# Estudo do $Bi_2Te_3$ e do $Sb_2Te_3$ como materiais termoelétricos através dos efeitos de Hall e de Seebeck

Hugo Veloso<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

## Realização Experimental:17 de Abril de 2018 Entrega do Relatório: 1 de Maio de 2018

#### Abstract

Estudamos duas amostras, de  $Bi_2Te_3$  e de  $Sb_2Te_3$ , com o obejtivo de averiguar o material termoelétrico mais viável. Utilizando o método dos quatro contactos, os valores obtidos para a resistividade de ambos os materiais, forma iguais a  $\rho_1 = 5, 32 \cdot 10^{-6} \ \Omega \cdot m$  e  $\rho_2 = 2, 89 \cdot 10^{-4} \ \Omega \cdot m$ . De seguida, através de processos de medida de Hall, os tipos de portadores de carga das amostras, e as suas densidades de superfície e de volume, foram também determinadas, sendo respetivamente  $n_s = 2, 00 \cdot 10^{12} \ cm^{-2}$  e  $n = 9, 98 \cdot 10^{18} \ cm^{-3}$ , e  $p_s = 1, 25 \cdot 10^8 \ cm^{-2}$  e  $p = 4, 63 \cdot 10^{14} \ cm^{-3}$ . A partir destes valores, a mobilidade de Hall revelou-se ser  $\mu = 1, 18 \cdot 10^5 \ cm^2 V^{-1} s^{-1}$  para o  $Bi_2Te_3$  e  $\mu = 4, 68 \cdot 10^7 \ cm^2 V^{-1} s^{-1}$  para o  $Sb_2Te_3$ . Contudo, as medidas de Hall do  $Bi_2Te_3$  apresentam erros, possivelmente devido ao mau estado da amostra, uma vez que apresentava quebras na sua superfície. Para a segunda parte da atividade, o registo da tensão das amostras em resposta ao gradiente de temperatura foi feito, sendo comprovada a observação do efeito de Seebeck com uma relação linear entre a diferença de temperatura e a tensão. O coeficiente de Seebeck foi calculado em ambas as amostras como sendo o declive da relação, dado os valores  $S = 2, 63 \cdot 10^{-5} V^{\circ}C^{-1}$  e  $S = 1, 43 \cdot 10^{-5} V^{\circ}C^{-1}$  para  $Bi_2Te_3$  e  $Sb_2Te_3$ , respetivamente.

## 1 Introdução

Em 1821, a primeira parte do efeito termoelétrico, a consersão de calor em eletricidade, foi descoberta por Thomas Seebeck e estudada em maior detalhe por Jean Peltier. Esta, juntamente com a conversão de eletricidade em calor, descoberta em 1851 por William Thomson, são bases do Efeito Termoelétrico, de onde diversas aplicabilidades se podem encontrar, como aquecedores, frigoríficos, entre outros.

O processo por trás da corrente que percorre o material com um gradiente de temperatura depende do tipo de portadores que este tem: se são portadores de carga positiva, como lacunas (material do tipo p) ou portadores de carga negativa, os eletrões (material do tipo n). O tipo de portadores que predomina pode ser determinado através do conceito do efeito de Hall, este descoberto por Edwin Hall em 1879.

Assimilando o efeito de Hall com o efeito de Seebeck, uma avaliação simples de materiais termoelétricos pode ser realizada, para que se tenha uma pequena noção dos melhores materiais para gerar tensão elétrica através de calor.

## 1.1 Efeito de Hall

Suponhamos um material onde uma corrente percorre o seu interior numa dada direção, e que existe um campo magnético perpendicular a esta corrente (**figura 1**). A força magnética, exercida pelo campo



Figure 1: Representação do efeito de Hall num material com portadores de carga positiva, (a), e de cargas negativas, (b).

no portador de carga, vai defletir este para uma das laterais do material, havendo assim uma acumulação de carga numa superfície lateral, em relação à outra (figura 1). Contudo, este excesso de portadores num lado em relação ao outro gera um campo elétrico paralelo à direção normal dessas superfícies laterais. A partir deste ponto, os portadores cntrados sofrem ação de uma força de Lorentz,  $\vec{F} = q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B})$ . Eventualmente o excesso de carga vai ser tal que a força de Lorentz aplicada será nula.

Com esta acumulação de carga uma diferença de potencial é observada entre ambas as laterais, sendo esta denominada de **tensão de Hall** Através desta tensão, é possível determinar o tipo de portadores de carga do material.

## 1.2 Efeito Seebeck

Juntamente com o efeito Peltier e o efeito Thomson, o **efeito Seebeck** faz parte do grupo dos efeitos termoelétricos. Neste efeito, um material entre duas junções, a temperaturas diferentes, é percorrido por uma corrente em resposta ao gradiente de temperatura e, consequentemente, uma força eletromotriz entre as duas extremidades é produzida (**Figura 2**). Estas junções devem ser compostas por materiais diferentes, uma vez que só assim o efeito de Seebeck é observado. Caso fossem iguais, o efeito não seria observado por razões simétricas.

Esta tensão gerada deve-se à difusão eletrões do lado de maior temperatura para o lado de menor temperatura (figura 3). Para um material do tipo p, isto traduz-se nas lacunas a deslocar-se para o lado mais quente.

Caso o material tenha uma condutividade térmica elevada e, consequentemente, baixa resitividade elétrica (lei de Wiedemann-Franz), o equilíbrio térmico será atingido.

Contudo, se o material em questão apresentar uma baixa condutividade térmica e elevada resistividade, a difusão dos portadores é menor e o equilíbrio térmico é de difícil obtenção. Isto permite manter uma tensão entre as extremidades dos materiais, tornando-se assim possível aplicar estes em aplicações práticas.

Para que um material seja um bom material termoelétrico, o seu coeficiente de Seebeck deverá ser elevado e a resistividade elétrica e térmica devem ser



Figure 2: Circuito representativo do efeito Seebeck. Sendo que  $T_2 \neq T_1$ , uma tensão e corrente percorrem o segmento A.





baixas. Contudo, estes são dependentes entre si, sendo um desafio a melhoria simultânea destes num material termoelétrico.

O efeito de Seebeck pode ser avaliado de acordo com o coeficiente de Seebeck, definido por

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T} = \frac{V_{quente} - V_{frio}}{T_{quente} - T_{frio}}$$

## 2 Realização Experimental

Estes procedimentos, descritos daqui em diante, foram realizados identicamente a duas amostras, apenas mudando o valor de intensidade de corrente a elas. Estas amostras são o **telureto de bismuto**  $(Bi_2Te_3)$  e o **telureto de antimónio**  $(Sb_2Te_3)$ , ambos materiais semicondutores e tipicamente utilizados para sistemas de aquecimento ou refrigeração, devido às suas propriedades termoelétricas.

#### 1ª Parte - Efeito de Hall

Primeiramente foi feita as medidas de resistividade do material a campo magnético nulo (B = 0G). Para tal utilizou-se o **método de Van der Pawn**, que usa

o método dos quatro pontos para fazer as medições da tensão de Hall para cada corrente aplicada. Esta corrente aplicada deve ter um valor tal que a potência dissipada na amostra não exceda 5 mW. Tal condição é satisfeita se  $I < (200R)^{-0.5}$ . Com esta condição, a intensidade de corrente utilizada na amostra de  $Bi_2Te_3$  e de  $Se_2Te_3$  foi de 10  $\mu A$  e 0,2  $\mu A$ , respetivamente

As tensões medidas foram  $V_{12}$ ,  $V_{23}$ ,  $V_{34}$ ,  $V_{41}$ ,  $V_{21}$ ,  $V_{14}$ ,  $V_{43}$  e  $V_{32}$ .

De seguida o sistema de contacto foi colocado entre duas bobinas geradoras de campo magnético. Tevese consideração da distância destas do sistema, de forma a que ficassem igualmente distanciadas mas mais próximas possíveis da amostra, assim se pode usar a aproximação de campo magnético linear a atravessar a amostra. Nesta situação, o fornecimento de corrente e a medição da voltagem foi feito como representado na figura 4. Estas medições foram repetidas após rodar o sistema 180°, fazendo com que a polarização magnética seja oposta em relação às medições anteriores.



Figure 4: Método dos quatro pontos, que se utiliza para realizar o método de Van der Pawn para calcular as medidas de Hall.

Neste caso foram medidas as voltagens  $V_{24}$ ,  $V_{42}$ ,  $V_{13}$  e  $V_{31}$  para polarização positiva e negativa do campo magnético.

## 2ª Parte - Efeito Seebeck

Utilizando as mesmas amostras que na primeira parte, o objetivo aqui é obter os dados necessários para observar a relação entre a diferença de temperatura entre duas junções, em extremidades opostas da amostra, e a tensão gerada na amostra, deste modo comprovando a ocorrência do efeito de Seebeck.

Uma de cada vez, as amostras foram colocadas entre as duas junções, sendo que estas estão já ligadas a um controlador de temperatura. Para a amostra de  $Bi_2Te_3$ , as medições de tensão foram feitas em intervalos de temperatura de  $\Delta T = 0,5^{\circ}C$ , desde  $T_{inicial} = 20^{\circ}C$  a  $T_{final} = 10^{\circ}C$ . Para a amostra de  $Sb_2Te_3$ , o intervalo foi idêntico, contudo  $T_{inicial} = 10^{\circ}C$  a  $T_{final} = 20^{\circ}C$  **Nota:** Um melhor estudo do efeito poderia ser realizado com o registo da tensão para variação ascendente e descendente da temperatura para cada uma das amostras. Porém, devido à falta de tempo disponível, tal não foi possível.

## 3 Resultados e Análise

## 3.1 Efeito de Hall

Pretende-se, com estes cálculos, obter os valores para a resistividade,  $\rho$ , a densidade superficial ( $n_s$  ou  $p_s$ ) e volúmica (n ou p) de portadores de carga, e a mobilidade de Hall,  $\mu$ , de cada amostra.

#### 3.1.1 Medida da Resistividade

Para determinar a resistividade das amostras, começase por usar a lei de Ohm para determinar as resistência das amostras numa dada direção de corrente elétrica. Os valores utilizados de intensidade de corrente elétrica e de tensão de resposta obtida estão presentes no Apêndice (figuras 7 e 8).

O cálculo das resistências foi feito da seguinte forma

$$R_{21,34} = \frac{V_{34}}{I_{21}}$$

Sendo análogo para as restantes resistências. Os valores obtidos estão presentes na tabela 1.

	Valor de Resistência ( $\Omega$ )		
Resistência	$Bi_2Te_3$	$Sb_2Te_3$	
$R_{21,34}$	7,04	412,72	
$R_{12,43}$	7,10	415,40	
$R_{32,41}$	5,18	123,06	
$R_{23,14}$	4,57	118,55	
$R_{43,12}$	6,94	393,13	
R <sub>34,21</sub>	6,70	423,15	
$R_{14,23}$	4,87	116,84	
$R_{41,32}$	5,07	126,10	

**Table 1:** Valor calculado da resistência das duas amostras utilizadas,  $Bi_2Te_3$  e  $Sb_2Te_3$ , para cada montagem realizada. Todas as correntes fornecidas para cada amostra foram de igual valor de intensidade, sendo estas  $I = 1 \times 10^{-5} A e I = 2 \times 10^{-7} A$  para o  $Bi_2Te_3 e o Sb_2Te_3$ , respetivamente, de modo a satisfazer a condição  $I < (200R)^{-0.5}$ .

Com estes valores de resistência, define-se os valores  $R_A$  e  $R_B$  pelas expressões

$$R_A = \frac{1}{4} \cdot (R_{21,34} + R_{12,43} + R_{43,12} + R_{34,21})$$
$$R_B = \frac{1}{4} \cdot (R_{32,41} + R_{23,14} + R_{14,23} + R_{41,32})$$

sendo estas as médias da resistência da amostra para uma dada direção. Os valores destas duas estão presente na tabela 2.

	Amostras		
	$Bi_2Te_3$ $Sb_2Te_3$		
$R_A(\Omega)$	6,94	411,10	
$R_B$ ( $\Omega$ )	4,92	121,14	

**Table 2:** Valores de  $R_A$  e  $R_B$  para ambas as amostras.

Usando os valores de  $R_A$  e  $R_B$  obtidos e a equação

$$e^{\frac{-\pi R_A}{R_S}} + e^{\frac{-\pi R_B}{R_S}} = 1$$

resolve-se esta em relação a  $R_S$ , sendo esta a resistência superficial.

Por fim a resistividade pode ser determinada por

$$\rho = R_S d$$

sendo d a espessura das amostras ( $d_{Bi_2Te_3} = 200 nm$ e  $d_{Sb_2Te_3} = 270 nm$ )

Na tabela 3 estão presentes os valores obtidos de  $R_S$  e de  $\rho$ .

	Amostras			
	$Bi_2Te_3$ $Sb_2Te_3$			
$R_S$ ( $\Omega$ )	26,61	1070,37		
$\rho (\Omega \cdot m)$	$5,32 \cdot 10^{-6}$	$2,89 \cdot 10^{-4}$		

**Table 3:** Valor calculado de  $R_S$  para cada amostra.

Nesta primeira análise de dados observa-se que o  $Bi_2Te_3$  apresenta uma menor resistividade do que o  $Sb_2Te_3$ .

#### 3.1.2 Medida de Hall

A realização das medidas de Hall permitem determinar o tipo de portadores de carga das amostras, da densidade superficial sofre o efeito de Hall, e da densidade volúmica desses portadores na amostra. Para tal começa-se por definir  $V_C$ ,  $V_D$ ,  $V_E$  e  $V_F$  (tabela 12 do Apêndice) como sendo

$$V_C = V_{24P} - V_{24N}$$
$$V_D = V_{42P} - V_{42N}$$
$$V_E = V_{13P} - V_{13N}$$
$$V_F = V_{31P} - V_{31N}$$

**Nota:** os valores de tensão de Hall obtidos para a amostra de  $Bi_2Te_3$  não são consistentes com o esperado.

É realizada a soma dos valores  $V_C$ ,  $V_D$ ,  $V_E$  e  $V_F$ , que se utiliza para determinar o tipo de portadores de carga. Caso o resultado desta soma seja positiva, os portadores de carga são positivos. Da mesma forma, os portadores de carga são negativos se a soma for negativa.

Segundo o resultado da tabela 12 presente no Apêndice, estes indicam que o  $Bi_2Te_3$  tem portadores

de carga negativa (eletrões), enquanto que o  $Sb_2Te_3$  tem portadores de carga positiva (lacunas).

A expressão da densidade superficial de portadores a utilizar vai depender de se os portadores são de carga positiva ou negativa, sendo estas expressões, respetivamente

$$p_{s} = \frac{8 \times 10^{-8}IB}{q(V_{C} + V_{D} + V_{E} + V_{F})}$$
$$n_{s} = \frac{18 \times 10^{-8}IB}{q(V_{C} + V_{D} + V_{E} + V_{F})}$$

Para terminar, chegamos à densidade volúmica de carga usando novamente a espessura das amostras.

$$n = n_s d$$

$$p = p_s d$$

	Amostra			
	$Bi_2Te_3$ $Sb_2Te_3$			
$p_s$		$1,25\cdot 10^8$		
$n_s$	$2,00\cdot 10^{12}$			
p		$4,63 \cdot 10^{14}$		
n	$9,98 \cdot 10^{18}$			

**Table 4:** Densidade superficial ( $p_s$  ou  $n_s$ ) e volúmica (p, n) de portadores de carga.

Por fim, a mobilidade de Hall, a medida da mobilidade de eletrões ou lacunas num semicondutor, é obtida por

$$\mu = \frac{1}{q n_s R_s} \; (c m^2 V^{-1} s^{-1})$$

	Amostras	
	$Bi_2Te_3$	$Sb_2Te_3$
$\mu(cm^2V^{-1}s{-}1)$	$1, 18 \cdot 10^{5}$	$4,68\cdot 10^7$

 

 Table 5: Valor de mobilidade de Hall calculada usando os dados obtidos da atividade.

#### 3.2 Efeito de Seebeck

Os valores obtidos de tensão, para variação de temperatura entre  $10^{\circ}C$  e  $20^{\circ}C$ , com  $\Delta T = 0, 5^{\circ}C$ , estão presentes em anexo. A relação entre tensão e temperatura, para ambas as amostras utilizadas, pode ser observada na figura 5.

Como a relação entre a tensão e a temperatura é linear, o coeficiente de Seebeck vai corresponder ao valor do declive para cada amostra. Os respetivos valores do coeficiente estão na tabela 6.



Figure 5: Tensão obtida em função da diferença de temperatura entre as duas junções. a) e b) são os valores do ajuste linear dos dados para a amostra de  $Bi_2Te_3$ e  $Sb_2Te_3$ , respetivamente.

	Amostra		
	$Bi_2Te_3$	$Sb_2Te_3$	
S	$2,63 \cdot 10^{-5}$	$1,43 \cdot 10^{-5}$	

 Table 6: Coeficiente de Seebeck para ambas as amostras.

## 4 Conclusão

Neste estudo, tanto o efeito de Hall como o efeito de Seebeck foram observados, sendo que neste último a relação entre a diferença de temperatura aplicada e a tensão registada mostrou-se linear para ambas as amostras. Através das medidas de Hall, os portadores de carga foram identificados, sendo que a amostra de  $Bi_2Te_3$  mostra ser do tipo n, enquanto que a amostra de  $Sb_2Te_3$  é do tipo p. As suas densidades superficiais e volumicas de portadores são, respetivamente,  $n_s = 2,00 \cdot 10^{12} \ cm^{-2}$  e  $n = 9,98 \cdot 10^{18} \ cm^{-3}$  para  $Bi_2Te_3$ , e  $p_s = 1,25 \cdot 10^8 \ cm^{-2}$  e  $p = 4,63 \cdot 10^{14} \ cm^{-3}$  para  $Sb_2Te_3$ .

Para a amostra de  $Bi_2Te_3$  obteve-se os valores de resistividade elétrica, mobilidade de Hall e coeficiente de Seebeck igual a  $\rho = 5,32 \cdot 10^{-6} \ \Omega \cdot m, \ \mu = 1,18 \cdot 10^5 \ cm^2 V^{-1} s^{-1}$  e  $S = 2,63 \cdot 10^{-5} V \cdot ^{\circ} C^{-1}$ , respetivamente. Estes mesmos valores na amostra de  $Sb_2Te_3$  mostram ser respetivamente,  $\rho = 2,89 \cdot 10^{-4} \ \Omega \cdot m, \ \mu = 4,68 \cdot 10^7 \ cm^2 V^{-1} s^{-1}$  e  $S = 1,43 \cdot 10^{-5} V \cdot ^{\circ} C^{-1}$ . Podemos entrao concluir que, de entre as duas amostras, o  $Bi_2Te_3$  aparenta ser o melhor material termoelétrico, uma vez que o seu coeficiente de Seebeck mostra-se superior e a sua resistividade elétrica é inferior ao do  $Sb_2Te_3$ , características estas procuradas para um ma-

terial termoelétrico. De notar que, como as medidas de Hall na amostra de  $Bi_2Te_3$  foram realizadas numa amostra com imperfeições, estes valores vêm associados a um erro elevado.

## References

- [1] Tipler, P. The Hall Effect. *Physics for Scientists and Engineers, Sixth Edition*
- [2] Resistivity and Hall Measurements: van der Pauw, *fornecido pelo docente*
- [3] Fang Wu, Thermoelectric properties of I-doped n-type Bi2Te3-based material prepared by hydrothermal and subsequent hot pressing.
- [4] https://www.britannica.com/science/ Hall-effect, visitado dia 23/04/2018
- [5] https://www.britannica.com/science/ Seebeck-effect,visitado dia 26/04/2018
- [6] http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/ magnetic/Hall.html,visitado dia 26/04/2018
- [7] https://phys.org/news/ 2010-04-thermoelectricity.html,visitado dia 29/04/2018
- [8] https://www3.nd.edu/~sst/teaching/AME60634/ lectures/AME60634\_F13\_thermoelectric. pdf,visitado dia 29/04/2018
- [9] http://fisica.uc.pt/data/20032004/ apontamentos/apnt\_039\_1.pdf,visitado dia 29/04/2018
- [10] http://news.mit.edu/2010/ explained-thermoelectricity-0427,visitado dia 01/05/2018

## Apêndice

Corrente Fornecida		Tensão Medida	
Entradas	Valor (A)	Entradas	Valor (V)
I12		V43	7,10E-5
I23		V14	4,57E-5
I34	1 OOF F	V21	6,70E-5
I41		V32	5,07E-5
I21	1,001-5	V34	7,04E-5
I14		V23	4,87E-5
I43		V12	6,94E-5
I32		V41	5,18E-5

 Table 7: Valores de tensão detetada, em resposta à intesidade de corrente fornecida, na amostra de  $Bi_2Te_3$ .

Corrente Fornecida		Tensão Medida	
Entradas	Valor (A)	Entradas	Valor (V)
I12		V43	8,31E-5
I23		V14	2,37E-5
I34	2,00E-7	V21	8,46E-5
I41		V32	2,52E-5
I21		V34	8,25E-5
I14		V23	2,34E-5
I43		V12	7,86E-5
I32		V41	2,46E-5

 Table 8: Valores de tensão detetada, em resposta à intesidade de corrente fornecida, na amostra de  $Sb_2Te_3$ .

Teste de Consistência					
1 2					
R21,34-R12,43	5,90E-2	0.83%	$ (\mathbf{R}_{21} \ 3_{4} + \mathbf{R}_{12} \ 4_{3}) - (\mathbf{R}_{43} \ 1_{2} - \mathbf{R}_{34} \ 2_{1}) $	5 04F-1	3 60%
R32,41-R23,14	6,05E-1	13,23%	$\frac{1}{100}  (K^{21}, 54 + K^{12}, 45) - (K^{45}, 12 - K^{54}, 21)  = 3,04E^{-1}   .$		3,0970
R43,12-R34,21	2,33E-1	3,47%	$ (D22 A1 \pm D22 1A) (D1A 22 \pm DA1 22) $	10751	1 0.00%
R14,23-R41,32	2,01E-1	3,96%	$\frac{1}{10000000000000000000000000000000000$	1,7/E-1	1,70%0

 Table 9: Teste de consistência.

Bi2Te3				
В		0.597 G		
Ι		1,00E-5 A		
V24P(V)	5,80E-06 V24N(V) 1,22E-5			
V42P(V)	3,05E-6E-5	V42N(V)	5,20E-6	
V13P(V)	1,95E-5	V13N(V)	-4,93E-6	
V31P(V)	-2,44E-5	V31N(V)	-5,18E-6	

**Table 10:** Valores das tensões de Hall para a amostra de  $Bi_2Te_3$ 

	Sb2Te3				
В		0.597 G			
Ι		2,00E-7 A			
V24P(V)	5,83E-5	V24N (V)	-5,83E-5		
V42P(V)	5,84E-5	V42N(V)	-5,77E-5		
V13P(V)	5,92E-5	V13N (V)	-5,90E-5		
V31P(V)	6,94E-5	V31N (V)	-5,85E-5		

**Table 11:** Valores das tensões de Hall para a amostra de  $Sb_2Te_3$ 

	Amostras		
	$Bi_2Te_3$	$Sb_2Te_3$	
$V_C$ ( $\Omega$ )	$5,80 \cdot 10^{-6}$	$1,17 \cdot 10^{-4}$	
$V_D(V)$	3,05E-6	1,16E4	
$V_E(V)$	1,95E-6	1,17E-4	
$V_F(V)$	-2,44E-5	1,28E-4	
$V_F(V)$	-2,44E-5	1,28E-4	
Soma (V)	-3,37E-6	4,79E-4	

 Table 12: Valores auxiliares.