

УДК 546 (815.86.87.24)

**ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ ГАЛЛИЕМ, ХРОМОМ
И ЖЕЛЕЗОМ НА СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ
НОВОЕ СЛОИСТОЕ ЧЕТВЕРНОЕ СОЕДИНЕНИЕ $PbSb_2Bi_2Te_7$**

Гурбанов Г.Р., Исмайлова Р.А.

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

Изучено влияние ряд легирующих примесей (Ga, Cr, Fe) на термоэлектрические свойства монокристаллов четверное слоистых соединений $PbSb_2Bi_2Te_7$. При легировании Ga безразмерная термоэлектрическая эффективность (ZT) $PbSb_2Bi_2Te_7$, значительно повышается. При легировании хромом происходит изменение полярность, что вызывает изменение концентрации заряженных точечных дефектов и как следствие изменение концентрации дырок. Исследование термоэлектрических свойств материалов $PbSb_2Bi_2Te_7$, легированных железом показало, что повышение концентрации Fe в образцах увеличивается сопротивление и коэффициент Холла, т.е., проявляется донорный характер желез. Ферромагнетизм в $PbSb_2Bi_2Te_7 \times Cr$ и $PbSb_2Bi_2Te_7 \times Fe$ проявляется при низких температурах.

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

**INFLUENCE OF DOPING GALLIUM, CHROMIUM
AND IRON ON THE PROPERTIES OF SINGLE CRYSTALS
NEW LAYERED QUATERNARY COMPOUNDS $PbSb_2Bi_2Te_7$**

Gurbanov H.R., Ismailova R.A.

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

The effect of the number of dopant (Ga, Cr, Fe) on the thermoelectric properties of single crystals of layered compound quadruple $PbSb_2Bi_2Te_7$. Upon doping Ga dimensionless thermoelectric figure of merit (ZT) $PbSb_2Bi_2Te_7$, increased significantly. When alloyed with chromium, a change in the polarity that causes a change in the concentration of charged point defects, and as a consequence of changes in the concentration of holes. Investigation of the thermoelectric material properties $PbSb_2Bi_2Te_7$, alloyed iron showed that increasing the concentration of Fe in the samples increased resistance, and Hall coefficient, i.e., donor character appears glands. Ferromagnetism in $PbSb_2Bi_2Te_7 \times Cr$ and $PbSb_2Bi_2Te_7 \times Fe$ appears at low temperatures.

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

Теллуриды элементов IV и V группы и сплавы на их основе нашли широкое применение при создании термоэлектрических (ТЭ) генераторов. Материалы на основе твердых растворов халькогенидов висмута и сурьмы используются для изготовления термоэлектрических охладителей и генераторов различного назначения. В настоящее время актуальной является задача охлаждения за счет создания эффективных материалов для различных каскадов термоэлектрических охладителей [2-5].

В последнее время были достигнуты существенные достижения в информационных технологиях, микроэлектронике, где наряду с традиционными приборами с зарядовой связью стали использовать спин электрона. За открытие и практическое применение эффекта гигантского магнетосопротивления в 2007 г. ученым А. Ферту (A. Fert) и П. Грюнбергу (P. Grunberg) была присуждена Нобелевская премия по физике. При введении в кристаллическую решетку полупроводника атомов магнитной примеси в небольшом количестве так, что прямое обменное взаимодействие между

магнитными атомами отсутствует, образуется так называемый разбавленный магнитный полупроводник. До настоящего времени было установлено, что такие материалы на основе элементов III и V или II и IV групп периодической системы элементов переходят при низких температурах в ферромагнитное состояние. При этом обменное взаимодействие магнитных атомов осуществляется через свободные носители заряда. Это открывает возможность применения таких материалов в спинтронике. С этой точки зрения смешанные кристаллы $PbSb_2Bi_2Te_7$ легированные галлием, хромом и железом представляют собой особый интерес.

При соотношении исходных теллуридов 1:1 в системе $PbSb_4Te_7 \div PbBi_4Te_7$ существует соединение состава $PbSb_2Bi_2Te_7$, плавящееся с открытым максимумом при 850 К. Индицирование рентгенограммы четверного соединения $PbSb_2Bi_2Te_7$ показало что оно относится к структурному типу тетраэдрита и параметрами элементарной ячейки $a = 4,424$, $c = 41,38 \text{ \AA}$, пр.гр. $R3m$; $Z = 3$ [1].

Целью исследования настоящей работы является исследование термоэлектрические

свойства монокристаллов четверное соединение $\text{PbSb}_2\text{Bi}_2\text{Te}_7$, легированных различными добавками (Ga, Cr, Fe).

Материалы и методы исследования

Для исследования были синтезированы сплавы, полученные направленной кристаллизацией расплавов. В качестве исходных материалов использовали Pb, Sb, Bi, Te, Ga, Cr и Fe высокой чистоты с содержанием основного вещества не менее 99,99%. Для уточнения предела растворимости $\text{PbSb}_2\text{Bi}_2\text{Te}_7$ «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 откочанных до 0,1333 Па кварцевых ампулах: эталонном служил Al_2O_3 . Скорость нагрева достигла 9-10 °C в минуту.

РФА образцов выполняли по методу порошка на рентгенодифрактометре 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 0,20Н.

Плотность сплавов определяли пикнометрические, наполнителем служил толуол.

Результаты исследования и их обсуждение

Изучены термоэлектрические свойства полученных соединений и твердых растворов в широком интервале температур. В результате получены материалы с высокими значениями $Z = (2,5-3,1) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, пригодные для низкого и среднего рабочих температур для охлаждающих систем. Температурные зависимости сопротивления легированных галлием образцов $\text{PbSb}_2\text{Bi}_2\text{Te}_7$, приведены на рис. 1. Как видно из рисунка, при температурах $T > 100\text{K}$ приведенные кривые имеют степенный характер с показателем порядка два. Наблюдаемое отклонение степенного показателя от значения 1,5 происходит по всей видимости наличием температурной зависимости эффективной массы. Следует отметить, что при легировании Ga тип рассеяния зарядных носителей не изменяется.

При всех значениях температур повышение содержания Ga в смешанных кристаллах $\text{PbSb}_2\text{Bi}_2\text{Te}_7$ приводит к заметному росту сопротивления вследствие снижения концентрации дырок. Следовательно Ga ведет себя как донор, хотя и относится к элементам III группы Периодической Системы, что объясняется изменением количества точечных дефектов, определяющих начальную концентрацию дырок в процессе легирования галлием.

При легировании 0,3 ат. % Ga коэффициент Зеебека увеличивается незначительно,

а при легировании 2 ат. % Ga он повышается почти в 2 раза. Причиной такого роста, по всей вероятности, может являться рост плотности состояний на уровне Ферми вследствие образования при легировании Ga привесной зоны с нелокализованными с большой эффективной массы, что наблюдается при легировании Sn и In в теллуридах висмута или в PbTe, легированном Tl. При этом значения теплопроводности кристаллов изменяются незначительно и наблюдается рост электрического сопротивления. Как результат, при легировании Ga безразмерная термоэлектрическая эффективность ZT значительно повышается (рис. 2).

Измерены также магнитные, гальваномагнитные и термоэлектрические свойства монокристалла $\text{PbSb}_2\text{Bi}_2\text{Te}_7$, легированного Cr и Fe. Для всех образцов $\text{PbSb}_2\text{Bi}_2\text{Te}_7 \cdot \text{Cr}$ при понижении температуры наблюдается уменьшение сопротивления с выходом на насыщение в области низких температур.

В диапазоне температур 150-300 К кривые зависимости имеют степенный характер с показателем 1,2.

Наиболее вероятной причиной отклонения от значения 1,5 является проявление при этих температурах зависимости эффективной массы от температуры. В легированных хромом образцах наблюдается увеличение сопротивления, хотя несмотря на большое содержание хрома в одном из образцов сопротивление несколько пониженное. Уменьшение концентрации дырок и их дополнительное удаление за счет расстояния от локализованных магнитных моментов ионов хрома приводит к возрастанию сопротивления в легированных образцах. Исследуемые образцы с содержанием хрома 0,45 ат. % проявляют ферримагнитные свойства с температурами Кюри $T_c \sim 10,8 \text{ K}$. В зоне действия слабых магнитных полей наблюдаются отрицательные значения магнетосопротивления и проявляется аномальный эффект Холла, который характеризуется отклонением от линейного характера изменения сопротивления.

С точностью проведенного эксперимента значение намагниченности насыщения составило $\sim 3_{\mu\text{B}}$ на один ион хрома. Это указывает на нахождение хрома в состоянии Cr^{3+} со спиновым значением $S = 3/2$.

При небольших концентрациях поведение Cr как донора объясняется влиянием его на полярность связей. Слабый характер полярности связи Sb-Te и Bi-Te приводит к увеличению антиструктурных дефектов в решетке (атомы Sb или Bi замещают Te). При легировании хромом происходит изменение полярности, что вызывает изменение концентрации заряженных точечных дефектов и как следствие изменение концентрации дырок.

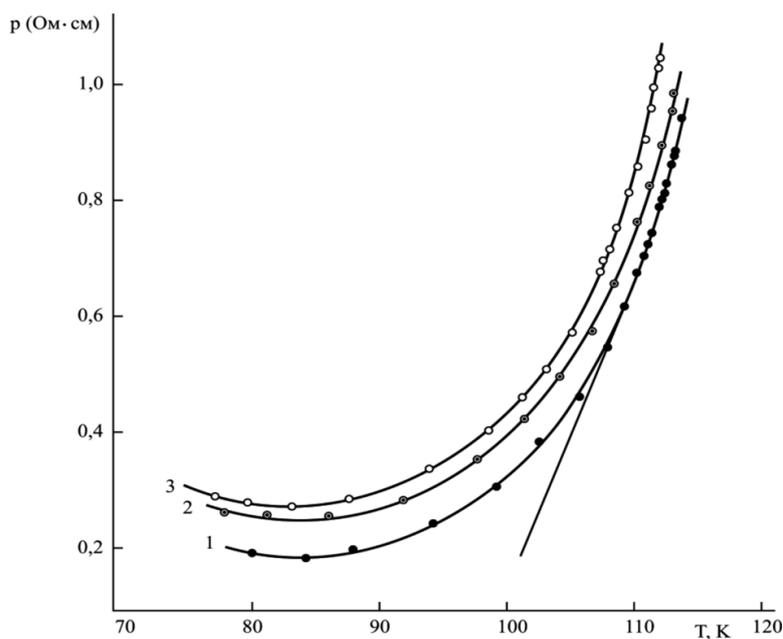


Рис. 1. Температурные зависимости сопротивления $PbSb_2Bi_2Te_7:Ga$ в логарифмическом масштабе

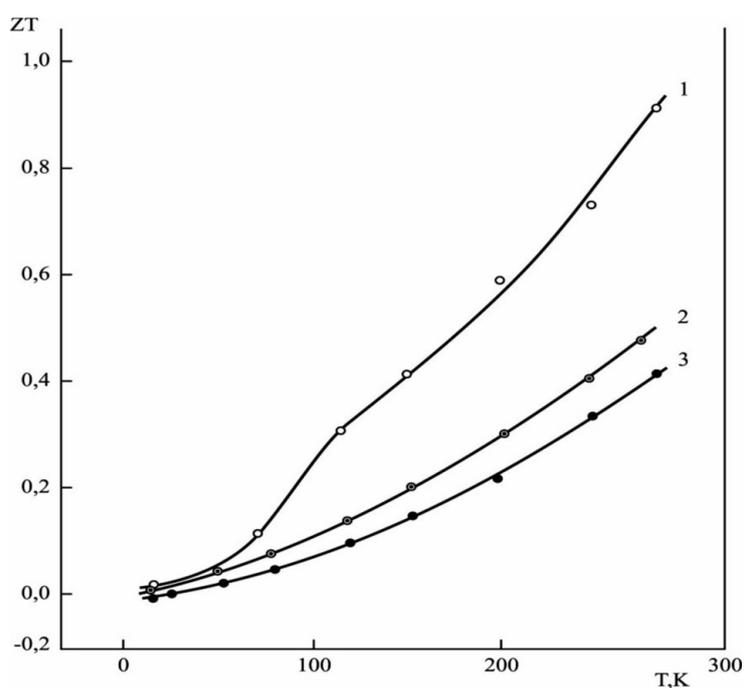


Рис. 2. Зависимость безразмерной термоэлектрической эффективности ZT от температуры в монокристаллах $PbSb_2Bi_2Te_7:Ga$

На рис. 3 приведены температурные зависимости термо-эдс исследованных монокристаллов $PbSb_2Bi_2Te_7:Cr$. Термо-эдс легированных хромом образцов в области температур выше 100 К по сравнению с нелегированным образцов

значительно выше. Как видно из рисунка в температурной области 20-30 К в кривых для коэффициента Зеебека присутствует пик, который соответствует пику теплопроводности и связан с фононным увлечением.

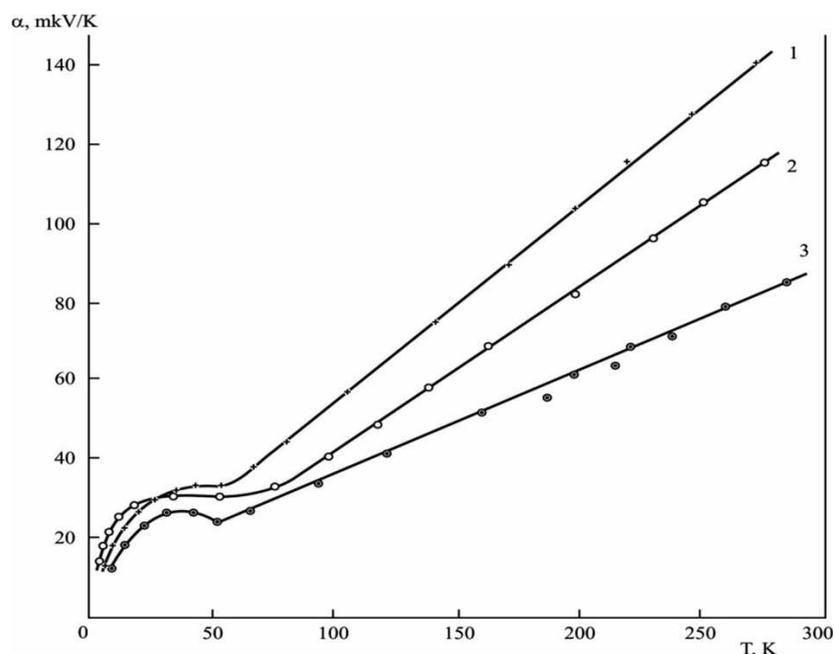


Рис. 3. Температурные зависимости коэффициента Зеебека α для образцов $\text{PbSb}_2\text{Bi}_2\text{Te}_7$, с различным содержанием хрома

Полученные экспериментальные температурные кривые для зависимости коэффициента термо-эдс позволили определить зависимость параметра рассеяния от температуры. В области температур ниже 100 К значение этого параметра приближается к $r = -1/2$, что характерно для акустических фононов ($r = 3/2$) в случае рассеяния на ионизированных примесях и $r = 1/2$ для рассеяния на полярных оптических фононах).

Исследование термоэлектрических свойств материалов $\text{PbSb}_2\text{Bi}_2\text{Te}_7$, легированных железом, показало, что повышение концентрации Fe в образцах увеличивает сопротивление и коэффициент Холла, т.е. проявляется донорный характер железа.

Характер температурной зависимости восприимчивости показывает на подчинение ее закону Кюри-Венса со значением парамагнитной температуры Кюри $\theta = 27\text{K}$. Положительная парамагнитная температура Кюри θ указывает на наличие ферромагнитного взаимодействия между атомами магнитной примеси в исследуемом образце.

Ферромагнетизм в $\text{PbSb}_2\text{Bi}_2\text{Te}_7:\text{Fe}$ проявляется при низких температурах. Для монокристаллов $\text{PbSb}_2\text{Bi}_2\text{Te}_7:\text{Fe}$ измерены температурные зависимости коэффициента термо-эдс, теплопроводности и сопротивления в температурном интервале $20 < T < 300\text{K}$.

В случае квадратичного закона дисперсии и изотропного времени релаксации $\tau = \tau_0 \varepsilon^r$ для коэффициента термо-эдс получаем соотношение в виде:

$$\alpha(T_c) = \frac{K_b}{e_\infty} \left(\frac{(2r+5)F_{r+3/2}(\eta)}{(2r+3)F_{r+1/2}(\eta)} - \eta \right),$$

где $F_s(\eta) = \int_0^\infty \left[\frac{x^s}{e^{x-\eta} + 1} \right] dx$ – интеграл Ферми.

Здесь r – параметр характеристики механизма рассеяния: $r = -1/2$ для рассеяния на акустических фононах, $r = 1/2$ для рассеяния на оптических фононах, $r = 3/2$ для рассеяния на ионизированной примеси. На основе вышеприведенной формулы по экспериментальным данным, были определены зависимости параметра рассеяния от температуры. Установлено, что при промежуточных значениях температур параметр рассеяния приближается к значению $r = -1/2$.

Выводы

1. В интервале температур 100-300К исследованы термоэлектрические свойства монокристаллов четверное соединения $\text{PbSb}_2\text{Bi}_2\text{Te}_7$ легированных различными добавками (Ga, Cr, Fe).

2. При легировании $\text{PbSb}_2\text{Bi}_2\text{Te}_7$ железом, показало, что повышение концентра-

ции Fe в образцах увеличивает сопротивление и коэффициент Холла, т.е. проявляется донорное характер железа ферромагнетизм в $\text{PbSb}_2\text{Bi}_2\text{Te}_7\cdot\text{Fe}$ проявляется при низких температурах.

3. При легировании $\text{PbSb}_2\text{Bi}_2\text{Te}_7$ Ga тип рассеяния зарядных носителей не изменяется, а термоэлектрическая эффективность (ZT) значительно повышается.

4. При легировании хромом происходит изменение полярность, что вызывает изменение концентрации заряженных точечных дефектов и как следствие изменение концентрации дырок. Исследуемые образцы с содержанием хрома 0,45 ат% проявляют ферромагнитные свойства с температурами Кюри $T_c = 10,8\text{K}$.

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. – Т. 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.