

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДОГО РАСТВОРА  
 $\text{Bi}_{0,7}\text{Sb}_{1,3}\text{Te}_{2,93}\text{Se}_{0,07}$  <Dy>

Бархалов Б.Ш., Алиев Р.Ю., Багиева Г.З., Гаджиева В.И.

Институт Физики НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан  
 E-mail: bbarhal@mail.ru

Твердые растворы на основе теллуридов висмута и сурьмы широко применяются в твердотельных электронных охладителях, работающих в области температур, близких к комнатной. Вместе с тем, ведутся исследования, связанные с разработкой термоэлектрических материалов для эффективной работы термоэлектрических преобразователей при температурах ниже 200 К. Перспективными материалами для низких температур являются твердые растворы  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$  с замещением атомов ( $\text{Sb} \rightarrow \text{Bi}$ ) и ( $\text{Se} \rightarrow \text{Te}$ ) в обеих подрешетках  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [1, 2].

Одним из путей повышения термоэлектрических характеристик термоэлектрических материалов для конкретных интервалов температур, является легирование примесями, которые могут приводить к заметному увеличению флуктуаций термоэлектрических свойств, связанных со статистическим характером распределения примесных атомов в решетке матрицы [3, 4].

Ранее нами было исследовано влияние легирования экструдированных образцов  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  р-типа и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$  n-типа атомами редкоземельных элементов (РЗЭ) диспрозия Dy и самария Sm в количестве до 0,02 ат. % на их термоэлектрические характеристики. Было показано, что примеси РЗЭ сильно влияют на величину коэффициента термо-эдс  $\alpha$ , электропроводности  $\sigma$ , коэффициента теплопроводности  $\chi$  и термоэлектрической эффективности  $Z$  [5]. Также было установлено, что концентрация примеси 0,01 ат. % является оптимальной для термоэлектрических параметров при комнатной температуре. Причем, увеличение термоэлектрической эффективности  $Z$ , в основном, было связано с тем, что при введении примеси в результате искажений кристаллической решетки происходит увеличение рассеяния фононов, что приводит к уменьшению решеточной составляющей теплопроводности и увеличению параметра  $Z$ .

В настоящей работе приведены результаты изучения влияния легирования атомами редкоземельного металла диспрозия (Dy) на

термоэлектрические свойства образцов твердого раствора  $\text{Bi}_{0,7}\text{Sb}_{1,3}\text{Te}_{2,93}\text{Se}_{0,07}$  р-типа, легированного атомами диспрозия в количестве до 0,02 ат. %.

Для получения образцов были использованы теллур марки "ТВ-Ч", висмут - "Ви-0000", сурьма - "Су-0000", селен - "СВЧ-1", диспрозий - "ДмМ-1". Реакция синтеза проводилась в откачанных ампулах с остаточным давлением  $\sim 10^{-2}$  Па. Компоненты твердых растворов и РЗЭ, взятые в расчетных соотношениях, сплавлялись при температуре 1300 К в откачанных кварцевых ампулах. Температура в объеме печи повышалась со скоростью 100 К/ч с промежуточными выдержками при 700 К и 900 К в течение получаса. При достижении 1300 К рост температуры прекращался и ампула выдерживалась в тепловом поле в течение 6 ч, при непрерывном перемешивании вещества в ней качанием. Отжиг проводился в вакууме  $\sim 10^{-2}$  Па при температуре  $\sim 600$  К в течение 100 часов. Термоэлектрические параметры образцов измерялись в направлении оси «с» в интервале температур 80-300 К.

На рис. 1 представлены температурные зависимости коэффициента термо-эдс  $\alpha$  (а), электропроводности  $\sigma$  (б) и коэффициента теплопроводности  $\chi$  (в) для образцов твердого раствора  $\text{Bi}_{0,7}\text{Sb}_{1,3}\text{Te}_{2,93}\text{Se}_{0,07}$ , как нелегированного, так и легированного атомами редкоземельного металла диспрозия в различных концентрациях (0,001; 0,0025; 0,005 и 0,02 ат. %).

Из рисунков следует, что в исследованных твердых растворах электропроводность в интервале температур 100÷300 К с уменьшением температуры растет и в данном температурном интервале обнаруживает металлический характер проводимости. Такое поведение характерно для частично вырожденных полупроводников, где участвуют два механизма рассеяния носителей заряда: на заряженных примесях и тепловых колебаниях решетки. Коэффициент термо-эдс  $\alpha$  с увеличением температуры растет. По знаку коэффициента термо-эдс установлено, что исследованные образцы обладают проводимостью дырочного типа.

В исследованных образцах с увеличением температуры коэффициент теплопроводности  $\chi$  уменьшается. Однако с увеличением процентного содержания Dy коэффициент теплопроводности  $\chi$  изменяется немонотонно. С увеличением концентрации примеси диспрозия коэффициент теплопроводности растет, проходит через максимум при 0,005 ат.% Dy и в дальнейшем с ростом содержания диспрозия падает.

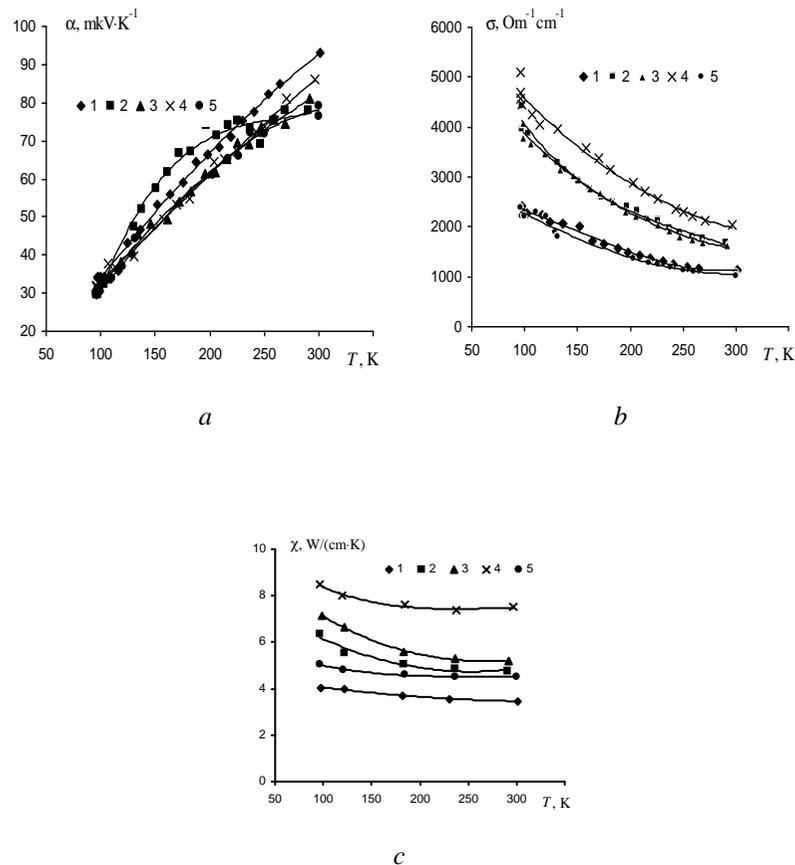


Рис. 1. Температурные зависимости коэффициента термоэдс  $\alpha$  (a), электропроводности  $\sigma$  (b) и коэффициента теплопроводности  $\chi$  (c) для образцов твердого раствора  $\text{Bi}_{0,7}\text{Sb}_{1,3}\text{Te}_{2,93}\text{Se}_{0,07}$ , легированного атомами диспрозия Dy, ат. % : 1- 0; 2 - 0,001; 3 - 0,0025; 4 - 0,005; 5 - 0,02.

Обычно при введении в материал в качестве примеси атомов тяжелых металлов за счет создания дополнительного механизма рассеяния общий коэффициент теплопроводности должен

уменьшаться. Однако, ввиду того, что при концентрации примеси диспрозия до 0,005 ат. % Dy наблюдается обратное, можно заключить, что введенные в качестве примеси атомы диспрозия в рассматриваемом интервале, занимая существующие в твердом растворе вакантные центры, уменьшают дефектность структуры, что приводит к росту теплопроводности. При дальнейшем росте концентрации примеси диспрозия коэффициент теплопроводности уменьшается.

Из рисунков видно, что электрические параметры твердого раствора также немонокотонно зависят от концентрации примесей диспрозия. Зависимость удельной электропроводности от концентрации примесей диспрозия проходит через максимум при концентрации 0,005 ат. % Dy. Такую зависимость можно объяснить тем, что атомы Dy в исследованном твердом растворе играют роль акцепторов и при концентрациях примеси до 0,005 ат. % Dy приводят к росту концентрации дырок и тем самым к повышению электропроводности.

В то же время, при концентрациях примеси больше 0,005 ат. % Dy с ростом концентрации дефектов в образцах усиливается рассеяние носителей заряда и наблюдается уменьшение как коэффициента теплопроводности, так и падение электропроводности образцов за счет превалирования уменьшения подвижности зарядов, что подтверждается измерениями коэффициента Холла и подвижности носителей заряда.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ettenberg M.N., Jesser W.A., Rosi F.D. Proc. of the XV Int. Conf. on Thermoelectrics, Pasadena, CA, USA, 1996, p. 52.
2. Кутасов В.А., Константинов П.П., Лукьянова Л.Н. Доклады V Межгосударственного семинара "Термоэлектрики и их применения", Санкт-Петербург, 1997, с. 14.
3. Гольцман Б.М., Кудинов В.А., Смирнов И.А. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . М., Наука, 1972, 320 с.
4. Чижевская С.Н., Шелимова Л.Е. Неорган. материалы, 1995, т. 31, № 9, с. 1184.
5. Бархалов Б.Ш., Алиев Р.Ю., Багиева Г.З., Мустафаев Н.Б. Материалы VII Межгосударственного семинара "Термоэлектрики и их применение" Санкт-Петербург, 2000, с. 64.