

Yb_xBi₂Te₃ KRİSTALLARININ TERMoeLEKTRİK XASSƏLƏRİNƏ DƏMLƏMƏNİN TƏSİRİ

S.A. NƏBİYEVA

Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının Fizika İnstitutu

AZ-1143, Bakı, H.Cavid prospekti 131

e-mail: nabievasajara@rambler.ru

İlkin və 300-580K temperatur intervalında dəmləmənin Yb_xBi₂Te₃ ($x \ll 0,10$) bərk məhlullarının kristallarının termoelektrik xassələrinə təsirinə tədqiqinin nəticələri göstərilmişdir. İtterbiumun (Yb) miqdarının dəyişməsindən asılı olaraq keçiriciliyin, Zeebek effektinin və ümumi istilikkeçiriciliyinin dəyişmə qanunauyğunluqları müəyyən edilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, bu termoelektrik xarakteristikaların optimal kombinasiyası $x=0,1$ tərkibidir, bu da 420-500K temperatur intervalında 500k-də 240 saat ərzində dəmləmədən sonra maksimal termoelektrik keyfiyyət amili ($ZT=0,87$) ilə xarakterizə olunur.

Açar sözlər: dəmləmə, keyfiyyət amili, termoelektrik effektivliyi

GİRİŞ

Son zamanlar müxtəlif termoelektrik materiallarda, o cümlədən Bi₂Te₃-də müxtəlif legirəedicilər əşqar əlavələrdən istifadə etməklə termoelektrik effektivliyinin artırılmasının mümkünlüyü geniş tədqiq olunur [1-4]. Bi₂Te₃-ün lantanoidlərlə legirə olunması termoelektrik materialların nəqli xassələrinə aşağıdakı mexanizmlə təsir göstərə bilər: 1) Fermi səviyyəsi yaxınlığında halların sıxlığının artması; 2) ümumi istilikkeçiriciliyinin azalmasına gətirib çıxaran yükdaşıyıcıların əlavə səpilməsinə səbəb olan lokal defektlərin formalaşması [5-7]. Məlum olduğu kimi, istifadə olunan termoelektrik materialın termoelektrik effektivliyini $ZT=S^2\sigma/\lambda$ $T \approx (S^2/\rho\chi)T$ kimi ifadə etmək olar, burada S , ρ və χ –Zeebek əmsallarıdır, uyğun olaraq məxsusi keçiricilik, məxsusi müqavimət və materialın ümumi istilikkeçiriciliyi, T – mütləq temperaturdur. Məlumdur ki, effektiv termoelektrik material eyni zamanda böyük S və kiçik ρ , χ (və ya σ -nin böyük qiymətinə) qiymətinə malik olmalıdır. Məhdud sayda materiallar var ki, S , ρ və χ -nin müxtəlif qiymətlərində onlardan termoelektrik kimi praktiki istifadə oluna bilər. Hal-hazırda elektron tip keçiriciliyə malik Bi_{2,7}Te₃Se_{0,2} bərk məhlulları termoelektrik təbiqlər üçün əsas materiallardan biridir. Lakin bu bərk məhlulların termoelektrik keyfiyyət amili çox da yüksək deyil ($ZT=1$), bu da onların geniş tədqiqinin mümkünlüyünün potensial imkanlarını məhdudlaşdırır [8-11]. Ona görə də, Bi_{2,7}Te₃Se_{0,2} birləşmələrinin termoelektrik keyfiyyət amili artırmağın elmi və texnoloji üsullarının axtarışı aktual məsələlərdəndir. Müxtəlif aşqarlarla idarə olunma çox zaman əsas termoelektrik xarakteristikaların (S , ρ və χ) optimallaşdırılmasının effektiv üsulu hesab edilir, bu da Bi₂Te₃ əsaslı birləşmələrdə ZT -nin artmasına səbəb olur [10-12]. Son zamanlar müəyyən olunmuşdur ki, nadir torpaq elementləri Bi₂Te₃-nin strukturunda əsas effektiv aşqarlardan hesab olunur [4-13]. Bi₂Te₃-dən fərqli olaraq bərk məhlulların termoelektrik xassələrinə legirəmənin təsiri çox da öyrənilməmişdir [14-15]. İşdə əsasən itterbium aşqarının miqdarının Bi₂Te₃-nin parametrlərinə təsirinə, eləcə də dəmləmənin Yb_xBi₂Te₃ ($x \ll 0,10$) bərk məhlullarının termoelektrik effektivliyini xarakterizə edən parametrlərə təsirinə xüsusi diqqət ayrılmışdır. Kinetik parametrlərin ölçülməsi üçün

aşağıdakı cihazlardan istifadə olunmuşdur: universal B7-21, B7-21A voltmetri, B5-49, TEC-41 qidalanma mənbəyi, P4833 potensimetri, M231, M253 ampermetrləri, eləcə də MCP-63, P33 müqavimət qutusu. Ölçmələr mütləq olaraq $\Delta T=6-9^{\circ}\text{C}$ stasionar rejimdə, kriostatda vakuum ($P=0,1\text{Pa}$) şəraitində aparılmışdır. Ölçmələrin xətası (σ , S və R) 2,7%-dən çox deyil. X -nin ölçmələri zamanı xəta 6,2% təşkil edir.

TƏCRÜBƏLƏRİN METODİKASI

Yb_xBi₂Te₃ bərk məhlullarının sintezi ərintiləri 1175–1273 K temperaturda 0,133 Pa-a qədər vakuumləşmiş kvarts ampulalarında yüksək təmizlikli elementar komponentlərin əridilməsi yolu ilə sintez edilmişdir. Ərintiləri homogenləşdirmək üçün 800 K-da 48 saat ərzində bərk məhlulda dəmləmə aparılmışdır. Yb_xBi₂Te₃ ərintiləri (DTA), rentgen fazası (XRF), mikrostruktur (MSA) analizləri, həmçinin mikrosərtliyin ölçülməsi və sıxlığın təyini üsulları ilə tədqiq edilmiş, aşağı tezlikli temperatur registratoru olan Thermoscan-2-dən istifadə edilərək 283 K/dəq qızdırılma sürətində temperatur əyriləri qeydə alınmışdır. Faza çevrilmələrinin temperatur dəyişiklikləri birləşmiş xromel-alumel termocütlər vasitəsilə həyata keçirilmişdir. Ərintilər boru şəklində və elektrik müqavimətli sobalarda qızdırılıb və soyudulur. Etalon kimi Al₂O₃ istifadə edilmişdir.

Sistemin ərintilərinin rentgen toz difraktoqramları D2 PHASER difraktometrində, ərintilərin MSA-sı isə MIM-8 metalloqrafik mikroskopundan istifadə etməklə tədqiq edilmişdir. Əvvəlcədən işlənmiş şliflər, GOI pastası ilə cilalanmışdır. Ərintilərin mikrostrukturunu öyrənərkən HNO₃:H₂O₂=1:1 konsentrasiyası olan aşındırıcıdan istifadə edilmişdir. Aşınma vaxtı 20s-dir. Sistemin ərintilərinin mikrosərtliyi PMT-3 mikrosərtlik cihazında, 0,10 0,20 N yüklərlə ölçülmüşdür. Sistemin ərintilərinin sıxlığı pikrometrik üsulla müəyyən edilmiş, işçi maye kimi toluoldan istifadə edilmişdir.

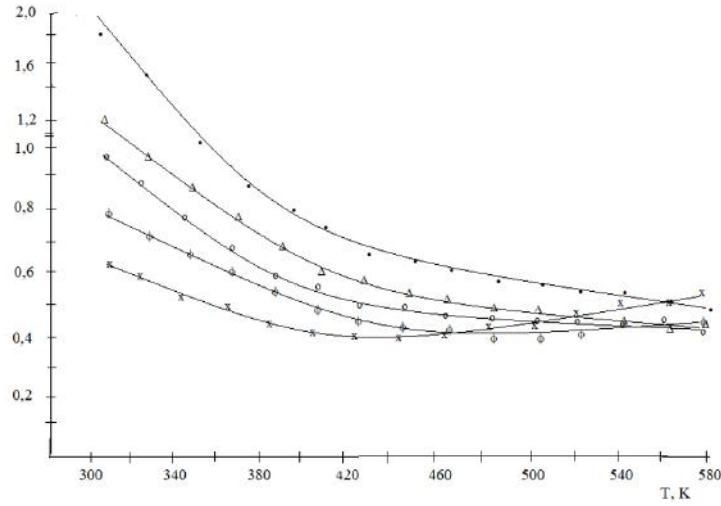
Nümunələrin monokristallığı (yəni eyni formaya malik deyillər) rentgen şüalarının difraksiya analizi ilə təsdiqlənmişdir. Nümunələr 3x6x18 mm³ ölçüyə malikdir. Keçiriciliyin σ və istilik keçiriciliyinin χ tədqiqləri 300-600K temperatur intervalında sabit cərəyanda 4-zondlu üsulla aparılmışdır. Optik kontaktlar ərintilər-

dən istifadə edərək yerləşdirilmişdir. Yb-nin miqdarı $x=0,008$ ilə $0,10$ arasında dəyişir.

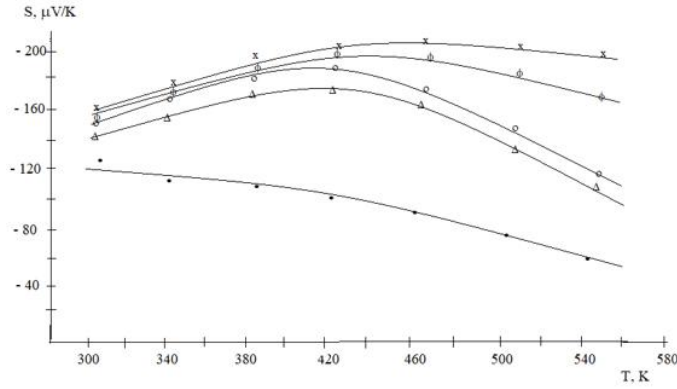
TƏDQIQLARIN NƏTİCƏLƏRİ VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

$Yb_xBi_{2-x}Te_3$ bərk məhlullarının nümunələri yığcam tünd boz külçələr şəklində alınmışdır, ərintilər havaya və suya davamlıdır. Konsentratlaşmış mineral turşular (HCl, HNO₃) onları parçalayır, üzvi həlledicilər isə onlara təsir etmir. $Yb_xBi_{2-x}Te_3$ bərk məhlullarının monokristalları ($x=0,000, 0,0015, 0,020$ və $0,100$) Bridgman-Stokbarqer üsulu ilə yetişdirilir. Praktik tətbiq üçün lazım olan parametrlərə malik monokristal-

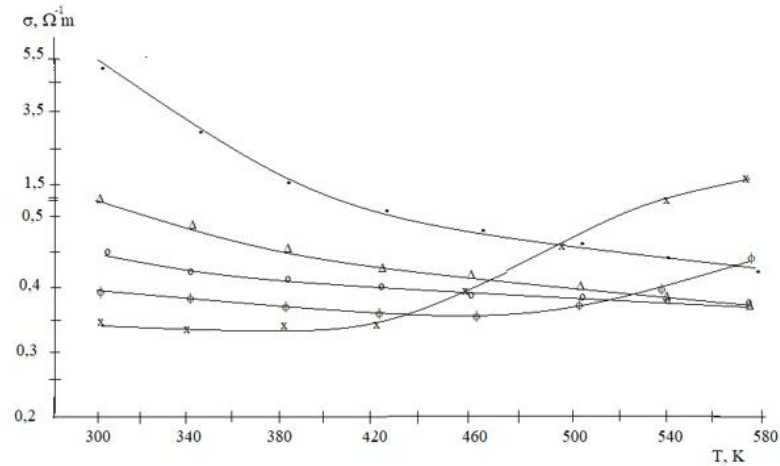
ların alınması çətin elmi-texniki işdir. Bu günə qədər Bridgman tərəfindən istifadə edilən çox zonalı istilik qurğularında tətbiq olunan üsullar bir çox texniki cəhətdən mürəkkəb maddələr üçün yaxşı nəticələr göstərir. Kristalların yetişdirilməsinin texnoloji prosesinin istilik avadanlığına qarşı irəli sürdüyü əsas tələblərdən biri qurğunun iş həcmində temperatur sahəsinin saxlanmasının sabitliyidir. Temperatur sahəsindəki dəyişikliklər kristalın böyümə sürətinin böyümə konteynerinin nominal hərəkət sürətindən kənar çıxmasına səbəb olur ki, bu da kristalın mükəmməlliyinə mənfi təsir göstərir. Tədqiq olunan termoelektrik parametrlərin (S, ρ və χ) temperaturdan asılılıqları şəkil 1-3-də göstərilmişdir.



Şəkil 1. Zeebek əmsalının temperatur asılılıqları.



Şəkil 2. Elektrik keçiriciliyinin temperatur asılılıqları.



Şəkil 3. Ümumi istilik keçiriciliyinin $\chi(T)$ temperatur asılılıqları.

Şəkil 1-də tədqiq olunan nümunələrin Zeebek əmsalının 300-580 K temperatur intervalında temperaturdan asılılıqları təqdim edilmişdir. Qeyd etmək lazımdır ki, işdə iki əsas məsələ nəzərdən keçirilir: 1) Yb aşqarının Bi₂Te₃-ün termoelektrik xassələrinə təsiri, yəni itterbiumu bismutla əvəz etdikdə S , ρ və χ parametrlərinə necə təsir edir. 2) Nümunələrin tədqiq olunan tərkibinin termoelektrik parametrlərinə dəmləmənin təsiri. Şəkil 1-dən görünür ki, bismut itterbiumu əvəz olunduqda tədqiq olunan 300-580K temperatur diapazonunda Zeebek effekti artır. Yb-nin miqdarından asılı olaraq, Zeebeck əmsalı $T \leq 450$ K temperaturun artması ilə nisbətən artır, $S(T)$ asılılıqları 1 və 2 nümunələrində monoton şəkildə $S \approx -100 \mu\text{V}/\text{K}$ -ə qədər azalır: və 3 və 4-cü nümunələrində itterbiyumun miqdarı $N_{3-x}=0,02; N_{4-x}=0,10$ -dan böyükdür, $S(T)$ qiyməti müxtəlif yollarla dəyişir və $S(T)$ asılılığı yavaş-yavaş azalır. Şəkil 2-də tədqiq olunan nümunələrin elektrik keçiriciliyinin temperaturdan asılılıqları verilmişdir. Şəkildən görünür ki, ərintinin tərkibindəki itterbiyumdan asılı olaraq $\sigma(T)$ müxtəlif dərəcədə dəyişir. İtterbiyumun konsentrasiyasının artması ilə 300-400K diapazonunda $\sigma(T)$ azalır. Bu nümunə N1-dən başqa digər nümunələrdə, temperaturun artması ilə σ artır. Bu, xüsusilə 4-cü nümunə üçün $T=400\text{K}$ -də nəzərə çarpır. $S(T)$ və $\sigma(T)$ asılılıqlarını təhlil edərək, şərti olaraq belə nəticəyə gəlmək olar ki, bərk məhluldakı itterbiyum aşqarının miqdarından asılı olaraq, bipolyar diffuziya nəticəsində, əlavə səpilmə mərkəzləri əmələ gəlir və 440 K-dən yuxarı $S(T)$ azalır, $\sigma(T)$ isə nəzərə çarpancaq dərəcədə artır. Şəkil 3-də termiki işlənmədən əvvəl tədqiq olunan nümunələrin ümumi istilik keçiriciliyinin $\chi(T)$ temperaturdan asılılıqları göstərilir. Şəkil 3-dən görüldüyü kimi, T -nin artması ilə $\chi(T)$ dəyəri azalır. Bu zaman tədqiq olunan nümunələrdə Yb aşqarının miqdarının artması ilə $\chi_{\text{ümumi}}$ -nin qiyməti azalır. 3-cü şəkildən görünür ki, 3 və 4-cü nümunədə $T \geq 480\text{K}$ -dan başlayaraq $\chi(T)$ -in qiyməti artır ki, bu da $\sigma(T)$ qanunauyğunluqlarını birbaşa təsdiq edir.

Məlum olduğu kimi, materialın dəmlənməsi, müqavimətin bircinsliyinə və iş zamanı davranışının yaxşılaşdırılmasına imkan verir. Müqavimətin bircinsliyi nümunənin kinetik parametrlərinə, xüsusən də qüsurlu kristal qəfəs strukturları olan nümunələr üçün güclü təsir göstərən aşqarın bircinsliyi ilə müəyyən edilir. Yu-

xarıda qeyd olunan nəzərə alınmaqla, əldə etdiyimiz nümunələr 240 saat ərzində müxtəlif $T = 400$ K və 520K temperaturalarda dəmləmə aparılmışdır. Dəmləmədən sonra hər dəfə eyni kinetik parametrlər (S , ρ və χ) ölçülmüş və ölçmələrin nəticələri cədvəldə göstərilmişdir. Cədvəldən görüldüyü kimi, 240 saat ərzində 400K və 520K temperaturda dəmləmə, alınan nümunələrlə müqayisədə itterbiyum aşqarları olan nümunələrin termoelektrik parametrlərini qiymətlərini əhəmiyyətli dərəcədə dəyişir. Dəmləmədən sonra materialın termoelektrik göstəricisi yaxşılaşır. Nümunələrin dəmləməsi keçiriciliyin növünü dəyişmiş və bütün nümunələr n tipli qalır. Dəmlənmiş nümunələrdə $\sigma_{400}/\sigma_{\text{yığın}}=50\%$. 520K $\sigma \approx 4.3\%$ temperaturda $T=500\text{K}$ -da dəmləmədən sonra $T=300\text{K}$ σ -da bu parametrlər 24.3% artır: $S-28.1\%$; $\chi -1.02\%$ və $T=420\text{K}$ -da $\sigma-88\%$, $\chi-90.7\%$ χk hesablamalardan görüldüyü kimi, bu nümunələrdə termoelektrik keyfiyyət amili xeyli yüksəkdir ($Z=3/3 \cdot 10^{-3}\text{K}^{-1}$). Eyni nəticələr 520 K temperaturda alınır. 4 və 5-ci nümunələr üçün termoelektrik keyfiyyət amilləri qiymətləndirilir. $T = 400$ K və 500 K temperaturda keyfiyyət əmsalı $1,38 \leq \eta \leq 1,65$ dəyişir.

$$\frac{\sigma_{400}}{\sigma_{\text{ann}}} = \frac{375 - 250}{250} = 50\%$$

$$\frac{\chi_{400}}{\chi_{\text{ann}}} \approx 39,5\%$$

İtterbiyum ilə legirə olunmanın bu xassələrə təsir mexanizmlərinin müəyyən edilməsi, eləcə də dəqiq tərkiblərinin aşkarlanması praktiki olaraq sonrakı tədqiqatların mövzusu olacaqdır.

NƏTİCƏ

Məlum olmuşdur ki, Yb_xBi_{2-x}Te₃ sisteminin tədqiqi 300-600K temperatur intervalında olan n -tipli yarımkeçirici termoelektrik materiallardır. Təcrübi nəticələr göstərir ki, 500 K temperaturda 240 saat ərzində dəmləmədən sonra tərkibin kinetik parametrləri əhəmiyyətli dərəcədə yaxşılaşır. Ən effektiv olan tərkibində itterbiyumun miqdarı $x=0,02$ və 0,10 olan nümunələrdir ki, onlar üçün $Z=3/3 \cdot 10^{-3}\text{K}^{-1}$: $\eta=1,15-1,67$.

- [1] A.B. Дмитриев, И.П. Звягин. "Современные тенденции в развитии физики термоэлектрических материалов", УФН, 2010, том 180, № 8.
- [2] A.B. Шевельков. "Химические аспекты создания термоэлектрических материалов", Успехи химии, 2008, 77 (1), с. 3-21.
- [3] Xiaolei SHI, XinAI, QihaoZHANG, XiaofangLU, ShijiaGU, LiSU, LianjunWANG, WanJANG "Enhanced thermoelectric properties of hydrothermally synthesized SeLu-codoped Bi₂Te₃@ Journal of advanced Ceramics (2020), 9(4), 424-431.
- [4] A.V. Васильев, М.Н. Япрынцева, О.Н. Иванов, М.В. Жежу. "Термоэлектрические

свойства твердых растворов Bi_{2-x}Lu_xTe₂, 7Se_{0,3}" ФТП, 2019, том 53, вып.5, с.680-684

- [5] М.Н. Япрынцева, Р.А. Любушкин, О.Н. Соклакова, О.Н. Иванов. ФТП, 2017, том 51, вып.6, с.744-747.
- [6] Л.П. Булат, А.И. Дробкин, В.В. Каратаев, В.Б. Освенский, Д.А. Пиенай-Северин. ФТТ, 2010, 52 (9), 1712.
- [7] J. Yang, F. Wu, Z. Zhu, J. Yao, H. Song, X. Hu. AlloysComp J., 2015, 619, 401.
- [8] О.Иванов, М.Япрынцева, Р.Любушкин О. Соклакова. Mater Scr., 146,91(2018).
- [9] Y. Pan, T.K Wer, C.F. Wu, JF Li. Mater J.Chem., Cj. 10583(2015).

S.A. NƏBIYEVA

- [10] *A. Васильев, М. Япринцев, О.Иванов, Е.Даньшина. Sol.St.Sci., 2018, 84, 28.*
- [11] *F. Wu, H.Z. Song, F. Gao, W.Y. Shi, J.F. Jia and X. Hu. Electronic J. Mater. 2013, 42.1140.*
- [12] *G.J. Snyder, E.S. Toberer. Комплексные термоэлектрические материалы..Mater Nat. 2008, 7. 105-114.*
- [13] *T. Fang, X. Li, C.L. Hu et al. Сложные полосовые структуры и динамика решетки соединений на основе Bi_2Te_3 и твердых растворов. Adv.Func.Mater, 2019, 29*
- [14] *X.H. Ji, o XBZha, Zhang et al.. J. Alloys Comp., 2005, 387, 282-286.*
- [15] *F. Wu, H.Z. Song, J.F. Jia et al. Prog.Nat. sci.mater.Int. 2013, 23. 408-412.*
- [16] *R.J. Cao, H.Z. Song, CaoWXetal.. J.Alloy.*

S.A. Nabiyeva

EFFECT OF ANNEALING ON THERMOELECTRIC PROPERTIES OF CRYSTALS $\text{Yb}_x\text{Bi}_{2-x}\text{Te}_3$

Presents the results of studies before and after annealing of thermoelectric properties of solid solutions $\text{Yb}_x\text{Bi}_{2-x}\text{Te}_3$ ($x \leq 0,10$) in the temperature range (300-580)K. The regularities of changes in conductivity, Seebeck coefficient and total thermal conductivity of samples are determined depending on the content of ytterbium (Yb).

С.А. Набиева

ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА НА ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ $\text{Yb}_x\text{Bi}_2\text{Te}_3$

Представлены результаты исследований до и после отжига термоэлектрических свойств кристаллов твердых растворов $\text{Yb}_x\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ($x \ll 0,10$) в интервале температур (300-580)K. Определены закономерности изменения проводимости, коэффициента Зеебека и общей теплопроводности образцов в зависимости от содержания иттербия (Yb).