

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ КОМПЛЕКСНОЙ ПРИМЕСЬЮ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$

С.Ш.КАГРАМАНОВ

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

Приводятся результаты совместного влияния примеси меди и индия на электрические и механические свойства твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$. Получены оптимальные термоэлектрические параметры $Z=(2.8\text{-}2.9)\cdot 10^{-3}\text{град}^{-1}$ в твердом растворе $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ легированном медью и компенсированным индием. При этом прочность на сжатие увеличилась в 1.3 раза.

Соединения A^4B^6 широко используются в термоэлектрических преобразователях. Теллурид висмута – основной компонент материалов термоэлектрических преобразователей, работающих вблизи комнатной температуры, поэтому проблема увеличения термоэлектрической эффективности соединений A^4B^6 представляет как научный, так и практический интерес.

Соединения Bi_2Te_3 и Bi_2Se_3 относятся к группе слоистых полупроводников с ромбоэдрической структурой и пространственной группой симметрии $\text{R}_{3m}\text{-D}_{3d}^5$.

Элементарная ячейка в гексагональной упаковке состоит из трех пятислойных групп: $\dots\text{X}^{(1)}\text{-Bi-X}^{(2)}\text{-Bi-X}^{(1)}\dots$, ($\text{X}=\text{Se, Te}$)

Плоскости, упакованные атомами одного сорта, параллельны /0001/ [1]. Характер связи между атомами в одном слое и атомами разных слоев различен. Связи между квинтетами осуществляются силами типа Ван-дер-Ваальса, внутри квинтетов оба типа связи $\text{X}^{(1)}\text{-Bi}$ и $\text{Bi-X}^{(2)}$ являются ионно-ковалентными, причем доля ионности в связи $\text{X}^{(2)}\text{-Bi}$ существенно выше, чем в связи $\text{X}^{(1)}\text{-Bi}$. Таким образом, наличие слабой связи типа ван-дер-ваальсовой обуславливают малую прочность. Поэтому одним из путей упрочнения этих материалов и увеличения термоэлектрической эффективности является повышение сил межатомных связей легированием соответствующими примесями.

В [2] приводятся результаты исследования легирования и интеркалирования медью на термоэлектрические и механические свойства Bi_2Te_3 . В образцах Bi_2Te_3 , легированных медью, коэффициент прочности на сжатие $\sigma_{\text{сж}}$ увеличивается почти в пять раз. Однако при этом электропроводность возрастает, и потому ухудшаются термоэлектрические свойства. Таким образом, имеет место сильный донорный эффект меди в теллуриде висмута. Для получения низких концентраций носителей тока в образцах $\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle\text{Cu}\rangle$ необходимо использовать компенсирующие акцепторные примеси. В качестве компенсирующей примеси был использован Bi.

Висмут, замещая вакансии теллура, с одной стороны, как акцептор компенсирует донорное действие меди, а с другой, ослабляет упрочняющее действие. Висмут в теллуриде висмута является акцептором только при образовании антиструктурных дефектов Bi_{Te} , т.е. тогда, когда висмут занимает вакансии теллура или селена в Bi_2Te_3 или Bi_2Se_3 . Акцепторное действие дефектов Bi_{Te} обусловлено тем, что атом Bi имеет на один p-электрон меньше атомов Te, и для образования соответствующей связи один s-электрон атома Bi должен перейти на p-уровень. Последнее сопровождается образованием вакансий в валентной зоне. В случае образования междоузельных дефектов висмут ведет себя как донор. Образование антиструктурных дефектов превалирует при малом количестве вводимого избыточного Bi, пока не будут заполнены все вакансии Te, образующиеся при синтезе за счет легколечности теллура. При увеличении содержания Bi сверх предельного состава, указанного в таблице, он начинает

играть функцию донора и скомпенсировать донорное действие меди в этом случае невозможно.

В настоящем сообщении приводятся результаты исследования термоэлектрических и механических свойств твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$, легированных медью и индием.

Авторами [3] в качестве хорошо растворимой акцепторной примеси в системе $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ был использован свинец, а в качестве донорной примеси – медь. По мере компенсации электронов свинцом наблюдалось повышение α и снижение $\sigma_{\text{сж}}$. В [3] не удалось провести компенсацию. По-видимому, процентное содержание меди было велико.

Нами в качестве компенсирующей примеси (акцепторной добавки) в твердых растворах $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ был использован висмут. Показано, что компенсацию донорного действия меди висмутом удалось получить в системе $\text{Bi}_2\text{Te}_3(96\text{мол.}\%) - \text{Bi}_2\text{Se}_3(4\text{мол.}\%)$. На других составах, хотя и были получены упрочненные сплавы, однако, коэффициент термоэлектрической эффективности не превышал $2.5 \cdot 10^{-3} \text{град}^{-1}$. Поэтому для компенсации донорного действия меди в твердых растворах $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ нами был использован в качестве акцепторной примеси индий. Для проведения исследований были получены монокристаллы твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ методами Бриджмена и вертикально направленной кристаллизацией из компонент со стехиометрическим соотношением и примесями. При этом использовались висмут марки Вi-0000, теллур марки ТВ-4, селен марки ОСЧ, медь марки В4, индий марки В4. Исходные компоненты вакуумировались в кварцевых ампулах при остаточном давлении 10^{-3} мм рт.ст. Синтез проводился при температуре $1000 \pm 5\text{K}$ в течение часа. После охлаждения полученные слитки помещались в графитизованные ампулы диаметром 8 мм для проведения кристаллизации. Зонно-направленная кристаллизация проводилась при скорости перемещения зоны 3 см/час. Затем полученные слитки электроискровым методом нарезались на образцы высотой 25 мм для измерения термоэлектрических параметров, в виде параллелепипедов размерами 2,5x2,5x5 мм для измерения предела прочности на сжатие, и размерами 3x3x15 мм для измерения физических параметров в направлении, перпендикулярном плоскостям спайности кристаллов. Данные приведены в таблице.

Как было отмечено выше, увеличение только количества меди приводит к упрочнению сплава, однако, при этом термоэлектрическая эффективность сплава ухудшается. Для уменьшения донорного действия меди увеличивалось количество примеси индия, которая, замещая вакансии теллура, с одной стороны, действует как акцептор, а, с другой стороны, ослабляет упрочняющее действие. Антиструктурные дефекты In_{Te} создают в валентной зоне большее число вакансий, чем антиструктурные дефекты Bi_{Te} , так как у атома индия на три р-электрона меньше, чем у атомов теллура. Для образования таких дефектов необходим переход двух s-электронов индия на р-уровни [4]. Образование дефекта типа In_{Te} превалирует при малых количествах вводимого индия, пока не будут заполнены все вакансии теллура. При увеличении количества индия сверх предельного значения, т. е. свыше 0.4 мол.%, он начинает играть роль донора, и скомпенсировать донорное действие в этом случае невозможно. Кроме того, с увеличением содержания индия резко падает коэффициент $\alpha^2\sigma$, что связано с сильным рассеянием носителей тока на ионизованных атомах индия [4]. Увеличение содержания меди приводит к увеличению общей теплопроводности. Если же ввести в сплав медь в меньшем количестве (меньше 0.4 мол.%), то прочность на сжатие становится менее 2.4кг/мм^2 . Таким образом, проведенные исследования позволили получить в твердом растворе $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$, легированном медью и

компенсированном индием, оптимальные термоэлектрические параметры и сохранить высокую термоэлектрическую эффективность $Z=(2.8-2.9) \cdot 10^{-3} \text{град}^{-1}$, при этом прочность на сжатие увеличилось в 1.3 раза.

Таблица.

Свойства твердых растворов системы Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3 , легированных комплексной примесью индия и меди.

№	Наименование материала	Процентное содержание	$\alpha \cdot 10^{-6}$, В/К	$\sigma \cdot 10^2$, Ом/м	$\alpha \cdot 10^{-2}$ ВТ/м·К	$Z \cdot 10^{-3}$, К ⁻¹	$\sigma_{\text{сж}}$, кгс/мм ²
1.	Bi_2Te_3	95,0114	-225	940	16,9	2,8	2,8
	Bi_2Se_3	3,9583					
	Cu	0,6198					
	In	0,4113					
2.	Bi_2Te_3	95,2736	-195	1350	17,2	2,8	3,2
	Bi_2Se_3	3,9678					
	Cu	0,6213					
	In	0,1374					
3.	Bi_2Te_3	95,1310	-235	800	16,4	2,8	2,8
	Bi_2Se_3	3,914					
	Cu	0,4960					
	In	0,4116					
4.	Bi_2Te_3	95,3928	-215	1000	17,1	2,9	3,0
	Bi_2Se_3	3,9724					
	Cu	0,4971					
	In	0,1375					
5.	Bi_2Te_3	94,9543	-200	1280	17,8	2,	3,2
	Bi_2Se_3	3,3539					
	Cu	0,6809					
	In	0,4109					
6.	Bi_2Te_3	95,0184	-180	1500	18,6	2,6	3,4
	Bi_2Se_3	3,9577					
	Cu	0,6813					
	In	0,3426					
7.	Bi_2Te_3	95,0198	-160	1810	19,2	2,4	4,2
	Bi_2Se_3	3,9566					
	Cu	0,6811					
	In	0,3425					
8.	Bi_2Te_3	95,2556	-235	830	16,4	2,8	2,4
	Bi_2Se_3	3,9660					
	Cu	0,4350					
	In	0,3434					
9.	Bi_2Te_3	95,2335	-220	850	-	-	2,6
	Bi_2Se_3	3,9846					
	Cu	0,4368					
	In	0,3449					

1. P.W.G.Wycoff, *Crystal Structures*, **2** (1967) 588.
2. T.G.Kerimova, S.Sh.Kahramanov, E.M.Maharramov, *2-nd International Conference in Technical and Physical Problems in Power Engineering*, 6-8Sept., (2004) 349.
3. Г.Н.Гордякова, Г.В.Кокош, С.С.Синани, *ЖТФ*, **28** 1 (1958) 3.
4. К.Ш.Кахраманов, Р.М.Рошаль, Л.И.Алиева, М.И.Касимов, *Известия АН СССР, сер. Неорганические материалы*, **22** (1988) 1954.

**$\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ BƏRK MƏHLULLARININ ELEKTRİK VƏ MEKANİKİ XASSƏLƏRİNƏ MİS
VƏ İNDİUM AŞQARLARININ BİRGƏ TƏSİRİ**

S.Ş.QƏHRƏMANOV

$\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ bərk məhlullarının elektrik və mexaniki xassələrinə mis və indium aşqarlarının birgə təsirinin nəticələri göstərilmişdir. Göstərilmişdir ki, mis və kompensə olunmuş indiumla aşqarlanmış $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ bərk məhlullarında optimal termoelektrik parametrləri alınmışdır: $z=(2,8\div 2,9)\cdot 10^{-3}\text{dər}^{-1}$. Bu halda sistemin möhkəbliyi 1,3 dəfə artmışdır.

**INFLUENCT DOPED BY A COMPLEX IMPYRITY ON MECHANICAL AND
THERMOELECTRIC PARAMETERS**

S.Sh.KAHRAMANOV

The results of the influence of copper and indium impurities on electrical and mechanical properties of $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ solid solutions have been reported. It was shown that for $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ solid solutions doped with copper and compensated with indium the optimal thermoelectric parameters were obtained: $z=(2,8\div 2,9)\cdot 10^{-3}\text{deg}^{-1}$. The hardness of this system is increased for 1,3 time.

Редактор:Э.Гусейнов