẫn nhiệt do mạng $1/\kappa_L$ là hàm của nhiệt độ trong hệ $\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{3.0}$ (6N). Nhiệt độ mà tại đó $\kappa(T)$ có giá trị nhỏ nhất là tăng theo δ từ 250 K ($\delta = 0,0$) đến 300 K ($\delta = 0,40$). Chúng tôi đã giả thiết rằng $1/\kappa_L(T) = A/T^2 + BT + C$, trong đó số hạng đầu tiên được mô tả là do tán xạ electron-phonon và số hạng thứ hai được đưa ra bởi quá trình Umklapp [7]. Đường làm khớp là rất phù hợp cho cả dải nhiệt độ trừ nhiệt độ lớn hơn 200 K mà ở đó tán xạ ambipolar chiếm ưu thế trong vùng bán dẫn riêng.



Hình 5: Sự phụ thuộc nhiệt độ của hệ số phẩm chất của hệ $\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{3.0}$ (6N).

Hình 5 chỉ ra sự phụ thuộc nhiệt độ của hệ số phẩm chất Z . Với mẫu chưa pha tạp, giá trị của Z tăng theo sự tăng của nhiệt độ và chúng đạt giá trị cực đại $3.2 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ở 230 K.

Trong mẫu $\delta = 0.259$, Z đạt giá trị cao nhất ở nhiệt độ 200 K và bằng $Z = 5.8 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, khi đó $ZT = 1.1$. Sự tăng của Z ở nhiệt độ thấp có thể được giải thích do độ linh động tăng khi nhiệt độ tăng.

4. KẾT LUẬN:

Chúng tôi đã thành công trong việc chế tạo đơn tinh thể $\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{3.0}$ loại p đạt hệ số phẩm chất ZT cao ở nhiệt độ 200 K. Do ảnh hưởng của độ sạch của vật liệu ban đầu cũng như tìm được điều kiện tối ưu trong chế tạo mẫu, hệ vật liệu $\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{3.0}$ (6N) có hệ số phẩm chất cao hơn trong hệ $\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{3.0}$ (4N).

Lời cảm ơn: Các tác giả cảm ơn Viện Khoa học và Kỹ thuật tiên tiến của Nhật bản đã giúp chúng tôi hoàn thành nghiên cứu trên.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] H. Scherrer, M. Chitroub, C. Roche, S. Scherrer, in: International Conference on Thermoelectrics, ICT Proceedings, IEEE, Piscataway, NJ, USA, 1998, 115 - 120.
- [2] B. Lenoir, A. Dauscher, M. Cassart, Y. Ravich, H. Scherrer, *J. Phys. Chem. Solids* **59** (1) (1998) 129 -134.
- [3] H. J. Goldsmid, *Proc. Phys. Soc. Lond.*, B69, (1956) 203.
- [4] V. A. Kutasov, L. N. Lukyanova, and P. P. Konstantinov, *Semiconductors*, **34**, (2000) 376.
- [5] N. T. Huong, G. Nakamoto, M. Kurisu, Hội nghị Vô tuyến điện tử Toàn quốc lần thứ 9 (2004).
- [6] H. Rietveld, *J. Appl. Cryst.*, **2** (1969) 65-67.
- [7] H. Kaibe, Y. Tanaka, M. Sakata and I. Nishida, *J. Phys. Chem. Solids* **50** (1989) 945.