

УДК 546 (87.24.+815.86.87.24 )

## ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-PbSb}_2\text{Bi}_2\text{Te}_7$ В ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУР 100-700К

Гурбанов Г.Р.

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

Впервые методами комплексного физико-химического анализа в широком интервале концентрации был исследована система  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-PbSb}_2\text{Bi}_2\text{Te}_7$ . Установлено что в системе существует неограниченная растворимость в жидкой и обоих твердых фазах. Измерены электропроводность, коэффициент термо-э.д.с, теплопроводность и рассчитано термоэлектрическая эффективность в интервале температур 100-700К, монокристаллов твердых растворов системы  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-PbSb}_2\text{Bi}_2\text{Te}_7$ , вращенных по методу Чохральского и подпиткой жидким расплавом. Оценен характер изменения этих свойств в зависимости от состава кристаллов.

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

## THERMOELECTRIC PROPERTIES OF MONO CRYSTALS OF SOLID SOLUTIONS OF $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-PbSb}_2\text{Bi}_2\text{Te}_7$ SYSTEM AT 100-700K TEMPERATURE

Gurbanov G.R.

*Azerbaijan State Oil and Industry University, Baki, e-mail: ebikib@mail.ru*

For the first time  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-PbSb}_2\text{Bi}_2\text{Te}_7$  system was investigated in a wide concentration range by complex physical and chemical analysis methods. It has been determined that there is unlimited solution in liquid and solid phases of the system. Electroconductivity, thermoelectric coefficient, heat transfer have been measured and thermoelectric efficiency of monocrystals of solid solutions of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-PbSb}_2\text{Bi}_2\text{Te}_7$  rotated on chokhralsky method and fed with liquid melt at 100 – 700k temperature range. The of the change of these properties depending on crystals composition has been evaluated.

**Keywords:** electroconductivity, thermoelectric coefficient, thermal conductivity, thermoelectric efficiency

В настоящее время активно развивается направление по поиску новых термоэлектрических материалов на основе тройных или четверных халькогенидов со сложными кристаллическими решетками.

Как известно, термоэлектрическая добротность  $ZT$  определяется комбинацией трех основных параметров термоэлектрики: термо-э.д.с. ( $\alpha$ ), электропроводности ( $\sigma$ ) и общей теплопроводности ( $K_{tot}$ ), складывающейся из ее решеточной ( $K_{ph}$ ) и электронной ( $K_{el}$ ) составляющих ( $ZT = \alpha^2 \sigma T / (K_{el} + K_{ph})$ ). Из последнего соотношения следует, что для получения эффективного термоэлектрического материала (ТЭМ) необходимо иметь высокие значения  $\alpha$  и  $\sigma$  и низкие значения  $K_{tot}$ .

В настоящее время в термоэлектричестве активно развивается направление по поиску и изучению новых сплавов на основе соединений со сложными кристаллическими структурами, характеризующихся низкими значениями теплопроводности [4, 5].

Одним из быстро развивающихся в настоящее время направлений поиски эффективных термоэлектрических материалов является создание многокомпонентных сплавов с длиннопериодными кристаллическими структурами [3]. Такие материалы

обладают сложным энергетическим спектром и высокими значениями коэффициента термо-э.д.с. В то же время для них характерны низкие значения теплопроводности, так как большие размеры элементарной ячейки и большие атомные массы элементов способствуют эффективному рассеянию фононов.

Известно, что для р-ветвей термобатарей работающих в области комнатной температуры, используют материалы на основе твердого раствора 75 мол.%  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  + 25 мол.%  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  имеющих  $Z = 3 \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1}$ . Однако с повышением или понижением температуры  $Z$  таких материалов сильно падает. Поэтому легированием  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  соединением  $\text{PbSb}_2\text{Bi}_2\text{Te}_7$  можно стабилизировать КПД материала.

Исследование систем  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-PbSb}_2\text{Bi}_2\text{Te}_7$  показало, что в них образуются непрерывные области твердых растворов [1], поэтому изучение их термоэлектрических свойств позволяет получить материалы с высокими значениями КПД.

При соотношении исходных теллуридов 1:1 в системе  $\text{PbSb}_4\text{Te}_7\text{-PbBi}_4\text{Te}_7$  существует соединение состава  $\text{PbSb}_2\text{Bi}_2\text{Te}_7$ , плавящееся с открытым максимумом при 850 К. Индуцирование рентгенограммы четверного соединения  $\text{PbSb}_2\text{Bi}_2\text{Te}_7$  показало что оно

относится к структурному типу тетрадита с параметрами элементарной ячейки:  $a = 4,424$ ;  $c = 41,38 \text{ \AA}$ ; пр.гр. R3m:  $z = 3$  [1].

**Целью исследования настоящей работы является** – выращивание направленных кристаллов ряда слоистых твёрдых растворов получены в системах  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-PbSb}_2\text{Bi}_2\text{Te}_7$ , рентгенографическое и металлографическое исследование этих кристаллов, а также исследование их термоэлектрических свойств в интервале температур 100-700К.

### Материалы и методы исследования

Сплавы синтезировали в вакуумированных кварцевых ампулах из элементов, взятых в соответствующих соотношениях, при 950К в течение 5 ч с последующим охлаждением на воздухе. В качестве исходных материалов использовали Pb,Sb,Bi Te высокой чистоты содержанием основного вещества не менее 99,999% образцы отжигали при 650К в течение 1100 ч, после чего закаливали в воду со льдом.

Полученные сплавы были компактными, устойчивыми на воздухе и к органическим растворителям, взаимодействовали с концентрированными минеральными кислотами ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HNO}_3$  и др.)

Исследование отожженных сплавов проводили методами ДТА, РФА, МСА, путем измерения микротвердости и определения плотности.

ДТА осуществляли на пирометре НТР-72 с применением Pt-Pt/Rh – термопары. Запись кривых нагревания и охлаждения проводили в откачаных до 0,1 Па кварцевых сосудиках Степанова. Общая навеска составляла 1 г. Эталонном служил прокаленный  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , РФА осуществляли на дифрактометре ДРОН -3

( $\text{CuK}_\alpha$  –излучение,  $\text{Ni}$  –фильтр, до  $2\theta = 100^\circ$ ), микроструктурный анализ – на микроскопе марки МИМ-7.

Микротвердость измеряли на ПМТ-3. Плотность сплавов определяли пикнометрическим методом, в качестве наполнителя использовали толуол.

Монокристаллы выращивали по методу Чохральского в направлении параллельном плоскостям скола, с подпиткой растущего кристалла расплавом, используя плава яющий тигель. Шихту для выращивания готовили сплавлением в вакуумированных кварцевых ампулах рассчитанных количеств материалов (Pb, Sb, Bi, Te) содержащих 99,999 мас% основного вещества. Исследовали монокристаллы твердых растворов системы  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-PbSb}_2\text{Bi}_2\text{Te}_7$ , содержащие 0,10,20,25,50,75 и 100 моль %  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

Измерения коэффициента термо-эдс и электропроводности образцов в интервалах температур 100-300 и 300-700К проводили в направлении, параллельном плоскостям скола в криостатах, описанных в [2].

Для некоторых монокристаллов были определены температурные зависимости теплопроводности.

По этими данными были найдены наклоны кривых решеточной составляющей теплопроводности для различных температурных областей, основываясь на этих зависимостях, провели расчет зависимости  $K_{\text{реш}}(T)$  для всех исследованных кристаллов и оценили температурные зависимости коэффициента термоэлектрической эффективности в интервалы 100-700К.

### Результаты исследования и их обсуждение

Зависимости коэффициента термо-эдс и электропроводности в интервале температур 100-700 К для монокристаллов твердых растворов  $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{1-x}(\text{PbSb}_2\text{Bi}_2\text{Te}_7)_x$  представлены на рис. 1 и 2.

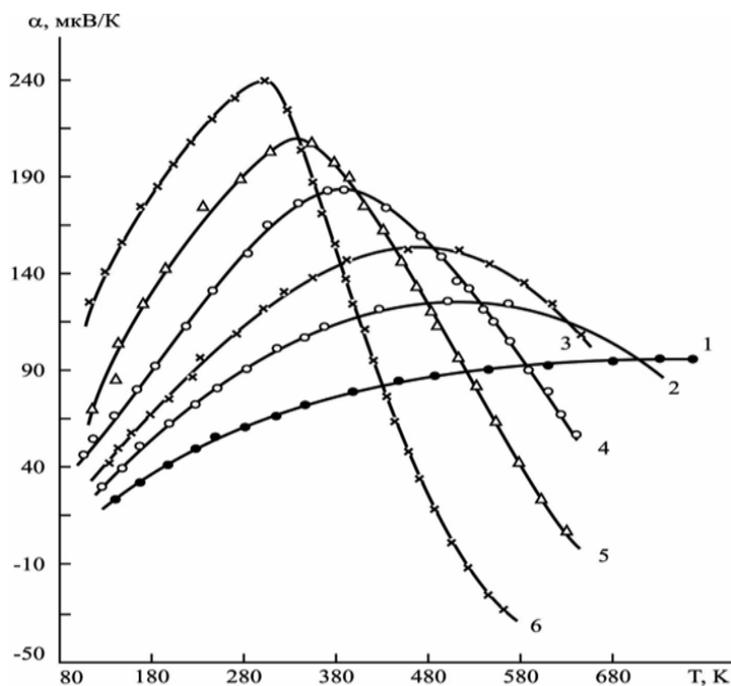


Рис. 1. Температурные зависимости коэффициента термо-эдс монокристаллов системы  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-PbSb}_2\text{Bi}_2\text{Te}_7$  содержащих 0 (1), 10 (2), 20 (3), 40 (4), 75 (5) и 100 мол %  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$

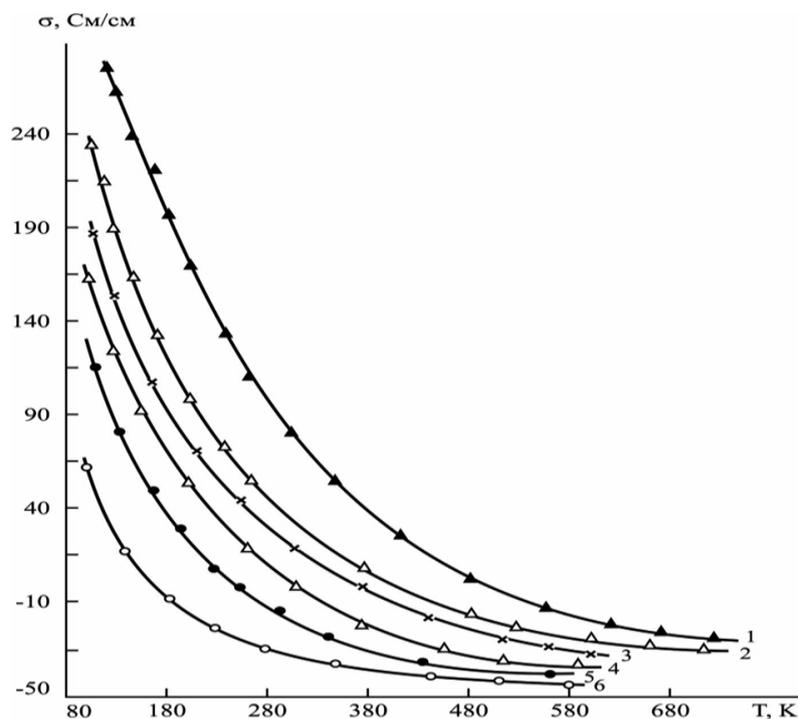


Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности монокристаллов системы  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-PbSb}_2\text{Bi}_2\text{Te}_7$ , содержащих 0 (1), 10 (2), 20 (3), 40 (4), 75 (5) и 100 мол. %  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (6)

Максимальные значения  $\alpha$ ,  $\alpha^2\sigma$  и коэффициента термоэлектрической эффективности ( $Z_{\max}$ ), минимальные значения  $\sigma$ , температуры экстремумов ( $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ ,  $T_4$ ), показатели температурных зависимостей коэффициента термо-эдс (A) и электропроводности ( $\kappa$ ) для монокристаллов твердого раствора системы  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-PbSb}_2\text{Bi}_2\text{Te}_7$

$\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , мол. %	0	15	25	30	35	45	55	80	95	100
$\alpha_{\max}$ , мкВ/К	104	140	173	197	173	189	200	227	260	250
$T_1$ , К	640	480	440	380	430	390	370	330	300	310
$\alpha$ , мкВ/К	50	73	111	154	126	146	131	150	160	166
$\sigma_{\min}$ , См/см	< 750	< 700	< 800	620	670	537	570	537	395	420
$T_2$ , К	> 727	> 690	> 660	560	680	570	460	420	380	380
$Z \cdot 10^3$ , К <sup>-1</sup>	1,5	1,7	1,4	1,8	1,7	1,8	1,9	2,1	2,0	2,0
$(\alpha^2\sigma)_{\max} \cdot 10^6$ , Вт/(см·К)	31	44	53	49	50	43	41	49	50	47
$T_3$ , К	260	240	340	300	320	392	230	180	180	150
$Z_{\max} \cdot 10^3$ , К <sup>-1</sup>		1,7	2,6	2,5	2,8	2,5	2,5	3,2	2,7	1,8
$T_4$ , К		340	380	320	360	360	280	280	280	340

С увеличением температуры  $\alpha$  растет, затем уменьшается при приближении к области собственной проводимости. С увеличением содержания  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  в кристалле происходит смещение максимума коэффициента термо-эдс в сторону более низких температур, при этом он становится более резким.

Так, для  $\text{PbSb}_2\text{Bi}_2\text{Te}_7$   $\alpha$  возрастает от 35 до 100 мкВ/К с ростом температуры

от 100 до 500 К, затем почти не изменяется и составляет величину  $102 \pm 2$  мкВ/К в области температур 500-700 К, а для монокристалла  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$   $\alpha_{\max} = 250$  мкВ/К при 310 К и резко уменьшается с ростом температуры выше 320 К (рис. 1). Температуры ( $T_1$ ), при которых достигаются максимальные значения  $\alpha$  для всех исследованных кристаллов приведены в таблице. Приведена оценка показате-

лей температурной зависимости кривых  $\alpha = f(\ln T)$  в области температур выше Дебая (160 К для  $\text{PbSb}_2\text{Bi}_2\text{Te}_7$  и 155,5 К для  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) до температуры на 50 К ниже температуры максимума  $\alpha$ . Тангенсы угла этих кривых (А) также приведены в таблице. Для монокристаллов твердых растворов системы  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-PbSb}_2\text{Bi}_2\text{Te}_7$ , содержащих свыше 20 мол. %  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , А составляет 126-566 мкВ/К. Теоретическое значение – 129 мкВ/К при допущении параболической зонной структуры, акустического механизма рассеяния, когда эффективная масса носителей не зависит от температуры.

Электропроводность образцов уменьшается с ростом температуры (рис. 2.), причем логарифмические зависимости электропроводности от температуры не являются линейными. Тангенсы угла наклона кривых  $\ln \sigma = f(\ln T)$  зависят от состава кристаллов и составляют  $k = 1,8-2,1$  для кристаллов с содержанием  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  свыше 35 мол. % и  $k = 1,4$  для  $\text{PbSb}_2\text{Bi}_2\text{Te}_7$  (таблица). Несоответствие наклонов кривых  $\alpha(T)$  и  $\sigma(T)$  теоретическим значениям объясняется зависимостью эффективной массы носителей тока от температуры, которая может меняться с температурой как из-за теплового расширения и гармонических колебаний решетки, так и вследствие заполнения состояний с более высокой энергией, если энергетический спектр носителей заряда отличается от простого квадратичного закона.

Для  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  отклонение от стехиометрии меньше по сравнению с  $\text{PbSb}_2\text{Bi}_2\text{Te}_7$  и возможно изменение типа проводимости за счет введения избыточного теллура или легирования донорными примесями. При комнатной температуре в монокристаллах четверного соединения  $\text{PbSb}_2\text{Bi}_2\text{Te}_7$  подвижность дырок составляет  $\mu_p \sim 400 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ , в монокристаллах  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  –  $\mu_p \sim 600 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ , а подвижность электронов  $\mu_n = 1200 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ , поэтому для кристаллов твердых растворов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-PbSb}_2\text{Bi}_2\text{Te}_7$ , содержащих свыше 50 мол. %  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , в области собственной проводимости при температурах выше 500 К изменяется тип проводимости (рис. 1).

Был проведен расчет параметра термоэлектрической мощности ( $\alpha^2\sigma$ ) для указанных выше монокристаллов в интервале температур 80-700 К (таблица). Температура максимума ( $T_3$ ) и величина этого параметра зависят от состава твердого раствора. Наибольшая величина  $\alpha^2\sigma = 53 \cdot 10^{-6} \text{ Вт}/(\text{см}\cdot\text{К})$  при 340 К была получена для монокристалла  $\text{Pb}_{0,8}\text{Sb}_{1,6}\text{Bi}_2\text{Te}_{6,2}$ . Для монокристаллов, содержащих свыше 75 мол. %

$\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , ( $\alpha^2\sigma$ )<sub>max</sub> составляет  $(47-50) \cdot 10^{-6} \text{ Вт}/(\text{см}\cdot\text{К})$  при 180 К.

Чтобы оценить величину коэффициента термоэлектрической эффективности ( $Z = \alpha^2\sigma/\chi$ ) в интервале 100-700 К был проведен расчет зависимостей  $\chi(T)$  с использованием результатов измерений теплопроводности при комнатной температуре и температурных зависимостей теплопроводности для некоторых монокристаллов (рис. 3).

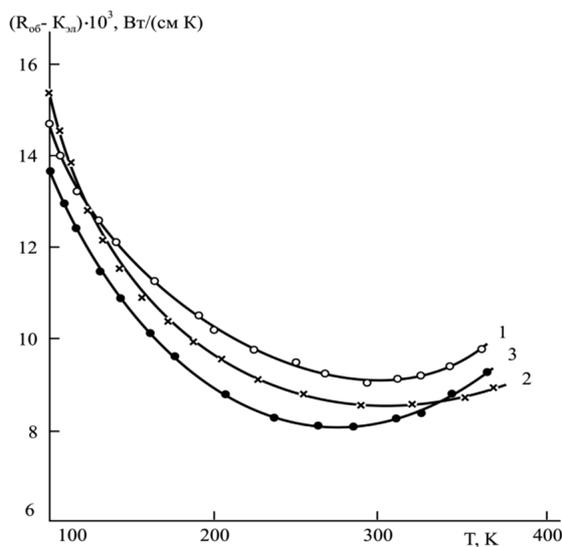


Рис. 3. Температурные зависимости ( $\alpha_{\text{эп}} - \kappa_{\text{эп}}$ ) монокристаллов  $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{1-x}(\text{PbSb}_2\text{Bi}_2\text{Te}_7)_x$ , содержащих 0 (1), 4 (2) и 7 (3) мол. %  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

Согласно этим измерениям, при низких температурах решеточная составляющая теплопроводности изменяется как  $\chi_{\text{реш.}} \sim T^{-0,5}$  до температуры на  $\sim 50$  К ниже  $T_1$  для кристаллов с 25 и 40 мол. %  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и  $\chi_p \sim T^{-0,83}$  для кристалла с 50 мол. %  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  до температуры на  $\sim 100$  К ниже  $T_1$ , для  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  в низкотемпературной области  $\chi_p \sim T^{-1}$ . Затем происходит перегиб кривых  $\chi(T)$ , и выше  $T_1$  теплопроводность резко возрастает за счет теплопроводности, обусловленной биполярной диффузией ( $\chi_{\text{об.}} - \chi_{\text{эк.}} \sim T^{1,8}$ ).

Зависимости  $Z(T)$  для некоторых монокристаллов представлены на рис. 4, в таблице приведены значения  $Z_{\text{max}}$  и температуры ( $T_4$ ), при которых они достигаются. Максимальная величина  $Z$  для кристаллов, содержащих от 20 до 90 мол. %  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , составляет  $(2,5-3,1) \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$  при 280-380 К. При температурах выше 300 К эффективность кристаллов, содержащих свыше 60 мол. %  $\text{PbSb}_2\text{Bi}_2\text{Te}_7$ , более высокая, чем для монокристаллов с меньшим содержанием  $\text{PbSb}_2\text{Bi}_2\text{Te}_7$ .

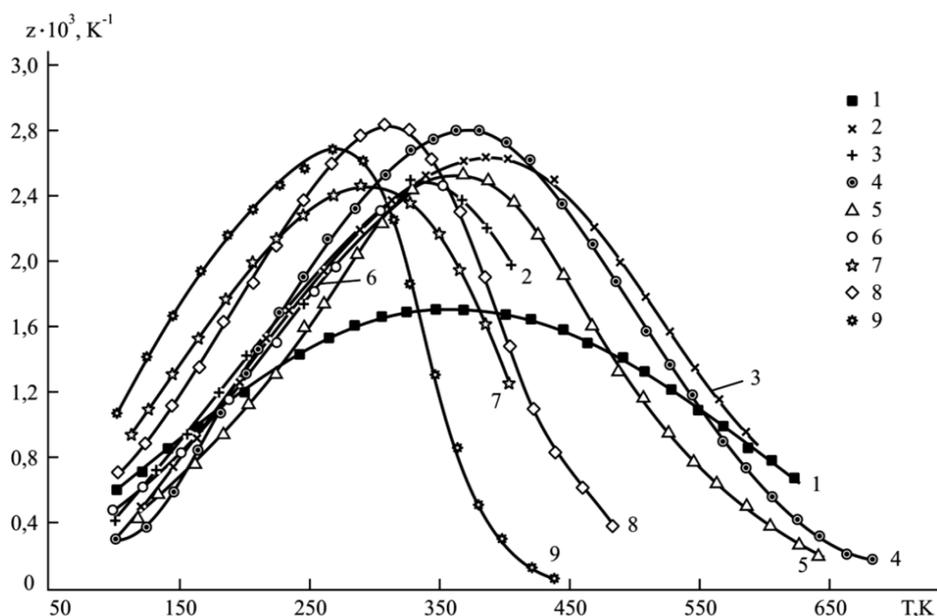


Рис. 4. Температурные зависимости коэффициента термоэлектрической эффективности монокристаллов системы  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-PbSb}_x\text{Bi}_{1-x}\text{Te}_3$ , содержащих 10 (1), 20 (2), 25 (3), 30 (4), 35 (5), 40 (6), 50 (7), 60 (8), 90 мол. %  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (9)

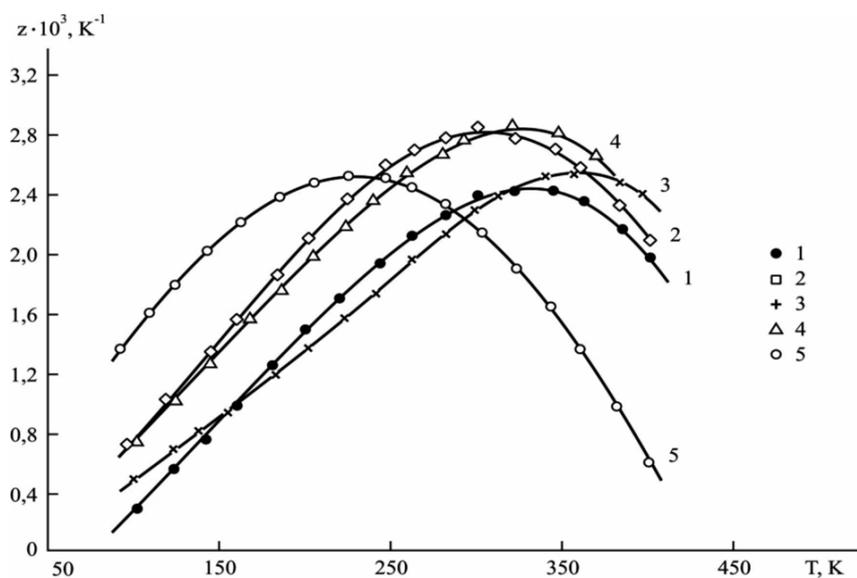


Рис. 5. Температурные зависимости коэффициента термоэлектрической эффективности монокристаллов  $\text{Pb}_{0.75}\text{Sb}_{0.5}\text{Bi}_2\text{Te}_6$ , содержащих 0 (1) и 4 мол. %  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  (2) и  $\text{Pb}_{0.6}\text{Sb}_{1.2}\text{Bi}_2\text{Te}_{5.4}$ , содержащих 0 (3), 4 (4) и 7 мол. %  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  (5)

Повышение термоэлектрической эффективности монокристаллов этой системы, особенно при низких температурах, возможно за счет их легирования  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . Это было установлено при исследовании монокристаллов, содержащих 25 и 40 мол. %  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , легированных  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . Согласно экспериментальным данным, характер зависи-

мости решеточной составляющей теплопроводности для указанных выше твердых растворов не меняется при их легировании  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  (рис. 5). Так как добавление  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  уменьшает концентрацию носителей тока в кристаллах, то при легировании  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  происходит смещение  $Z_{\text{max}}$  в области более низких температур (рис. 5).

**Выводы**

1. В интервале температур 100-700 К исследованы термоэлектрические свойства монокристаллов твердых растворов системы  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-PbSb}_2\text{Bi}_2\text{Te}_7$  выращенных по методу Чохральского с подпиткой жидким расплавом.

2. С увеличением содержания  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  в кристаллах происходит смещение максимума коэффициента термо – э.д.с в сторону более низких температур, при этом он становится более резким.

3. В области примесной проводимости для монокристаллов содержащих свыше 20 мол %  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , наклоны кривых  $\ln\sigma = f(\ln T)$  и  $\alpha = f(\ln T)$  составляют 1,8-2,1 и (126-166) мкВ/К соответственно.

4. Для кристаллов твердых растворов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-PbSb}_2\text{Bi}_2\text{Te}_7$ , содержащих свыше 50 мол %  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  в области собственной проводимости при температурах выше 500К изменяется тип проводимости.

5. Оценки коэффициента термоэлектрической эффективности монокристаллов показало что для кристаллов содержащих от 20 до 90 мол %  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $Z_{\text{max}} = (2,5 - 3,1) \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$  при температурах 280-300 К.

6. При температурах выше 300К значение  $Z$  кристаллов содержащих с выше 60 мол %  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , более высокая, чем для монокристаллов с меньшим содержанием  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Дальнейшее повышение эффективности монокристаллов при низких температурах возможно за счет их легирования  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ .

**Список литературы**

1. Гурбанов Г.Р. Физико-химические основы получения сложных полупроводников на основе халькогенидов гадолиния и элементов подгруппы германия, мышьяка. Автореф. дис. док. хим. наук. – Баку. 2014. – 60 с.
2. Иванова Л.Д., Гранаткина Ю.В., Сидаров Ю.А. Электрофизические свойства монокристаллов теллурида сурьмы, легированных селеном и висмутом // Неорган. материалы. – 1999. Е.35. № 1. – С. 44–52.
3. Chung D.Y., Hogan T., Setrindeer J. et al. Complex Bismuts Chaleogenides as Thermoelectrics. // Proc. XVI Int Conf. on Thermoelectrics. Dresden. Germany, IEEE, Inc. USA. Danvers, 1997, P.459–462.
4. Kanatridis M.G. The Role of Solid State Chemistry in the Discovery of New Thermoelectric Materials in a Semiconductors and Semimaterials // Ed. Terry M. Trit. San Diego. San Francisco: N.Y.: Boston: London: Sydney: Tokyo: Academ.Press.2001 V.69.P.51.98.
5. Goldimid H.J. Possibilities for Improvement in Thermoelectric Refrigeration // Proc. 18th Int. Conf on Thermoelectrics (August 29 –September 2, 1999) Baltimore: IEEE. 1999. P. 531–535.