

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ Sb₂Te₃-Bi₂Te₃-Gd₂Te₃ И ТРОЙНОГО СОЕДИНЕНИЯ GdSbTe₃

**Р.А. ИСМАЙЛОВА, И.Б. БАХТИЯРЛЫ, Б.Ш. БАРХАЛОВ,
М.М. ТАГИЕВ, Р.Ю. АЛИЕВ**

*Институт Физики НАН Азербайджана
AZ-1143, Баку, пр. Г. Джавида, 33*

На основе Sb₂Te₃, Bi₂Te₃ и Gd₂Te₃ синтезированы твердые растворы (Sb₂Te₃)_{0,74}(Bi₂Te₃)_{0,24}(Gd₂Te₃)_{0,02}, (Sb₂Te₃)_{0,72}(Bi₂Te₃)_{0,26}(Gd₂Te₃)_{0,02}, (Sb₂Te₃)_{0,74}(Bi₂Te₃)_{0,20}(Gd₂Te₃)_{0,06} и тройное соединение GdSbTe₃, исследованы их термоэлектрические параметры и выяснены особенности механизма переноса электрического заряда в этих материалах.

On the basis of Sb₂Te₃, Bi₂Te₃ and Gd₂Te₃ binary compounds (Sb₂Te₃)_{0,74}(Bi₂Te₃)_{0,24}(Gd₂Te₃)_{0,02}, (Sb₂Te₃)_{0,72}(Bi₂Te₃)_{0,26}(Gd₂Te₃)_{0,02}, (Sb₂Te₃)_{0,74}(Bi₂Te₃)_{0,20}(Gd₂Te₃)_{0,06} solid solutions and GdSbTe₃ compound have been synthesized, their thermoelectric parameters have been investigated and features of the charge transport mechanism in these materials have been revealed.

ВВЕДЕНИЕ

Соединения A₂^VB₃^{VI} и твердые растворы на их основе широко используются в качестве материалов для *n*- и *p*-ветвей термоэлектрических преобразователей энергии, в частности, электронных твердотельных охладителей, работающих в интервале температур 200-350К [1,2]. С целью выяснения возможности расширения области работы термоэлектрических преобразователей, их рабочих температур, механической прочности, улучшения электрофизических параметров, исследование тройной системы Sb₂Te₃-GdTe₃-Bi₂Te₃ представляет определенный научный и практический интерес.

В настоящем сообщении приводятся результаты исследований в широком интервале температур 80-300К термоэлектрических свойств – удельной электропроводности (σ), коэффициентов термо-э.д.с. (α), теплопроводности (χ) и Холла (R_x) полученных нами твердых растворов:

(Sb₂Te₃)_{0,74}(Bi₂Te₃)_{0,24}(Gd₂Te₃)_{0,02},

(Sb₂Te₃)_{0,72}(Bi₂Te₃)_{0,26}(Gd₂Te₃)_{0,02},

(Sb₂Te₃)_{0,74}(Bi₂Te₃)_{0,20}(Gd₂Te₃)_{0,06}

и тройного соединения GdSbTe₃.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для получения образцов твердых растворов системы Sb₂Te₃-Bi₂Te₃-Gd₂Te₃ на первом этапе работ путем совместного сплавления исходных компонентов (теллур марки “ТВ-3”, висмут-“Ви-0000”, сурьма-“Су-0000”, гадолиний - “Год М-0”) были синтезированы бинарные соединения Sb₂Te₃, Bi₂Te₃ и Gd₂Te₃.

Синтез твердых растворов, полученных на основе Sb₂Te₃, Bi₂Te₃ и Gd₂Te₃, проводился прямым сплавлением, взятых в расчетных соотношениях бинарных компонентов, в откачанных до давления ~0,01 Па и запаянных при температуре 1375К ампулах. Температура в объеме печи повышалась со скоростью 100 К/ч, при достижении температуры 1375К рост температуры прекращался и ампула выдерживалась в тепловом поле в течение 2,5 ч, при непрерывном перемешивании вещества. Далее, для приведения образцов в равновесное состояние проводился их отжиг при температуре 600К в течение 50 часов.

Образцы для измерений в виде параллелепипеда с размерами ~ 3x4x10 мм вырезались на электроискровой

установке. Для удаления, полученного после резки нарушенного поверхностного слоя, поверхности образцов обрабатывались электрохимическим методом в растворе KOH+C₆H₆O₆+H₂O при комнатной температуре. Длительность электрохимического травления была равна 20-25с, плотность тока через образец составляла 0,5 А/см².

Электрические контакты наносились сплавом состава (масс. %): 57Bi+43Sn с использованием флюса ZnCl₂+NH₄Cl+NiCl₂+H₂O.

Образцы тройного соединения GdSbTe₃ были получены синтезированием в вакуумированных до ~ 0,01 Па кварцевых ампулах компонентов, взятых в соотношении 1:1. Данное соединение образуется по перитектической реакции M+Gd₂Te₃ → GdSbTe₃. Перитектическая температура составляет 980 К.

Рентгенофазный анализ показал, что соединение GdSbTe₃ кристаллизуется в гексагональной сингонии и постоянные решетки равны a = 4,16 Å, b = 30,24 Å, пространный группа - R $\bar{3}$ m.

Электропроводность и термо-э.д.с. GdSbTe₃ исследовались в интервале температур 300-900К. на образцах цилиндрической формы длиной l = 8-10 мм и диаметром d = 4-6 мм.

Коэффициенты электропроводности (σ), термо-э.д.с. (α) и Холла (R_x) измерялись двухзондовым методом на постоянном токе, а коэффициент теплопроводности (χ) – абсолютным стационарным методом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследования σ , α , χ и R_x в интервале температур 80-300 К для твердых растворов составов: (Sb₂Te₃)_{0,74}(Bi₂Te₃)_{0,24}(Gd₂Te₃)_{0,02}(1), (Sb₂Te₃)_{0,72}(Bi₂Te₃)_{0,26}(Gd₂Te₃)_{0,02}(2), (Sb₂Te₃)_{0,74}(Bi₂Te₃)_{0,20}(Gd₂Te₃)_{0,06} представлены на рис. 1.

Из рисунка видно, что для всех трех составов удельная электропроводность образцов с уменьшением температуры растет (рис. 1,а) и температурная зависимость электропроводности носит металлический характер. Такой вид температурной зависимости электропроводности характерен для частично вырожденных полупроводников, где участвуют два механизма рассеяния носителей заряда: на заряженных примесях и тепловых колебаниях

решетки.

Температурные зависимости коэффициентов термо-э.д.с. для образцов всех составов носят одинаковый характер – с уменьшением температуры их значения уменьшаются (рис. 1, б). По знаку термо-э.д.с. ясно, что все три образца обладают *p*-типом проводимости.

Коэффициенты теплопроводности χ с уменьшением температуры растут (рис.1, в).

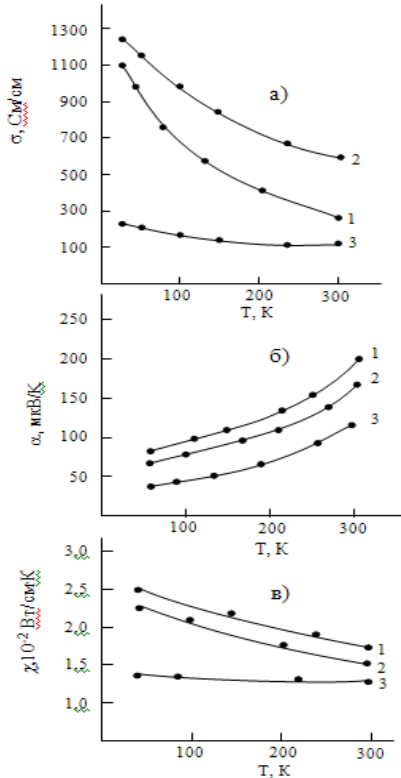


Рис.1. Температурная зависимость коэффициента удельной электропроводности (σ), термо-э.д.с. (α) и теплопроводности (χ):

- 1 - $(Sb_2Te_3)_{0,74}(Bi_2Te_3)_{0,24}(Gd_2Te_3)_{0,02}$;
- 2 - $(Sb_2Te_3)_{0,72}(Bi_2Te_3)_{0,26}(Gd_2Te_3)_{0,02}$;
- 3 - $(Sb_2Te_3)_{0,74}(Bi_2Te_3)_{0,20}(Gd_2Te_3)_{0,06}$.

Значения коэффициента Холла для образцов 1 и 3 очень близки, и составляют соответственно $0,23$ и $0,25 \text{ см}^3/\text{Кл}$, а для образца 2 он значительно больше и равен $2,58 \text{ см}^3/\text{Кл}$. Концентрация и подвижность дырок при комнатной температуре, вычисленные из коэффициента Холла составляет, соответственно $2,7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ и $\sim 61 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ для образца 1; $2,4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $\sim 1580 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ для образца 2 и $2,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ и $\sim 32 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ для образца 3.

При комнатной температуре термоэлектрическая эффективность, вычисленная из выражения $Z = (\alpha^2 \sigma) / \chi$ составляет $0,68 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$ для образца 1; $1,28 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$ для образца 2 и $0,20 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$ для образца 3.

Результаты исследований термоэлектрических характеристик синтезированных твердых растворов показали, что из них для работы при температурах выше 300K как термоэлектрический материал наиболее эффективен состав $(Sb_2Te_3)_{0,72}(Bi_2Te_3)_{0,26}(Gd_2Te_3)_{0,02}$.

Результаты исследований термоэлектрических параметров σ и α синтезированного нами нового тройного соединения $GdSbTe_3$ представлены на рис. 2.

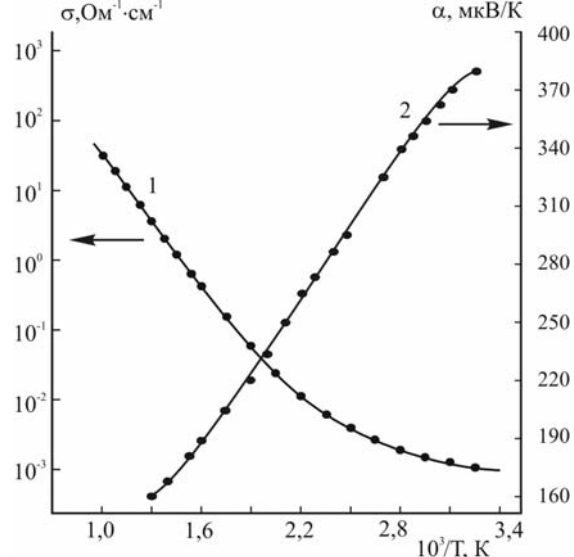


Рис.2. Температурная зависимость коэффициентов удельной электропроводности (σ) (1) и термо-э.д.с. (α) (2) тройного соединения $GdSbTe_3$

Из рис. 2 видно, что значение удельной электропроводности (σ) для тройного соединения $GdSbTe_3$ с ростом температуры в интервале температур $300-900 \text{ K}$ растет. В области температур $T < (400-450) \text{ K}$ удельная электропроводность меняется сравнительно слабо, что соответствует области примесной проводимости. В области температур $T > 450\text{K}$ удельная электропроводность от температуры зависит резко, что соответствует области собственной проводимости. При низких температурах (в области примесной проводимости) энергия активации проводимости составляет $\Delta E_n = 0,21 \text{ эВ}$. В области высоких температур (в области собственной проводимости) для ширины запрещенной зоны соединения $GdSbTe_3$ получено значение $\Delta E = 1,8 \text{ эВ}$.

Значение коэффициента термо-э.д.с. (рис.2,б) для исследуемого соединения $GdSbTe_3$ в интервале температур $300-900\text{K}$ с ростом температуры уменьшается. По знаку термо-э.д.с. установлено, что в области исследованных температур соединение $GdSbTe_3$ обладает *p*-типом проводимости. Видно, что для соединения $GdSbTe_3$ наблюдается характерная для полупроводников температурная зависимость электропроводности и термо-э.д.с.

[1] Л.И. Анатychук. Термоэлементы и термоэлектрические устройства. Киев, Наук. думка, 1979, 768 с.
 [2] Л.И. Иванова, М.А. Коржуев и др. Низкотемпературные термоэлектрические микрохолодильники, ис-

пользующие распределенный эффект Пельтье. Санкт-Петербург, 2004, с.422-427