

**ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ МАТЕРИАЛА *n*-ТИПА
ПРОВОДИМОСТИ НА ОСНОВЕ ТВЁРДОГО РАСТВОРА
($\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$)_{1-x} Tb_x**

Н.М. АБДУЛЛАЕВ

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

Методом зонной плавки получены термоэлектрические материалы *n*-типа проводимости на основе твёрдого раствора ($\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$)_{1-x} Tb_x и исследована возможность разработки (применения) их в качестве отрицательных ветвей термоэлектротрансформаторов.

В данной работе рассмотрена возможность получения низкотемпературного термоэлектрического материала *n*-типа проводимости на основе твёрдого раствора ($\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$)_{1-x} Tb_x , легированного CdCl_2 с вероятностью получения пары материала *p*-типа проводимости, со стабилизированным коэффициентом термо-э.д.с. в интервале температур 200÷400К, увеличение к.п.д. термопреобразователя

При разработке термоэлектрических материалов необходимо оценивать качество *p*- и *n*-ветвей в отдельности. Критерием для такой оценки служит эффективность термоэлектрических материалов z , равная $z = \alpha^2 \sigma / \chi$

Качество термоэлектрических материалов тем выше, чем больше z . Максимальной величине z соответствует определенная концентрация носителей заряда, которая достигается введением легирующих примесей или же смещением состава материала относительно стехиометрического.

В термоэлектрических материалах Bi_2Te_3 и $\text{Bi}_2(\text{TeSe})_3$ галоген замещает атомы теллура и оказывает донорное действие [1].

Примесный атом, имеющий на внешней оболочке лишний электрон по сравнению с замещаемым атомом, в первом приближении можно рассматривать как «водородоподобный» атом.

Число электронов на внешней оболочке атомов хлора на единицу больше, чем в атомах теллура, поэтому атом хлора может отдавать один электрон в зону проводимости. Взаимодействие этого электрона с положительным ионом Cd^{++} ослаблено из-за сильного влияния поляризации среды (диэлектрическая постоянная Bi_2Te_3 составляет ~80). Этот электрон, не участвующий в связях с соседними атомами, движется в кулоновском поле примесного атома.

В проделанных работах [2,3] рассмотрены возможности улучшения параметров и способ получения добротного низкотемпературного термоэлектрического материала *p*-типа проводимости на основе твёрдого раствора $0,9\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-}0,1\text{Bi}_2\text{Se}_3$, легированного тербием со стабилизированным параметром термо-э.д.с. в области 200÷400К.

Термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 , как $\text{Bi}_2(\text{TeSe})_3$, легированные CdBr_2 , BaCl_2 , образующие твёрдые растворы замещения, рассмотрены в работе [1].

Структура ветвей термоэлементов из материалов на основе Bi_2Te_3 оказывает заметное влияние на термоэлектрическую эффективность. Эти недостатки проявляются при сборке каскадов термобатарей с использованием материала *n*-типа, отличающегося от материала *p*-типа матричным составом со значительной анизотропией электро- и теплопроводности, и с увеличением градиента температуры в низкотемпературной рабочей области 200÷400К, параметры термо-э.д.с. ещё больше расходятся и не соответствуют характеристике

стабилизированной паре *p*-типа термоэлемента, что приводит к сильному занижению к.п.д.

Получение термоэлектрического материала *n*-типа проводимости в термоэлектрическом материале *p*-типа проводимости на основе твёрдого раствора $0,9\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-}0,1\text{Bi}_2\text{Se}_3$ легированного Tb в количестве $0,1514 \pm 0,2017$ мас% решается дополнительным легированием CdCl_2 до 0,35вес%.

Введение примеси тербия в термоэлектрический материал *p*-типа проводимости позволяет увеличить величину энергии термической активации, что приводит к стабилизации термо-э.д.с. в области $200 \div 400\text{K}$ [3], а использование при легировании полностью диссоциирующее соединение CdCl_2 в количестве $0,3 \pm 0,35$ мас% с относительно низкой теплотой образования обеспечивает проводимость *n*-типа с сохранением стабилизирующих свойств термоэлектрического материала.

В области температур $200 \div 400\text{K}$ изменение термо-э.д.с. (α) происходит в интервале $(210 \div 240) \cdot 10^{-6}\text{V/K}$ с $\alpha_{\text{max}} = 240 \cdot 10^{-6}\text{V/K}$ при $T = 300\text{K}$ и значениями электропроводности и теплопроводности $450 \cdot 10^2\text{Om/m}$ и $16 \cdot 10^{-1}\text{Вт/м.К}$, соответственно.

Характер изменения $\alpha(T)$ на Рис.1 указывает на увеличение ширины запрещённой зоны ($\Delta E = 0,3\text{eV}$) данных сплавов по отношению к исходному матричному составу твёрдого раствора, а также на идентичность механизма переноса заряда как *p*-типа проводимости в материале $(0,90\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-}0,10\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{1-x}\text{Tb}_x$ (кривая 1), так и для *n*-типа проводимости в материале $[(0,90\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-}0,10\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{1-x}\text{Tb}_x]_{1-y}(\text{CdCl}_2)_y$ в области температур $200 \div 400\text{K}$ (кривая 2).

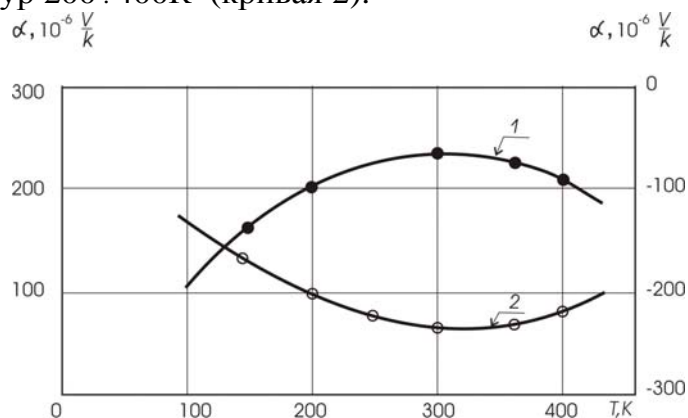


Рис.1.

Температурная зависимость коэффициента термоэ.д.с.:

1-*p* тип- $(0,90\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-}0,10\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{1-x}\text{Tb}_x$,

2-*n*-тип- $[(0,90\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-}0,10\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{1-x}\text{Tb}_x]_{1-y}(\text{CdCl}_2)_y$.

Для получения термоэлектрического материала с соответствующими параметрами были использованы сплавы, при следующем соотношении ингредиентов в мас %: (Bi-53,0837, Te-43,7564, Se-3,0085, Tb-0,1514) + CdCl_2 -0,35.

Сплавы были получены непосредственным сплавлением исходных компонентов в вакуумированных карбонизированных (для предотвращения слипания материала со стенками кварца) кварцевых ампулах с остаточным давлением $P \cdot 10^{-3}$ мм.рт.ст. при температуре 1020K со скоростью перемещения зоны $V = 10^{-3}$ м./с.

Результаты измерения термо-э.д.с. на образцах *n*-типа проводимости в интервале температур $200 \div 400\text{K}$ состава $0,90\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-}0,10\text{Bi}_2\text{Se}_3$ с содержанием Tb равным 0,1514 с примесью CdCl_2 -0,35 мас.% приведены в Таблице.

Согласно Таблице определено среднее значение термо-э.д.с для термоэлектрического материала n -типа проводимости с содержанием Tb-0,1010вес% и CdCl₂-0,035 вес%: $\alpha_{cp} = 220 \mu\text{V/K}$.

Таблица

Значение термо э.д.с образцов материала n -типа проводимости легированных Tb и CdCl₂

Т (К)	[(0.9Bi ₂ Te ₃ -0.1Bi ₂ Se ₃) _{1-x} Tb _x] _{y-1} (CdCl ₂) _y		
	Tb (вес.%)		
	0,1010	0,1514	0,2017
	CdCl ₂ (вес.%)		
	0,30	0,35	0,40
$\alpha \cdot 10^{-6} \text{ V/K}$			
180	152	180	162
200	166	204	182
220	174	208	190
240	184	220	220
260	188	225	208
280	194	228	214
300	202	228	218
320	204	228	225
340	210	228	226
360	212	224	228
380	213	218	228
400	217	216	226
420	220	202	221

Максимальное отклонение термо-э.д.с. материала $\eta = 3,6\%$.

Таким образом полученный сплав с содержанием Tb равным 0,1514-0,2017мас%, CdCl₂-0,30÷0,35мас% в матричном термоэлектрическом материале 0,90Bi₂Te₃-0,10Bi₂Se₃ в интервале температур 200÷400К имеет стабилизацию термо-э.д.с. с точностью $\pm 3,6\%$. Различие между абсолютными параметрами образцов n - и p -типа оказывается значительно меньшим, чем для образцов одного типа проводимости с неодинаковой концентрацией носителей.

Способ позволяет получать термоэлектрические материалы на основе состава (0,90Bi₂Te₃-0,10Bi₂Se₃)_{1-x}Tb_x как p , так и n -типа проводимости с высоким коэффициентом стабильности термо-э.д.с и приводит к увеличению к.п.д. преобразователя на 7% в области 200÷400К.

1. Б.М.Гольцман, В.А.Кудинов, И.А.Смирнов, *Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi₂Te₃-Bi₂Se₃*, Наука, (1972) 180.
2. Н.М.Абдуллаев, *Диссертация, Термэлектрические и электрофизические свойства твёрдых растворов на основе халькогенидов висмута легированных элементами III группы*, А.Н.Азербайджана Институт Физики. Баку, (1992) 75.
3. К.Ш.Кахраманов, Т.Г.Османов, Г.М.Бабаев, Э.А.Изупак, М.Г.Коммисарчик, Н.М.Абдуллаев, *Термоэлектрический материал p -типа проводимости*, А.С. СССР, № 1674676. 01.05.91

**($\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$) $_{1-x}\text{Tb}_x$ BƏRK MƏHLULLARININ ƏSASINDA n -TİP KEÇİRİCİ
TERMOELEKTRİK MATERİALLARININ ALINMASI VƏ TƏDQIQI**

N.M. ABDULLAYEV

Zona əritmə metodu ilə ($\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$) $_{1-x}\text{Tb}_x$ bərk məhlullarının əsasında n -tip keçiriciliyə malik termoelektrik materillər alınmışdır.

CdCl_2 ilə aşqarlanmış ($90\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-}10\text{Bi}_2\text{Se}_3$) $_{1-x}\text{Tb}_x$ tərkibli bərk məhlulun termo.e.h.q.-si $200\div 400\text{K}$ temperatur intervalında 3,6% -lə stabilləşdirilmişdir.

**OBTAINING AND INVESTIGATION OF THE MATERIAL n -TYPE
CONDUCTIVITY ON THE BASIS OF SOLID SOLUTION ($\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$) $_{1-x}\text{Tb}_x$**

N.M.ABDULLAYEV

The possibility of elaboration of the n -tip conductivity material on the basis of solid solution ($\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$) $_{1-x}\text{Tb}_x$ which may to be used as negative branches of thermotransducers has been obtained and investigated using zone smelting method.

Редактор: Дж.Абдинов