УДК 546(815)

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $PBSB_2BI_{2-X}GD_XTE_7$ ЛЕГИРОВАННЫХ МЕДЬЮ

Гурбанов Г.Р., Исмайылова Р.А.

Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности, Баку, e-mail: ebikib@mail.ru

Исследованы влияние легирования медью на термоэлектрические свойства монокристаллов твёр-дых растворов с гетеровалентным замещением $PbSb_2Bi_{2-x}$ Gd_x Te_7, выращенных по методу Бриджмена. В твёрдых растворах содержание Cd изменялось в пределах $0 \le x \le 0{,}06$, а концентрация меди оставалась фиксированной ($N_{Cu} = 3\cdot10^{19}$ см$^{-3}$). Сплавы с гетровалентным замещением состава $(PbSb_2Bi_{2-x}Cd_xTe_7)_{0,999}$ $Cu_{0,001}$ исследовались с помощью методов металлографии и измерения термоэлектрических свойств в широком интервале температур. Измерения коэффициента термо э.д.с, электропроводности и эффекта Холло, при комнатной температуре показали, что малые добавки меди оказывают незначительное влияние на изменение электрофизических свойств твёрдых растворов $PbSb_2Bi_{2-x}Cd_xTe_7$. Это происходит за счёт повышения коэффиента термо- э.д.с, а также за счёт достижения оптимального соотношения сравнительно высокой подвижности электронов с очень низкой решёточной теплопроводностью. Сплавы с гетеровалентным замещением $PbSb_2Bi_{2-x}Cd_xTe_7$, легированные медью, являются перспективными термоэлектрическими материалами n-типа для области температур 450-650 К. Сплав cx = 0,06 характеризуется очень низкими значениями решеточной теплопроводности, сопоставимыми с теплопроводностью аморфных тел. Он обладает более высокими термоэлектрическими свойствами в интервале температур 550-600 К по сравнению с $PbSb_2Bi_{2-x}Cd_xTe_7$.

Ключевые слова: электропроводность, коэффициент термо-э.д.с., теплопроводность, термоэлектрическая эффективность

THERMOELECTRIC PROPERTIES OF SINGLE CRYSTALS OF SOLID SOLUTIONS $PBSB_2BI_{2-X}GDXTE_7$ DOPED WITH COPPER

Gurbanov H.R., Ismailova R.A.

Azerbaijan State University of Oil and Industry, Baku, e-mail: ebikib@mail.ru

We have investigated the effect of copper doping on the thermoelectric properties of single crystals of solid solutions with teterovalentnym replacement $PbSb_2Bi_{2-x}$ Gd_x Te_7, grown by Bridgman method. In solid solutions Cd content varies within $0 \le x \le 0{,}06$, and concentration of copper remains fixed ($N_{Cu} = 3\cdot10^{19}$ см$^{-3}$). The alloys with heterovalent substitution of the composition $(PbSb_2Bi_{2-x}Cd_xTe_7)_{0,999}$ $Cu_{0,001}$ have been examined using metallography measurement methods and thermoelectric properties over a wide temperature range. Measuring thermal emf coefficient, electrical conductivity and the Hall effect at room temperature showed that small additions of copper have little effect on the change of properties elektrophysical of solid solutions $PbSb_2Bi_{2-}$xCdxTe_7.This is due to the increase of the coefficient thermal e.m.p. (the power of the electric movement) and also due to the optimum ratio of relatively high electron mobility with a very low lattice thermal conductivity. Alloys with heterovalent substitution $PbSb_2Bi_{2-x}Cd_xTe_7$, doped with copper, are promising thermoelectric materials the n-type of the temperature field 450-650 K. Alloy cx = 0.06 is characterized by very low values of the lattice thermal conductivity comparable to thermal conductivity the of amorphous solids. It has higher thermoelectric properties in the temperature range 550-600 K in comparison with c $PbSb_2Bi_{2-x}Cd_xTe_7$.

Keywords: electrical conductivity, thermal emf coefficient, thermal conductivity, thermoelectric efficiency

Твёрдые растворы на основе теллурида висмута Bi_2Te_3 – эффективные материалы для термоэлектрических преобразователей, работающих в интервале ~ 200-350 [1]. Легирование твердых растворов различными добавками позволяет получать материалы (как p-, так и n-типов проводимости) с более высокой термоэлектрической добротностью $Z = \alpha^2\sigma/$ æ (α – коэффициент термо-э.д.с, σ – электропроводность, æ – теплопроодность), определяющей к.п.д. преобразователей.

В качестве материала n-типа проводимости обычно используют твердый раствор $Bi_2Te_{2,85}Se_{0,15}$ в который для получения необходимой концентрации электронов вводят электроактивную добавку-трийодид сурьмы SbJ_3. С целью повышения Z материала и увеличения механической прочности образцов сплавы дополнительно легируют малыми количествами элементов II Б, III Б и IV Б групп [2-4]. Эффективной донорной добавкой в этих твердых растворах является также медь, однако свойства образцов легированных медью из расплава, оказывались недостаточно стабильными во времени [1, 5].

В [6] разработан метод автоэлектрохимического легирования (АЭХЛ) образцов Bi_2Te_3 медью, при комнатной температуре. Введение небольших (~ 0,1 ат%) добавок меди в Bi_2Te_3 и твердые растворы на его основе методом АЭХД позволяет увеличить время деградации электрофизических

свойств образцов от нескольких часов (процессы распада переспи-щенного медью твердого раствора) до нескольких лет (процессы экстракции меди из образцов кислородам воздухе).

Целью настоящей работы было исследование термоэлектрические свойства твердых растворов с гетровалентным замещением $PbSb_2Bi_{2-x}Cd_xTe_7$ легированных медью методов металлографии, в широком интервале температур.

Материалы и методы исследования

Для исследования были синтезированы сплавы, полученные направленной кристаллизацией расплавов. В качестве исходных материалов использовали Pb, Sb, Bi, Te, Cd и Cu высокой чистоты с содержанием основного вешества не менее 99,99%. Для уточнения передела растворимости $PbSb_2Bi_{2-x}Cd_xTe_7$ «направленные» кристаллы выращивали вертикальным методом Бриджмена в кварцевых ампулах с коническим дном. Скорость кристаллизации составляла 0,30 мм/мин, а градиент на фронте кристаллизации ~ 65 К/см. Были получены слитки длиной 5 см и диаметром 0,7 см.

ДТА сплавов проводили на пирометре НТР-73 в откачанных до 0,1333 Па кварцевых ампулах: эталоном служил Al_2O_3. Скорость нагрева достигла 9-10 °С в минуту.

РФА образцов выполняли по методу порошка на рентгендифрактометре ДРОН-2 на CuK_α – излучений с Ni – фильтром.

МСА проводили с помощью микроскопа МИМ-7 на предварительно приготовленных шлифах.

Микротвердость сплавов измеряли на микротвердомере ПМТ – 3 с нагрузкой 0,20 Н.

Плотность сплавов определяли пикнометрические, наполнителем служил толуол.

Для измерения термоэлектрических и электрооризических свойств использовали образцы размером 12х0,4х0,15 см.

Электропроводность и эффекты Холла измеряли с точностью 2-3%. Коэффициент термо- э.д.с измеряли с точностью 3% дифференциальным методом на автоматизированной установке, при этом градиент температур между зондами не превышал 10 К. Более подробно методика измерения термоэлектрических свойств описано в [7].

Результаты исследования и их обсуждений

В таблице представлены термоэлектрические свойства сплавов $(PbSb_2Bi_{2-x}Cd_xTe_7)_{0,999}Cu_{0,001}$ при 300 К. Видно, что сплав с x = 0,06 имеет минимальное значение концентрации электронов. Кроме того, сплав этого состава характеризуется оптимальным соотношением сравнительно высокой холловской подвижности носителей тока и низкой теплопроводности.

На рис. 1 представлены температурные зависимости коэффициента термо-эдс (а) и коэффициента Холла (б) для сплавов $(PbSb_2Bi_{2-x}Cd_xTe_7)_{0,999}$ $Cu_{0,001}$ и соединения $PbSb_2Bi_2Te_7$ с $n = 2,5\cdot10^{20}$ см$^{-3}$ при 300 К. Указанные сплавы сохранят n-тип проводимости во всем исследованном интервале температур. Максимум коэффициента термо-эдс находится в интервале температур 550-650 К в зависимости от концентрации носителей тока. Наивысшее значение α достигается для сплава с x = 0,06 при 550 К. Температурные зависимости коэффициента Холла имеют вид, характерный для сильно легированных полупроводников. Коэффициент Холла практически не меняется в интервале 77-500 К, но резко уменьшается при более высоких температурах в связи с развитием собственной проводимости.

На рис. 2 и 3 представлены температурные зависимости электропроводности и холловской подвижности электронов (в двойных логарифмических координатах) для сплавов $(PbSb_2Bi_{2-x}Cd_xTe_7)_{0,999}Cu_{0,001}$. По сравнению с нелегированным $PbSb_2Bi_2Te_7$ эти сплавы имеют более высокие значения электропроводности и подвижности электронов во всем исследованном интервале температур. Температурные зависимости подвижности электронов выражаются степенной функцией $\mu \sim T^{-n}$, при этом n сильно зависит от температуры. В области 77-200 К зависимость $\mu = f(T)$ выражается соотношением $\mu \sim T^{-0,5}$ как для $PbSb_2Bi_2Te_7$, так и для сплавов $(PbSb_2Bi_{2-x}Cd_xTe_7)_{0,999}Cu_{0,001}$.

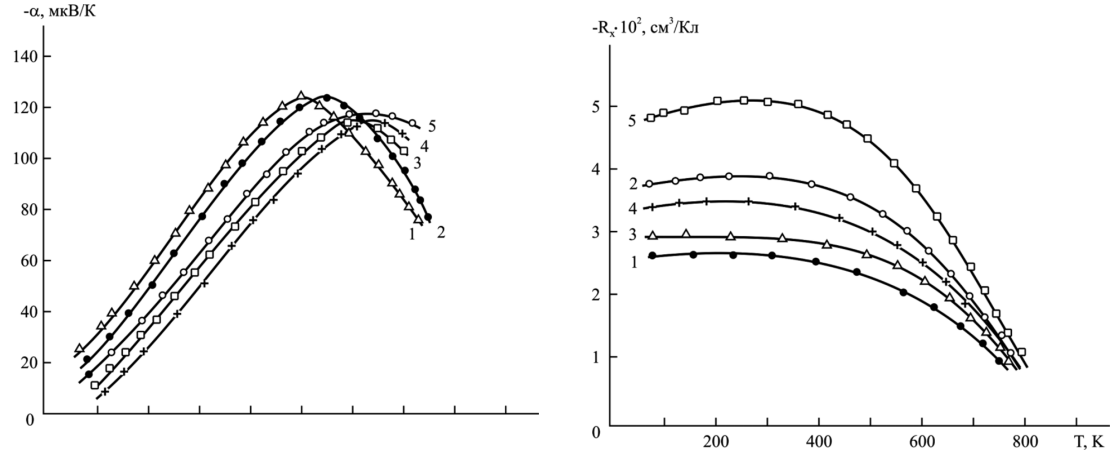
Для этой области температур предполагается смешанный механизм рассеяния носителей тока: на точечных дефектах кристаллической решетки и акустических фононах. При T > 250 К зависимость холловской подвижности электронов от температуры становится более выраженной. Вклад рассеяния носителей тока акустическими фононами возрастает и температурные зависимости μ выражаются следующими соотношениями: $\mu \sim T^{-1}$ и $\mu \sim T^{-3/2}$, соответственно для $PbSb_2Bi_2Te_7$ и сплава с x = 0,06.

Температурная зависимость $\mu \sim T^{-1}$, характерная для $PbSb_2Bi_2Te_7$, соответствует преобладанию рассеяния электронов на акустических фононах при соблюдении условия вырождения носителей тока. Температурная зависимость $\mu \sim T^{-3/2}$, наблюдаемая при T = 250 К для сплава с x = 0,06, характерна для преобладания рассеяния электронов на акустических фононах при отсутствии вырождения.

На основе температурных зависимостей R_x, σ и μ (рис. 2-3) были построены изотермы коэффициента Холла, электропроводности и холловской подвижности электронов для концентрационной области $0 \le x \le 0,06$.

Термоэлектрические свойства при комнатной температуре сплавов $(PbSb_2Bi_{2-x}Cd_xTe_7)_{0,999}Cu_{0,001}$

x	$nx10^{-20}$, $см^{-3}$	-α, мкВ/К	σ, См/см	μ, $см^2/(В·с)$	$\chi_{общ.}x10^3$, Вт/(см·К)
0,0	1,7	60	1270	46	13,0
0,02	2,2	50	1400	40	15,0
0,04	1,9	63	1390	46	12,0
0,06	1,3	78	1150	56	8,0



а) *б)*

Рис. 1. Температурные зависимости коэффициента термо-эдс (а) и коэффициента Холла (б) сплавов $(PbSb_2Bi_{2-x}Cd_xTe_7)_{0,999}Cu_{0,001}$ с x = 0 (2); 0,02 (3); 0,04 (5); 0,06 (5) и соединения $PbSb_2Bi_2Te_7$(1)

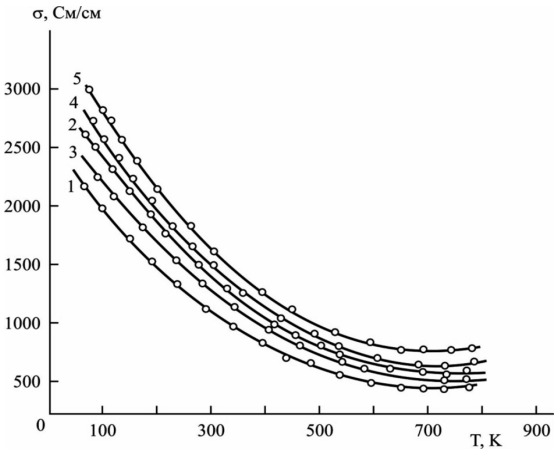


Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности сплавов $(PbSb_2Bi_{2-x}Cd_xTe_7)_{0,999}Cu_{0,001}$ и соединения $PbSb_2Bi_2Te_7$

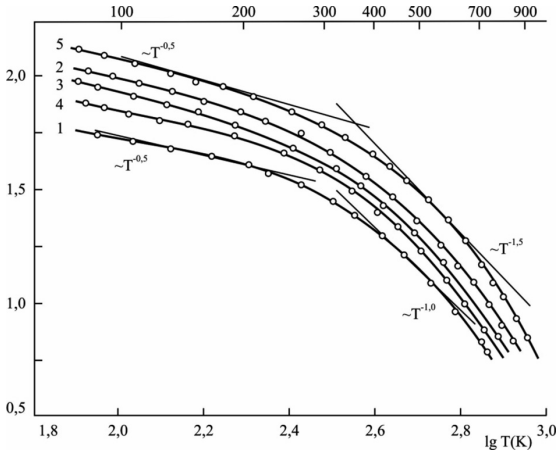


Рис. 3. Температурные зависимости холловской подвижности электронов в двойных логарифмических координатах сплавов $(PbSb_2Bi_{2-x}Cd_xTe_7)_{0,999}Cu_{0,001}$ и $PbSb_2Bi_2Te_7$

Характер изменения свойств, по-видимому, определяется соотношением между концентрациями введенных в решетку атомов Cd и Cu. Интервал исследованных составов можно подразделить на две области: $0 \le x \le 0,02$ и $0,02 \le x \le 0,06$. В первой выполняется соотношение $N_{Cd} < N_{Cu}$, поэтому донорное действие меди превалирует над акцепторным действием Cd, что приводит к уменьшению R_x, росту концентрации

электронов и электропроводности, а также уменьшению холловской подвижности электронов. В области составов, где акцепторное действие Cd превалирует над донорным действием атомов меди ($N_{Cd} > N_{Cu}$), концентрация электронов и электропроводность уменьшаются, а холловская подвижность носителей тока увеличивается с ростом x. При T > 300 K, где вклад тепловых колебаний значителен и преобладает рассеяние электронов на акустических фононах, концентрационные аномалии на изотермах холловской подвижности электронов сглаживаются.

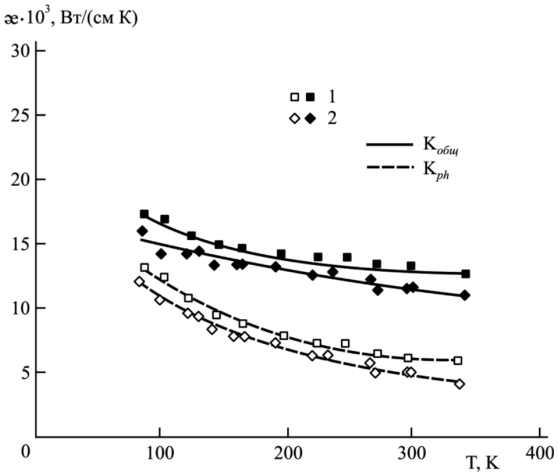


Рис. 4. Температурные зависимости общей теплопроводности $K_{общ.}$ (темные точки) и решеточкой теплопроводности K_{ph} (светлые точки): 1 – $PbSb_2Bi_2Te_7$, 2 – сплав состава x = 0,06

На рис. 4 представлены температурные зависимости общей и решеточной теплопро-водности для $PbSb_2Bi_2Te_7$ и сплава с x=0,06 в интервале температур 90-350 K. Решеточная теплопроводность для сплава с x=0,06 слабо зависит от температуры в интервале 200-350 K из-за сильного рассеяния фононов на дефектах. Сплав с x=0,06 характеризуется очень низкими значениями K_{ph} (4,7-3,7)·10^{-3} Вт/(см·K), особенно в интервале 300-350 K, где значения K_{ph} приближаются к теплопроводности аморфных тел.

Высокотемпературные значения ZT были оценены исходя из экспериментальных значений коэффициента термо-эдс и электропроводности, а также из рассчитанных значений общей теплопроводности. Электронная составляющая общей теплопроводности была рассчитана с использованием закона Видемана-Франца. Решеточная теплопроводность при T > 50 K оценивалась путем экстраполяции кривых $K_{общ.} = f(T)$ в сторону более высоких температур. Оценки показывают, что сплав с x = 0,06 характеризуется значениями ZT = 0,65-0,70 в интервале 550-600 K. Для соединения $PbSb_2Bi_2Te_7$ получено более низкое значение ZT = 0,5 при 600 K. Таким образом, комплексное легирование соединения $PbSb_2Bi_2Te_7$ медью и кадмием позволяет существенно повысить термоэлектрические свойства за счет повышения коэффициента термо-эдс, а также за счет достижения оптимального соотношения сравнительно высокой подвижности электронов с очень низкой решеточной теплопроводностью.

Выводы

1. Впервые исследованы влияние легирования медью на термоэлектрические свойства монокристаллов твердых растворов с гетреровалентным замещением $PbSb_2Bi_{2-x}Cd_xTe_7$ выращенных по методу Бриджмена.

2. Изучение термоэлектрических свойств $PbSb_2Bi_{2-x}Cd_xTe_7$·Cu показало, что кадмий замещая Bi, проявляет акцепторное действие и способствует уменьшению концентрации электронов. В области 77-200 K зависимость μ~f(T) выражается соотношением $\mu \sim T^{-0,5}$, как для $PbSb_2Bi_2Te_7$, так и для сплавов $(PbSb_2Bi_{2-x}Cd_xTe_7)_{0,999}Cu_{0,001}$.

3. Комплексное легирование монокристаллов твердых растворов $PbSb_2Bi_{2-x}Cd_xTe_7$ медью позволяет существенно повысить термоэлектрические свойства за счет повыщения коэффицента термо-э.д.с., а также за счет достижения оптимального соотношения сравнительно высокой подвижности электронов с очень низкого решеточной теплопроводностью

Список литературы

1. Гольцман Б.М., Кудинов В.А., Смирнов И.А. Полупроводниковые термоэлектри-ческие материалы на основе Bi_2Te_3. – М.: Наука, 1972. – 320 с.

2. Свечникова Т.Е., Чижевская С.Н., Поликарпова Н.В. и др. Влияние теллурида кадмия на термоэлектрические и механические свойства монокристаллов $Bi_2Te_{2,85}Se_{0,15}$ // Неорган. материалы, 1992, Т. 28. № 2, С. 316–320.

3. Свечникова Т.Е., Чижевская С.Н., Поликарпова Н.В. Легирование индием моно-кристаллов твердого раствора $Bi_2Te_{2,85}Se_{0,15}$ // Изв.АН СССР. Неорган. материалы, 1987, Т. 23, № 7, С. 1128–1131.

4. Чижевская С.Н., Свечникова Т.Е., Геминов В.Н. Концентрационные зависимости механических свойств твердых растворов разреза $Bi_2Te_{2,85}Se_{0,15}$ –In_2Te_3 системы Bi-In-Se-Te // Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1989, Т. 25, № 8, С. 1394–1396.

5. Гордякова Г.Н., Синани С.С. О нестабильности свойств некоторых сплавов на основе Bi_2Te_3. // Изв. ФН СССР. Металлургия и горное дело. 1963, № 6, С. 155.

6. Коржуев М.А., Свечникова Т.Е., Чижевская С.Н. Процессы автоэлектрохимического легирования сплавов $Cu_{2-x}Se_{1-x}Te$, Bi_2Te_3-Bi_2Se_3, быстро-диффундирующей примесью // ФХОМ, 1992, № 1, С. 132–138.

7. Shelimova L.E., Konstantinov P.P. et.al. X-Ray Diffraction Study and Electrical and Thermal Transport Properties of n GeTe· m Bi_2Te_3. Homologous Series Compounds // J. Alloys Compd . 2001, V.329, № 1-2, P. 50–62.