

УДК 536.6

МАТЕРИАЛ ДЛЯ ОТРИЦАТЕЛЬНОЙ ВЕТВИ ТЕРМОЭЛЕМЕНТОВ
НА ОСНОВЕ $[\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-In}_2\text{Se}_3]\text{<CdCl}_2\text{>}$

Ф.К.АЛЕСКЕРОВ^а, ЭМЕЛЬ ЧИНГИ^б, Н.П.КЕКЕЛИДЗЕ^в, З. КВИНИКАДЗЕ^г,
В.А.АЛИЕВ^д И К.Ш.КАХРАМАНОВ^е

*НПО «Селен» Института физики АН Азербайджана
370143, Баку, ул. Ф.Агаева, 14^а*

*Стамбульский Технический Университет (Yildiz)
80270-Sisli-Istanbul TURKEY^б*

*Тбилисский университет пр. Чавчавадзе, 1,
380028 Тбилиси, Грузия^в*

*Институт физики АН Азербайджана
370143, Баку, пр.Г.Джавида33^д*

Твердые растворы в системе $[\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-In}_2\text{Se}_3]\text{<CdCl}_2\text{>}$ образуются по типу замещения в обеих подрешетках. При одновременном замещении Bi и Te на In и Se в Bi_2Te_3 происходит существенное снижение теплопроводности. Совместное действие такого замещения, препятствующее образованию антиструктурных дефектов висмута, приводит к уменьшению концентрации носителей тока. Дальнейшее легирование CdCl_2 позволяет получать оптимальные концентрации электронов в образцах, обладающих высокой термоэлектрической добротностью в области температур 200-400°K.

Пределы растворимости In_2Se_3 в Bi_2Te_3 при температуре эвтектики 850°K составляют 8моль% и уменьшаются до 5моль% при 670K [1].

Термоэлектрические свойства таких систем в области от 1моль% до 5моль% сильно меняются, а при содержании 2,8÷3,1моль.% In_2Se_3 в теллуриде висмута происходит инверсия знака проводимости с p- на n-тип. В области 0,3÷1,0моль.% In_2Se_3 в Bi_2Te_3 с соответствующими легирующими добавками можно найти сплавы, обладающие термоэлектрической эффективностью более $\sim 3 \cdot 10^{-3}\text{K}^{-1}$.

Нашей основной задачей явилось одновременное замещение Bi и Te в теллуриде висмута на индий и селен с целью уменьшения концентрации носителей тока, теплопроводности и увеличения температурного интервала, при котором $Z_{\text{ср}}$ сохраняет высокое значение.

Переход от теллурида висмута к тройным твердым растворам $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ образующихся по типу замещения $\text{Se} \rightarrow \text{Te}$ позволил создать эффективные электронные сплавы $Z_{\text{ср}} \approx 2.7 \cdot 10^{-3}\text{K}^{-1}$ при $T=300^\circ\text{K}$ [2-5].

Увеличение содержания In_2Te_3 в Bi_2Te_3 значительно снижает решеточную теплопроводность и уменьшает подвижность носителей тока. Измерения термоэдс (α) и электропроводности (σ) образцов в системе $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-In}_2\text{Se}_3$ в области от 0 до 5моль.% In_2Se_3 в направлении, параллельном оси спайности (C), показали, что термоэдс образцов возрастает при росте процентного содержания In_2Se_3 до 2моль %. После инверсии знака проводимости (при 2,7моль.%) α сначала растет, достигая значения $\alpha = -200\text{мкВ/град}$, а затем уменьшается. Электропроводность в этих областях вначале монотонно убывает до точки инверсии знака проводимости, далее резко возрастает [2].

Полученные зависимости термоэдс и электропроводности от процентного содержания селенида индия в теллуриде висмута являются следствием одновременного замещения в подрешетке полуметалла и халькогена, влияющего на концентрацию и подвижность носителей тока и находится в согласии с результатами исследований твердых растворов системы $[\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-In}_2\text{Te}_3]$ и $[\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3]$ [5-6].

В стехиометрическом теллуриде висмута всегда присутствует избыточный висмут, который в решетке образует антиструктурный тип дефектов, обуславливая дырочную проводимость.

Замещение атомов висмута и теллурида на более электроотрицательные индий и селен в четверной системе $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-In}_2\text{Se}_3$ сильно препятствует образованию антиструктурных дефектов висмута. Избыточный Bi переходит из антиструктурных мест в междоузельные и в этом положении дает один донор на дефект. Совместное действие этих дефектов приводит к уменьшению концентрации носителей, что и проявляется в уменьшении электропроводности вплоть до точки инверсии.

Анализируя вышеизложенное, мы пришли к выводу о том, что высокоэффективные сплавы данной четверной системы надо искать в области малых долей селенида индия в Bi_2Te_3 .

Нами был выбран сплав системы $\text{Bi}_2\text{Te}_3 \cdot 99.6\text{моль}\% \text{-In}_2\text{Se}_3 \cdot 0.4\text{моль}\%$ для легирования и получения оптимальной электронной концентрации. При этом использовались следующие материалы: Bi-0000 , переплавленный через капилляр; Te-TB-4 , переплавленный In-000 и Se-SBЧ-1 .

Образцы для измерений получали методом направленной кристаллизации. Диаметры образцов колебались от 7 до 10мм, при скорости прохода зоны $v=4\text{см/ч}$ и градиента температуры в расплаве у фронта кристаллизации $G=220+250\text{град/см}$. Далее образцы отжигались при температуре 600К в течение 7 суток. Полученные таким методом образцы имели однородную структуру.

Получение кристаллов сводилось к подбору оптимального режима. Компоненты сплава помещались в кварцевую ампулу предварительно вымытую в кислоте, спиртом и дистиллированной воде и высушенной при 150°C в течение 30 минут.

Охлаждение ампулы производилось вне печи. Полученное вещество измельчалось и помещалось в новую ампулу необходимого диаметра для выращивания. Чтобы устранить прилипание вещества к кварцу, ампулы, предназначенные для выращивания кристалла, предварительно графитизировались. С целью уплотнения вещества, ампулы помещали в вертикальную печь, плавил и выдерживали 10-15 минут. После уплотнения расплава ампула подвешивалась в предварительно отградуированной установке и выращивалась. Полученные слитки длиной 150-250мм посредством электронской резки разрезались на образцы длиной $15+20\text{мм}$. Далее измерялись α , σ , χ и их температурные зависимости. В системе $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-In}_2\text{Se}_3$, содержащей до 2моль% In_2Se_3 была построена и

сравнена с данными [2] зависимость параметра $\mu_0 \left(\frac{m^*}{m_0} \right)^{3/2}$ (где μ_0 - дрейфовая подвижность в отсутствии вырождения; m^* - эффективная масса плотности состояния, m_0 - масса свободного электрона) от химического потенциала ξ^* и α (Рис.1).

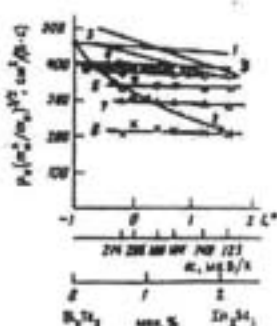


Рис.1

Зависимости параметра $\mu_0(m^*/m_0)^{3/2}\text{см}^2/(\text{В}\cdot\text{С})$ от α и ξ^* твердых растворов систем $[\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3]$ (1),

$[\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-In}_2\text{Se}_3]$ (2),

$\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ при $x=0$ - (3); 0,3моль - (4) и

системы $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-In}_2\text{Se}_3$ при 0,3 - (5); 0,5 - (6); 1,0 - (7); 2,0 - (8) и 0,4моль% In_2Se_3 - (9).

Здесь же приведены аналогичные зависимости для Bi_2Te_3 , $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ (кривые 1, 2 соответственно и 9-наши данные для $[\text{Bi}_2\text{Te}_3\cdot 99,6 \text{ моль \%} - \text{In}_2\text{Se}_3\cdot 0,4 \text{ моль \%}]$). Из данного рисунка видно, что по мере увеличения содержания In_2Se_3 в твердых растворах $n\text{-}[\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-In}_2\text{Se}_3]$ наблюдается значительно более резкое, чем в твердых растворах $n\text{-}[\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3]$,

снижение параметра $\mu_0 \left(\frac{m^*}{m_0}\right)^{3/2}$. При этом, в отличие от наблюдаемого в твердых

растворах $n\text{-}[\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3]$ уменьшения $\mu_0 \left(\frac{m^*}{m_0}\right)^{3/2}$ с уменьшением α в твердых

растворах $n\text{-}[\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-In}_2\text{Se}_3]$ величина $\mu_0 \left(\frac{m^*}{m_0}\right)^{3/2}$ практически от термоэда не зависит.

Это является причиной большой сглаженности кривых зависимости $\alpha^2\sigma$ от термоэда в области малых значений α , по сравнению с аналогичными кривыми систем $[\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3]$.

На основании изучения теплопроводности, термоэда и электропроводности Bi_2Te_3 в зависимости от содержания In_2Te_3 было установлено (Таблица 1), что при увеличении количества In_2Se_3 до 0,4 моль % наблюдается снижение теплопроводности.

Таблица 1

Зависимость α , σ , χ в $[\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-In}_2\text{Se}_3]\langle\text{CdCl}_2\rangle$ при изменении In_2Se_3 от 0,2 до 1 моль%

Содержание In_2Se_3 моль%	$\alpha \cdot 10^{-6}$ В/К	$\sigma \cdot 10^2$ См/М	$\chi \cdot 10^{-1}$ Вт/МК
0,2	225	750	12,0
0,3	222	800	12,1
0,4	220	900	12,0
0,5	220	740	11,9
1	215	700	11,8

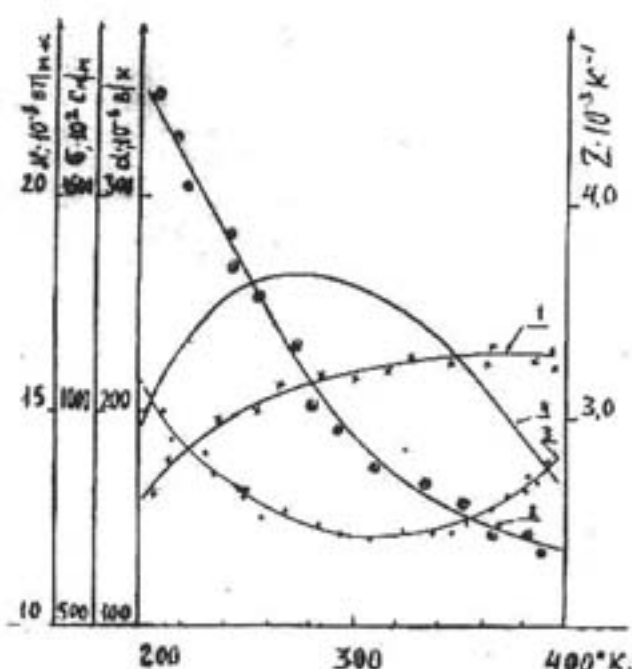
Были измерены температурные зависимости α , σ , χ серии образцов состава $[\text{Bi}_2\text{Te}_3\cdot 99,6 \text{ моль \%} - \text{In}_2\text{Se}_3\cdot 0,4 \text{ моль \%}]$. Параметры α , σ , χ одного из них приведены на Рис.2.

Рис.2

Температурные зависимости α , σ , χ и Z образца состава

$[\text{Bi}_2\text{Te}_3\cdot 99,6 \text{ мол \%} - \text{In}_2\text{Se}_3\langle\text{CdCl}_2\rangle]$

- 1 - термоэда,
- 2 - электропроводность
- 3 - теплопроводность
- 4 - термоэлектрическая добротность



Из Рис.2 видно, что наиболее эффективный сплав $[\text{Bi}_2\text{Te}_3 \cdot 99,6 \text{ моль \% In}_2\text{Se}_3 \cdot 0,4 \text{ моль \%}] \cdot \langle \text{CdCl}_2 \rangle$ обладает высокими значениями Z_m в области температур $200 \div 400 \text{ K}$ $Z_m = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ (при $T=300 \text{ K}$).

Следует особенно отметить тот факт, что максимальное значение термоэлектрической эффективности Z_m в данных твердых растворах не так сильно уменьшается с ростом температуры, как это имеет место в системе $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$. В связи с тем, что ширина запрещенной зоны E_g твердых растворов $[\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-In}_2\text{Se}_3]$ меньше, чем E_g твердого раствора $[\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3]$, наблюдаемая зависимость Z может быть объяснена отсутствием

зависимости $\mu_0 \left(\frac{m^*}{m_0} \right)^{3/2}$ от ξ^* . В случае, если в твердых растворах системы $[\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-In}_2\text{Se}_3]$

помимо дефектов типа Bi_{Te} имеют место также антиструктурные дефекты типа In_{Te} , то, так как у атомов In на три р-электрона меньше, чем у атомов Te , образование таких дефектов потребует перехода двух s-электронов In на р-уровни. Это должно привести к увеличению дырочной концентрации и небольшому росту E_g , что и наблюдается в твердых растворах системы $[\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-In}_2\text{Se}_3]$, при содержании In_2Se_3 до 0,4 моль %. При дальнейшем увеличении содержания In_2Se_3 может реализовываться другой механизм растворения, связанный с увеличением разности электроотрицательностей между подрешетками металла и халькогена (а следовательно увеличением полярности связи). Об этом механизме будет сказано в следующей публикации.

Предлагаемый материал получается при скоростях кристаллизации почти в два раза больших, чем скорости, при которых получается известный материал $n\text{-}(\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-In}_2\text{Se}_3)$. Это является следствием того, что состав предлагаемого материала значительно проще. Увеличение термоэлектрической эффективности материала n -типа до $Z_{\text{max}} \approx 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ приближает его Z до эффективности образцов p -типа, имеющих $Z_{\text{max}} \approx 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, и позволяет повысить коэффициент полезного действия термопреобразователей.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Научного Комитета НАТО в рамках Collaborative Linkage Grant CLG № 976815. Авторы искренне признательны Научной Программе НАТО за поддержку.

1. Н.Х.Абрикосов, Е.Г.Макареева, *Неорганические материалы*, **10** (1974) 1200.
2. К.Ш.Кахраманов, Р.М.Рошаль, М.И.Касимов, *Известия АН АР, серия физико-технических и математических наук*, №6 (1986) 57.
3. Л.В.Легета, Д.П. Белоцкий, *Неорганические материалы*, **16** (1980) 164.
4. Е.А.Гуриева, В.А.Кутасов, И.А.Смирнов, *ФТТ*, **В.6** (1964) 2453.
5. P.Lostak, J. Horak *Phys. State Sol.*, **76(a)** (1983) k 71.
6. S.Nakajima, *J.Phys. chem sol.*, **24** (1963) 479.

$[\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-In}_2\text{Se}_3] \cdot \langle \text{CdCl}_2 \rangle$ ƏSASINDA TERMOELEMENT ÜÇÜN TERMO ELEKTRİK MATERIALI

F.K.ƏLƏSGƏROV, EMEL ÇINQI, N.P.KEKELİDZE, Z.KVİNİKADZE,
V.A.ƏLİYEV, K.Ş.QƏHRAMANOV

$[\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-In}_2\text{Se}_3]$ – sistemin bərk məhlulu hə iki qəfəstə (Bi_2Te_3 -də) əvəz etməklə alınır Bi_2Te_3 -də eyni zamanda Bi və Te indium və selenlə əvəz edəndə bərk məhlulun istilik keçirməsi kəskin azalır. Birlikdə bu cürə əvəz etmə Bi antistruktur befəkti yaranmasına mane olur və yük daşıyıcılarının konsentrasiyasına təsir edir. Sonrakı ləqirə optimal konsentrasiyasına imkan yaradaraq maddənin termoelektrik effektivliyini artırır $Z_m = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ($T=300 \text{ K}$).

THE THERMOELEMENTS with NEGATIVE BRANCH
on the BASIC of [Bi₂Te₃-In₂Se₃]<CdCl₂>

F.K.ALESKEROV, EMEL CHINGI, N.P.KEKELIDZE, Z.KVINIKADZE, V.A.ALIYEV
AND K.SH.KAKHRAMANOV

The solid solutions [Bi₂Te₃-In₂Se₃] were formed by simultaneous substituting of bismuth and tellurium to indium and selenium as well as the considerable lowering of thermal conductivity has taken place. The combined effect of such substitutions hindering the forming of antistructural defects of bismuth has reduced to decrease of concentration of carriers of current. The further alloying with CdCl₂ has permitted to obtain the samples with the optimum concentration of electrons as well as with high thermoelectric durability $Z_m=3.5 \cdot 10^{-3} K^{-1}$ (T=300K).

Редактор: Дж. Абдинов