

ПОЛУЧЕНИЕ, ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТРОЙНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$

© 2014 Э. П. Домашевская¹, И. В. Башков², А. М. Сычев², Н. А. Румянцева¹, В. Е. Терновая¹,
О. Б. Яценко¹

¹Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия
e-mail: fit@phys.vsu.ru

²ОАО «Корпорация НПО «РИФ», Дорожная, 17/2, 394062 Воронеж, Россия
e-mail: info@rifcorp.ru

Поступила в редакцию 02.07.2014 г.

Аннотация. В производственных и лабораторных условиях были получены низкотемпературные термоэлектрические материалы, представляющие собой твердые растворы замещения в металлической подрешетке $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ р-типа. Материал р-типа представляет собой твердый раствор теллуридов сурьмы и висмута на основе теллурида сурьмы. Обнаружено, что замещение сурьмы висмутом в металлической подрешетке Sb_2Te_3 приводит к изменению параметра a гексагональной элементарной ячейки, тогда как параметр c остается неизменным. Обнаружено различие атомных составов лабораторных и заводских образцов, определенных по значению параметра a в соответствии с законом Вегарда. Получены близкие значения добротности $\sim 2,6 \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1}$ для материалов обоих типов. Таким образом, показана возможность выращивания кристаллов в одном цикле в результате совмещения операций синтеза, сплавления и зонной перекристаллизации без потери добротности.

Ключевые слова: низкотемпературные термоэлектрические материалы, твердые растворы, параметры кристаллической решетки, добротность термоэлектрика, зоноплавленный материал, термоэдс.

ВВЕДЕНИЕ

Полупроводниковые термоэлектрические материалы широко применяются в генераторах для прямого преобразования тепловой энергии в электрическую, в холодильниках, термостатах, агрегатах для кондиционирования воздуха и других устройствах [1—3]. Среди этих материалов твердые растворы на основе теллурида висмута (Bi_2Te_3) обладают лучшими термоэлектрическими свойствами в интервале температур 200—600 °К [4, 5]. В настоящее время в качестве основных материалов для термоэлектрических охлаждающих устройств и термогенераторов, работающих при температурах ниже 300—350 °С, используются не только твердые растворы на основе теллурида висмута Bi_2Te_3 – Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 – Sb_2Te_3 , но и теллуриды свинца и олова PbTe , SnTe .

Среди халькогенидов, являющихся компонентами этих твердых растворов, наиболее подробно изучен теллурид висмута. Это объясняется рядом

причин. Во-первых, теллурид висмута сам по себе имеет достаточно высокие термоэлектрические параметры, и в ранних моделях термоэлектрических приборов широко применялся в качестве рабочего материала. Во-вторых, путем легирования на его основе можно получить материалы с разным типом проводимости как n-типа, так и р-типа. И, наконец, теллурид висмута проще всего изготовить в виде достаточно совершенных кристаллов.

Основные энергетические характеристики термоэлектрических устройств (перепад температуры в термобатареях, холодильный коэффициент термостатов, кондиционеров и холодильников, к. п. д. термоэлектрогенераторов) определяются термоэлектрической эффективностью или добротностью.

Параметр термоэлектрической добротности Z полностью определяется транспортными характеристиками термоэлектрика: значениями термоэдс, электропроводности и теплопроводности. Термоэдс и электропроводность определяют напряжение

и ток термоэлектрического генератора (ТЭГ), а теплопроводность — проходящий через него тепловой поток. Чем больше первые два параметра и чем меньше третий, тем выше КПД преобразования. Таким образом, термоэлектрическая добротность материала определяется оптимальным сочетанием трех транспортных коэффициентов. Наилучшим термоэлектриком с физической точки зрения является материал с наивысшей Z .

При комнатной температуре наивысшую Z имеют материалы на основе твердых растворов $(\text{Bi}, \text{Sb})_2(\text{Te}, \text{Se})_3$ — до $3.2 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, что дает $ZT \sim 1$, т. е. значительно выше, чем для Bi-Sb . С другой стороны, для высокотемпературных генераторных материалов Z значительно ниже, но при рабочих температурах до 1000 К ZT может также приближаться к единице. Это как раз тот уровень эффективности, к которому подошли в 70—80-е годы 20 века, и который для реально используемых материалов пока не удается превзойти.

Существующие сегодня физические теории не могут указать конкретный метод оптимизации сочетания транспортных параметров, и добиваться этого приходится трудоемкими экспериментальными исследованиями. Для снижения решеточной теплопроводности еще на ранней стадии исследований был предложен метод, который состоит в использовании термоэлектрика на основе непрерывных твердых растворов, и большинство используемых сейчас термоэлектриков построены по этому методу. Сначала выбирается исходный основной материал (химический элемент или соединение), который обладает достаточно высокими термоэдс и электропроводностью. Если есть возможность подобрать ему пару для образования непрерывного ряда твердых растворов, то среди них могут оказаться материалы с высокой добротностью Z . Так, для Bi_2Te_3 его собственная Z довольно высока, но в твердом растворе со Sb_2Te_3 она повышается до рекордных величин для температур вблизи комнатной.

Bi_2Te_3 — кристаллическое соединение с гексагональной структурой и гетеродесмическим характером связи. Атомы обоих компонентов соединения объединяются в отдельные комплексы различными видами связи, образуя слоистую структуру [6].

Каждый слой состоит из атомов одного вида, расположенных в плоской гексагональной решетке. Слои смещены таким образом, что каждый атом данного слоя имеет в среднем слое трех соседей. Вдоль слоев преобладает атомный характер связи; между слоями действуют силы Ван-дер-Ваальса.

Гексагональная решетка имеет параметры: $a = 4.38(4) \text{ \AA}$, $c = 30.450 \text{ \AA}$, пространственная группа $R3m$ (карточка 08—0021 международной базы данных [7]). Изоморфный теллурид сурьмы Sb_2Te_3 имеет близкие параметры: $a = 4.26(4) \text{ \AA}$, $c = 30.458 \text{ \AA}$, и ту же пространственную группу $R3m$ (карточка 71—0393 международной базы данных [7]). Поэтому теллуриды висмута Bi_2Te_3 и сурьмы Sb_2Te_3 образуют непрерывный ряд твердых растворов (ТР) Bi_2Te_3 — Sb_2Te_3 , что позволяет на основе этих материалов создавать высокоэффективные термоэлектрические материалы. В зависимости от состава ТР теллуриды висмута и сурьмы могут иметь либо дырочную проводимость (со стороны Sb_2Te_3), либо электронную проводимость (со стороны Bi_2Te_3).

Существенно нелинейные зависимости коэффициента термоэдс, электропроводности и решеточной теплопроводности от состава ТР предопределили своеобразный, также нелинейный, ход кривой изменения добротности для образцов с избытком теллура, при котором добротность составов со стороны теллурида сурьмы имеет наивысшее значение ($3 \cdot 10^{-3} \text{ град}^{-1}$) из всех термоэлектрических материалов при 300 К.

Известны попытки повысить добротность за счет расширения круга элементов периодической системы в составах твердых растворов на основе Bi_2Te_3 [8—11] или путем легирования теллурида висмута элементами третьей и четвертой группы. Так, исследование в работе [9] влияния легирования Ga на термоэлектрические свойства монокристаллов $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_2\text{Te}_3$ показало аномальный рост термоэдс при комнатной температуре и увеличение безразмерной термоэлектрической эффективности при 300 К до 0.88. Кроме того, все большее число публикаций в последнее время появляется с исследованиями термоэлектрических свойств тонкопленочных твердых растворов в системе Bi_2Te_3 — Sb_2Te_3 , например, работы [12, 13].

Целью работы является получение термоэлектрических материалов на основе твердых растворов $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$, при различных технологических циклах в производственных и лабораторных условиях, и определение атомного состава и добротности полученных материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Получение твердых растворов p -типа Bi_2Te_3 — Sb_2Te_3

В работе были исследованы образцы низкотемпературного термоэлектрического материала

p-типа $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$, полученные нами в производственных и лабораторных условиях.

В производственных условиях данный материал изготавливается следующим образом. Первоначальный синтез из исходных компонентов производится в вакуумированных кварцевых колбах. Затем полученный материал извлекается, дробится и засыпается в ампулы для последующего сплавления в условиях, аналогичных процессу синтеза. После чего полученный материал подвергается зонной плавке и далее называется зонноплавленным (ЗП). Состав шихты для получения ТР *p*-типа в атомных процентах таков: 10.4% Bi, 29.6% Sb, 60% Te, + 3.17% Te сверх стехиометрического и 1.19% Se для легирования. Предполагаемый состав ТР: $(\text{Bi}_{0,26}\text{Sb}_{0,74})_2\text{Te}_3 + 3.17\% \text{Te} + 1.19\% \text{Se}$.

В лабораторных условиях исходная шихта засыпалась в ампулу и нагревалась в муфеле в течение 4-х часов до 800 °С градусов, выдерживалась в течение одного часа при этой температуре, после чего в течение 4-х часов охлаждалась.

Полученные слитки разрезались на пластины толщиной 1.5 мм, на каждой из которых измерялись коэффициент термоэдс, удельное сопротивление и теплопроводность. Фазовый анализ образцов в виде пластин и в виде порошков, полученных растиранием пластин, проводился на дифрактометре ДРОН-407. Определение составов ТР производилось на порошкообразных материалах в соответствии с законом Вегарда. [14, 15].

2. Определение фазового состава материалов, полученных в заводских и лабораторных условиях

Определение фазового состава производственных и лабораторных образцов в виде пластин и в виде порошков проводилось путем сопоставления дифрактометрических данных о межплоскостных расстояниях d_{hkl} и интенсивностях I брэгговских отражений рентгеновского $\text{Cu K}\alpha$ -излучения медного анода рентгеновской трубки от образца.

На рис. 1 представлена дифрактограмма пластины зонноплавленного (ЗП) образца $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$, полученного в производственных условиях. В табл. 1 приведены данные о межплоскостных расстояниях d_{hkl} и интенсивностях I брэгговских отражений от этой пластины. Полученные результаты показывают, что ЗП образец является поликристаллическим с самой интенсивной линией, имеющей индексы (110), в отличие от значений интенсивностей из базы данных для Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 , у которых самые интенсивные отражения дают плоскости с индексами (015). Этот факт свидетельствует о том, что зонноплавленный образец сильно текстурирован в направлении (110). Кроме того, все значения межплоскостных расстояний d_{hkl} этого образца, кроме первого, совпадающего в обоих соединениях Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 , сдвинуты в сторону увеличения по сравнению с соответствующими

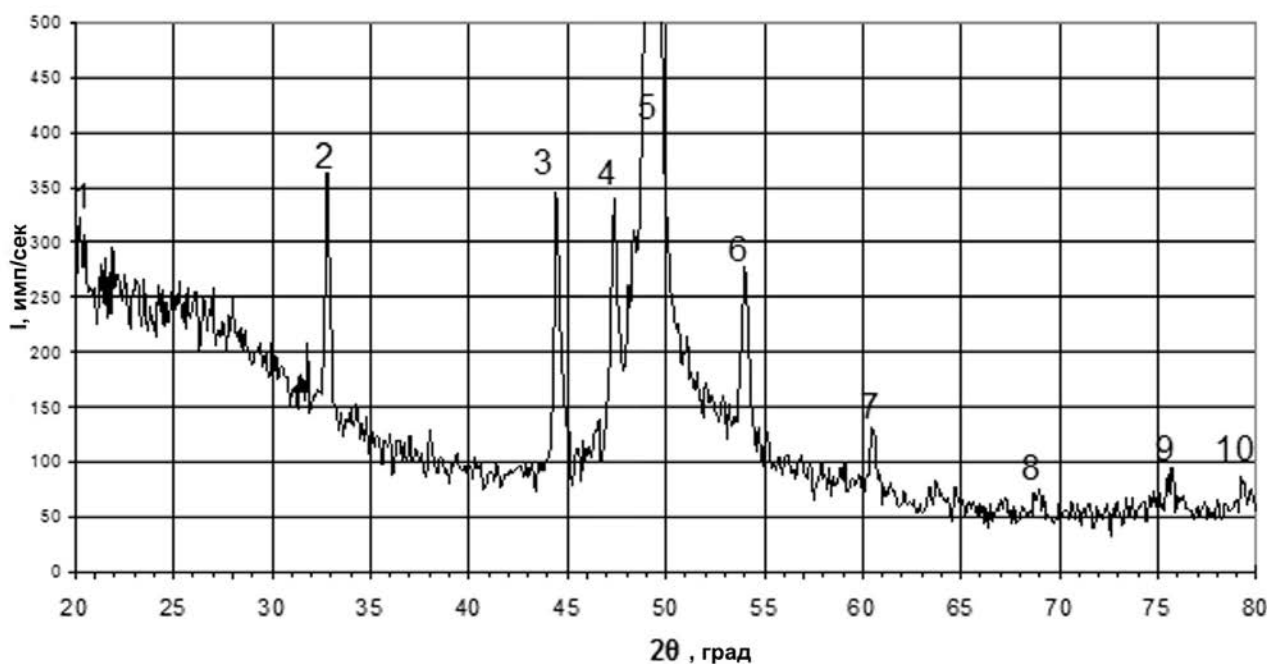


Рис. 1. Дифрактограмма пластины зонноплавленного образца $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$

Таблица 1. Данные о межплоскостных расстояниях d_{hkl} (Å) и интенсивностях I брэгговских отражений от пластины зоноплавленного образца $(Bi_xSb_{1-x})_2Te_3$ и соединений Sb_2Te_3 и Bi_2Te_3 из базы данных [7]

№ линии	d_{hkl} ТР	I , %	Полуширина	hkl	d_{hkl} Sb_2Te_3	I , %	d_{hkl} Bi_2Te_3	I , %
1	5.08	0.12		0 0 6	5.076	41	5.10	10
2	3.17	0.73	1.25	0 1 5	3.157	99	3.22	100
3	2.37	0.90	0.38	1 0 10	2.349	32	2.37	80
4	2.23	0.88	0.50	0 1 11	2.215	34	2.23	10
5	2.14	100.00	0.27	1 1 0	2.13	30	2.19	40
6	1.97	0.68	0.62	1 0 13	1.977	38	2.03	40
7	1.78	0.19	0.35	2 0 5	1.766	14	1.81	30
8	1.58	0.07	1.50	0 2 10	1.578	75	1.61	30
9	1.46	0.08	2.00	0 0 21	1.45	16	1.48	40
10	1.40	0.11	2.00	0 1 20	1.408	24	1.41	20
№ карточки					71—0393			08—0021

значениями для Sb_2Te_3 , то-есть в сторону больших значений d_{hkl} , характерных для соединения Bi_2Te_3 . Этот факт подтверждает образование твердого раствора на основе Sb_2Te_3 , состав которого $(Bi_xSb_{1-x})_2Te_3$ мы далее определили в соответствии с законом Вегарда для ТР в линейном приближении.

После съемки дифрактограммы от пластины ЗП образца, нами был приготовлен образец из порошка, полученного растиранием в агатовой ступке той же пластины. На рис. 2 представлена дифрактограмма порошкообразного образца $(Bi_xSb_{1-x})_2Te_3$. В табл. 2 приведены данные о меж-

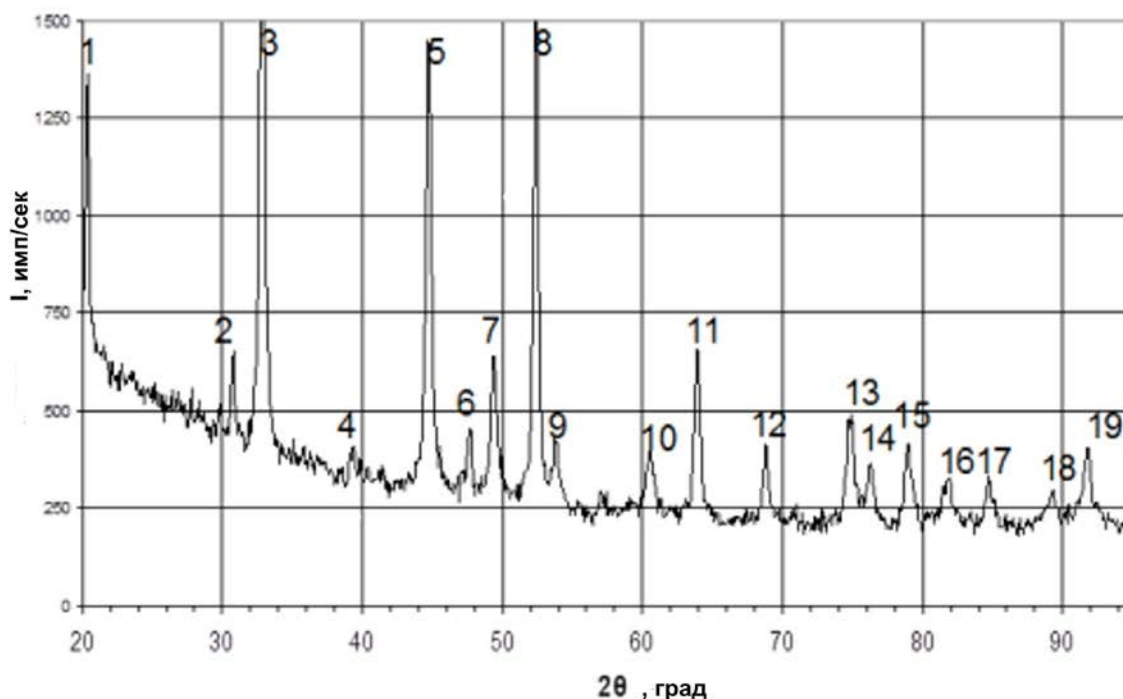


Рис. 2. Дифрактограмма порошка, приготовленного из зоноплавленного образца $(Bi_xSb_{1-x})_2Te_3$

Таблица 2. Данные о межплоскостных расстояниях d_{hkl} (Å) и интенсивностях I брэгговских отражений порошкообразного образца $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$, полученного из пластины ЗП образца в производственных условиях

№ линии	d_{hkl} порошка	$I, \%$	Полуширина	d_{hkl} Зоноплав. пластины	$I, \%$	h	k	l
1	5.05	32.02	0.27	5.08	0.12	0	0	6
2	3.37	11.11	0.27			0	0	9
3	3.17	100.0	0.35	3.17	0.73	0	1	5
4	2.66	4.95	0.48			0	1	8
5	2.35	55.94	0.43	2.37	0.90	1	0	10
6	2.21	7.76	0.33	2.23	0.88	0	1	11
7	2.14	16.74	0.49	2.14	100.00	1	1	0
8	2.03	71.86	0.34			0	0	15
9	1.98	6.94	0.43	1.97	0.68	1	0	13
10	1.78	8.01	0.67	1.78	0.19	2	0	5
11	1.69	20.91	0.48			0	0	18
12	1.58	9.90	0.45	1.58	0.07	0	2	10
13	1.47	13.88	0.66	1.46	0.06	1	0	19
14	1.45	7.76	0.63			0	0	21
15	1.41	10.33	0.62	1.40	0.11	0	1	20
16	1.37	6.07	0.89			1	2	5
17	1.33	6.50	0.57			0	2	16
18	1.27	4.46	0.85			2	1	10
19	1.25	10.04	0.65			0	1	23

плоскостных расстояниях d_{hkl} и интенсивностях I брэгговских отражений этого образца. Полученные результаты показывают, что дифрактограмма порошкообразного образца содержит большее число линий той же фазы твердого раствора $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$, самая интенсивная линия которой (015) теперь совпадает с известными значениями из базы данных, как и должно происходить при исчезновении текстуры с растиранием пластины в порошок. Тем же обстоятельством объясняется и большее число линий на дифрактограмме рис. 2, значения межплоскостных расстояний d_{hkl} на которой совпадают в пределах точности измерений с соответствующими значениями пластины ЗП образца, приведенных в табл. 1. Таким образом, полученные данные по-

казывают, что полученные зоноплавленные образцы представляют собой слитки, образованные микрокристаллами твердого раствора $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$, преимущественно ориентированными в направлении [110]. При растирании образцов эта преимущественная ориентация (текстура) микрокристаллов разрушается.

Далее мы исследовали слитки, полученные из той же шихты в лабораторных условиях сплавлением в едином цикле. Один из слитков был разрезан на 44 шайбы толщиной 1.5 мм. Шайбы с номерами 1, 2, 21, 22, 41, 42 были использованы для дифрактометрических исследований фазового состава. На рис. 3 представлены дифрактограммы от этих пластин лабораторного

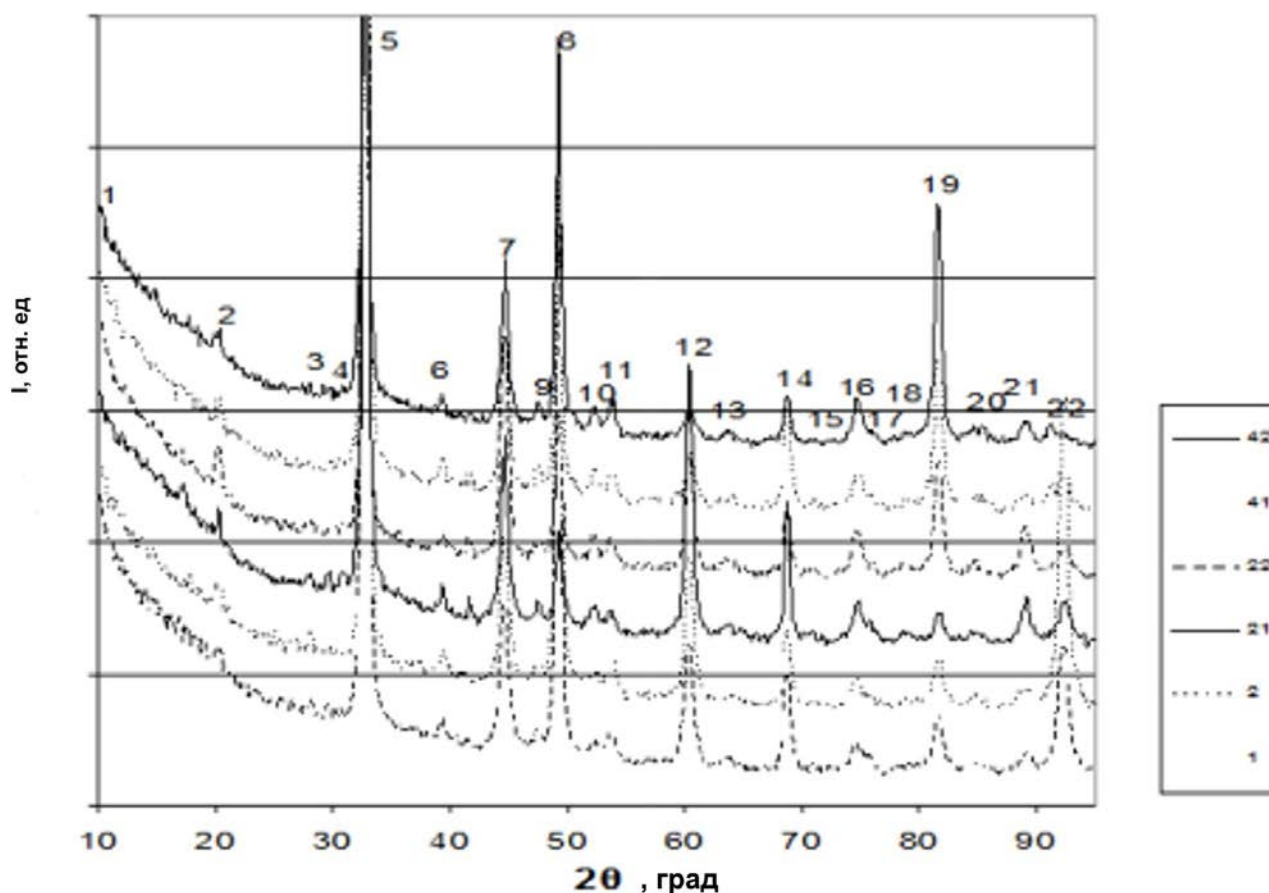


Рис. 3. Дифрактограммы пластин из разных частей слитка $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$, полученного в лабораторных условиях. Справа указаны номера пластин

образца $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$. В табл. 3 приведены данные о межплоскостных расстояниях d_{hkl} и интенсивностях I брэгговских отражений от этих пластин. Полученные результаты показывают, что в результате сплавления в едином цикле той же шихты получается слиток, все части которого имеют одинаковые дифрактограммы, самая интенсивная линия которых имеет индексы (015), как у порошков этого же материала, порошков из ЗП слитка и значений из базы данных для Sb_2Te_3 и Bi_2Te_3 .

Это означает, что слиток, полученный в лабораторных условиях сплавления в едином цикле, состоит из произвольно ориентированных микроструктур твердого раствора $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$.

3. Определение параметров кристаллической решетки и атомного состава твердых растворов $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$

Следующий этап нашей работы состоял в определении параметров твердых растворов в соответствии с квадратичной формулой для гексагональной сингонии:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{a^2} \left[\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + \frac{l^2}{(c/a)^2} \right] \quad (1)$$

В соответствии с этой формулой, параметр c легко определяется через межплоскостное расстояние d_{00l} в направлении параметра c , с которым оно связано простым соотношением при $h=0$ и $k=0$:

$$c = d_{00l} \cdot l, \quad (2)$$

Для определения параметра c наших ТР, полученных в различных условиях, мы использовали средние значения d_{hkl} с индексами (006) и (0018).

Параметр a определяется из того же соотношения (1) по значению межплоскостного расстояния d_{110} , связь с которым приобретает для плоскостей с индексами (110) простой вид: $a = 2 \cdot d_{110}$.

Анализ не только наших экспериментальных данных, но и значений из международной базы данных (МБД), показывает, что параметр c практически одинаков у обоих соединений Sb_2Te_3 и Bi_2Te_3 , образующих твердые растворы

Таблица 3. Данные о межплоскостных расстояниях d_{hkl} (Å) и интенсивностях I брэгговских отражений дифрактограмм от разных частей слитка $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$, полученного в лабораторных условиях

№	d_1	I_1	d_2	I_2	d_{21}	I_{21}	d_{22}	I_{22}	d_{41}	I_{41}	d_{42}	I_{42}	Sb_2Te_3	Bi_2Te_3	h	k	l
1	10.27	0.94			10.37	1.12	10.17	1.60					10.152	10.160	0	0	3
2	5.10	0.86	5.13	1.24	5.10	1.84	5.10	4.31	5.10	1.91	5.08	2.08	5.076	5.078	0	0	6
3	3.70	0.67	3.69	1.58	3.70	0.64	3.70	1.46					3.665	3.767	1	0	1
4					3.37	0.66							3.383	3.398	0	0	9
5	3.18	100.00	3.17	100.00	3.18	100.00	3.18	100.00	3.17	100.00	3.18	100.00	3.157	3.222	0	1	5
6	2.67	1.17	2.66	1.80	2.66	1.64	2.66	1.75	2.66	2.17	2.67	1.95	2.651	2.689	0	1	8
7	2.36	8.61	2.36	12.24	2.36	11.13	2.36	24.20	2.36	11.81	2.36	16.75	2.349	2.376	1	0	10
8	2.22	1.13	2.22	1.69	2.23	1.08	2.23	1.90	2.23	2.06	2.22	2.35	2.215	2.238	0	1	11
9	2.15	31.42	2.15	45.40	2.15	5.45	2.15	15.82	2.15	19.80	2.15	39.88	2.13	2.192	1	1	0
10			2.03	1.07	2.03	1.36	2.03	3.13	2.03	1.96	2.03	2.56	2.03	2.031	0	0	15
11	1.98	1.13	1.98	2.54	1.99	1.12	1.98	2.99	1.99	1.69	1.98	3.50	1.977	1.995	1	0	13
12	1.78	7.12	1.78	12.01	1.76	16.58	1.78	12.61	1.78	4.34	1.78	3.23	1.766	1.812	2	0	5
13					1.69	0.76	1.70	0.95			1.70	1.08	1.692	1.693	0	0	18
14	1.57	5.63	1.59	6.54	1.59	8.41	1.59	7.14	1.59	7.94	1.59	4.91	1.578	1.611	0	2	10
15	1.54	0.39			1.55	0.46	1.54	0.95					1.537	1.565	2	0	11
16	1.48	1.76	1.48	2.43	1.47	2.36	1.48	5.03	1.48	2.86	1.48	4.91	1.47	1.4901	1	0	19
17					1.46	1.28	1.46	1.46					1.45	1.4513	0	0	21
18	1.41	0.70			1.41	0.40	1.41	1.53			1.41	1.55	1.408	1.414	0	1	20
19	1.37	3.36	1.37	4.46	1.37	1.72	1.37	12.90	1.37	12.18	1.37	24.68	1.3597	1.397	1	2	5
20			1.33	1.13	1.33	0.56	1.33	1.75	1.33	1.32	1.32	1.95	1.3249	1.3449	0	2	16
21	1.28	1.13	1.28	1.64	1.28	2.72	1.28	5.61	1.27	1.27	1.28	2.49	1.2683	1.2986	2	1	10
22	1.24	7.63	1.24	26.57	1.24	2.56	1.24	3.28	1.24	3.23	1.25	2.29	1.2303	1.266	3	0	0

$(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$, несмотря на существенное различие в величинах атомных радиусов 1.45 Å для Sb и 1.54 Å для Bi. Поэтому определение составов ТР в этой системе мы проводили с помощью линейной зависимости величины параметра a от состава (закона Вегарда), используя значения этого параметра

для соединений Sb_2Te_3 , $a=4.26(4)$ Å и Bi_2Te_3 , $a=4.38(4)$ Å из международной базы данных [7].

На рис. 4 приведена эта зависимость для системы ТР $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$, известная как закон Вегарда. Используя эту зависимость, мы определили атомный состав зоноплавленного образца с неизменным

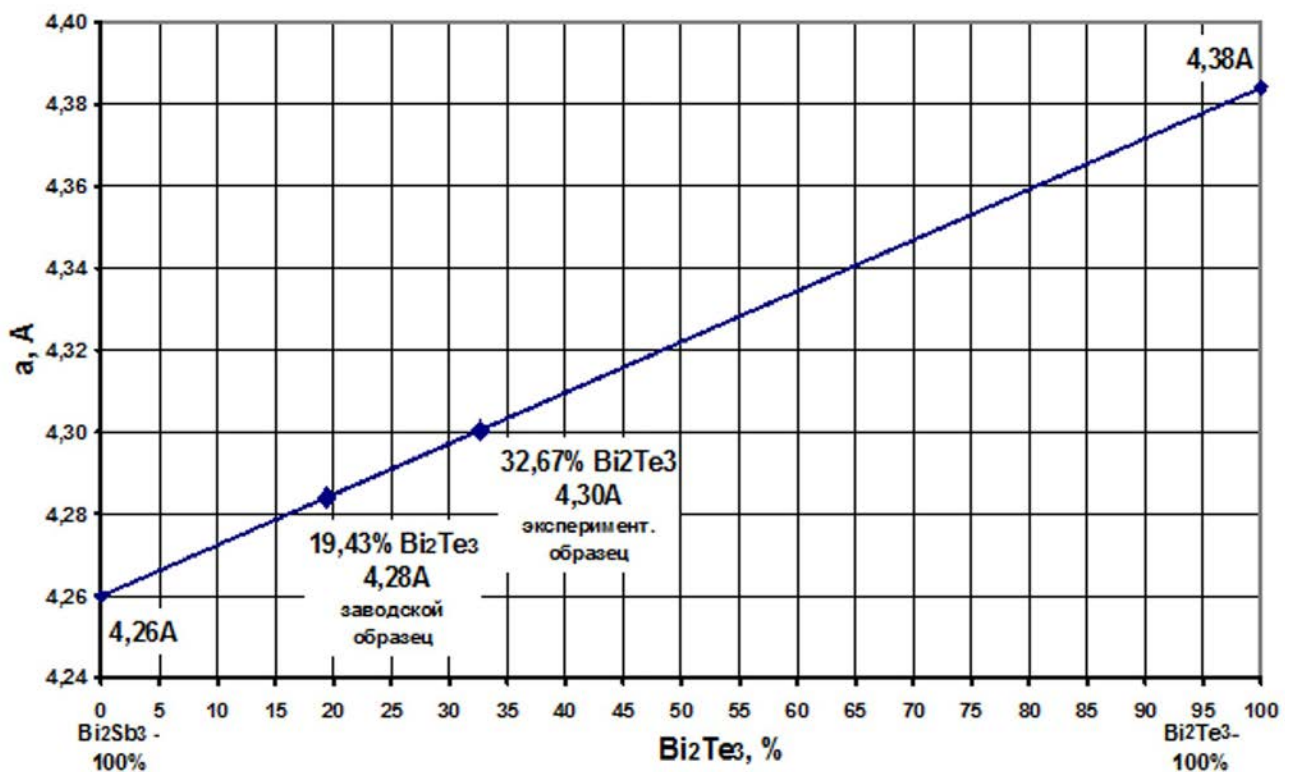


Рис. 4. Закон Вегарда для параметра a системы Sb_2Te_3 - Bi_2Te_3

значением параметра для его пластин и порошка $a=4.28 \text{ \AA}$, как $(Bi_{0.19}Sb_{0.81})_2Te_3$.

Для лабораторного образца мы получили несколько отличающийся состав, поскольку значение d_{hkl} с индексами (015) несколько колебалось от пластины к пластине, в результате среднее значение параметра a оказалось равным $a=4.30 \text{ \AA}$, что соответствует атомному составу ТР $(Bi_{0.33}Sb_{0.67})_2Te_3$.

Таким образом, атомный состав ТР зоноплавленного образца, полученного в производственных условиях, в соответствии с нашими данными, отличается по содержанию висмута в большую сторону на такую же величину, как лабораторный образец отличается от рассчитанного состава в меньшую сторону содержания висмута. Повидимому, величина этих отклонений и соответствует точности определения состава ТР в линейном приближении закона Вегарда.

4. Значения электрофизических параметров и добротности материалов ТР, полученных в заводских и лабораторных условиях

Как было изложено выше, термоэлектрическая добротность Z материала определяется оптимальным сочетанием трех транспортных характеристик термоэлектрика в соответствии с соотношением:

$$Z = \alpha^2 / \rho \kappa \quad (3)$$

α – коэффициент термоэдс, ρ – удельное электрическое сопротивление, κ – теплопроводность.

Известно, что уменьшение удельного сопротивления / увеличение электропроводности связано с уменьшением полярности ковалентной связи, обуславливающим увеличение подвижности носителей заряда, а увеличение коэффициента термоэдс связано с увеличением плотности состояний вблизи уровня Ферми. И, наконец, уменьшению теплопроводности материала способствует увеличение степени его разупорядочения.

Измерение коэффициента термоэдс сводится к измерению э. д. с. и разности температур на образце. Так как величина α является функцией температуры, то перепад ΔT обычно выбирается небольшим, порядка нескольких градусов; α при этом относится к средней температуре образца. Для измерения температур двух участков сравнительно небольшого образца использовались две термпары. Измерения напряжений на образце производилось компенсационным методом с помощью потенциометра типа РЗЗО-0.015% с чувствительным нуль-гальванометром, обеспечивающим высокую точность измерений.

Таблица 4. Значения удельного сопротивления ρ , коэффициента термо-э. д. с. α , теплопроводности κ и добротности Z для производственных образцов (№ 1-№ 22) и лабораторных образцов (№ 23-№ 44) твердых растворов $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$

№	ρ , мОм·см	α , мкВ/К	κ , Вт/мК	Z , 1/К	№	ρ , мОм·см	α , мкВ/К	κ , Вт/мК	Z , 1/К	№	ρ , мОм·см	α , мкВ/К	κ , Вт/мК	Z , 1/К
1	2.21	215	8.01	2.61	16	1.87	204	8.00	2.78	31	2.05	207	8.00	2.61
2	2.13	206	8.16	2.49	17	2.06	204	7.94	2.52	32	2.02	210	8.00	2.73
3	2.10	212	7.98	2.68	18	2.24	200	7.97	2.24	33	2.04	210	8.01	2.70
4	1.98	198	7.98	2.48	19	1.85	198	8.00	2.65	34	1.97	198	7.99	2.49
5	2.04	200	8.00	2.45	20	1.89	191	8.01	2.41	35	2.08	204	8.00	2.50
6	1.87	191	8.03	2.43	21	2.14	200	7.99	2.34	36	2.03	204	7.95	2.56
7	1.93	195	8.01	2.46	22	1.91	199	8.00	2.59	37	1.99	201	8.03	2.54
8	2.10	208	7.98	2.58	23	2.02	204	7.99	2.58	38	2.08	205	7.99	2.53
9	2.11	215	7.99	2.74	24	1.88	190	8.00	2.40	39	2.00	202	8.00	2.55
10	2.04	207	8.02	2.62	25	1.90	192	7.98	2.43	40	2.11	213	7.99	2.69
11	2.04	205	7.98	2.58	26	1.94	196	7.98	2.48	41	2.20	203	8.09	2.35
12	2.07	208	7.98	2.62	27	2.09	203	8.49	2.46	42	2.25	202	7.99	2.27
13	2.05	205	7.98	2.57	28	2.01	203	7.95	2.57	43	2.06	210	7.91	2.68
14	2.03	205	7.99	2.59	29	2.03	205	7.98	2.59	44	2.03	205	7.99	2.59
15	1.91	201	7.98	2.65	30	2.06	208	7.91	2.63					

Средняя величина коэффициента термоэдс α была измерена с относительной точностью $\pm 5\%$ на 44-х образцах, по 22 образца одного состава от каждого массива, полученного при различных технологических циклах в производственных условиях и в лабораторных условиях. Для 22-х производственных образцов (первые 22 номера в табл. 4) средняя величина коэффициента термоэдс составила $\alpha=203\pm 12$ мкВ/К. Такая же средняя величина термоэдс $\alpha=204\pm 12$ мкВ/К получена и для 22-х лабораторных образцов (номера 22—44 в табл. 4).

Удельное сопротивление ρ образцов определялось четырехзондовым методом. Соответствующие величины, измеренные с относительной точностью $\pm 10\%$, приведены в той же табл. 4 вместе со зна-

чениями α . Среднее значение сопротивления производственных образцов, составило $\rho=(2.04\pm 0.20)$ мОм·см и лабораторных образцов $\rho=(2.02\pm 0.20)$ мОм·см.

Определение теплопроводности образцов производилось сравнительным методом. Он относится к стационарным методам и заключается в том, что количество тепла, прошедшее через полупроводник, определяется исходя из известных параметров эталонного образца, находящегося в хорошем контакте с полупроводником. Измерение теплопроводности сравнительным стационарным методом заключается в определении разности температур на эталонах и полупроводнике:

$$\chi_{об} = \chi_{эт} (\Delta T_{эт} / \Delta T_{об}) \quad (3)$$

В качестве эталонных образцов использовались образцы из алюминия и меди, теплопроводность которых хорошо известна. Измеренные сравнительным методом величины теплопроводности производственных образцов ($\kappa=8.00\pm 0.02$) Вт/м.К¹ и лабораторных образцов ($\kappa=7.99\pm 0.02$) Вт/м.К оказались практически одинаковыми, как и предыдущие параметры, определяющие добротность.

Несмотря на некоторые возможные различия атомного состава для двух типов образцов, полученных в производственных и лабораторных условиях, средние величины добротности Z , рассчитанные по формуле (2), оказались практически одинаковыми в пределах точности измерений: $Z=(2.45 \pm 0.15)10^{-3} \text{ K}^{-1}$ для ТР, полученных в производственных условиях, и $Z=(2.54 \pm 0.15)10^{-3} \text{ K}^{-1}$ для ТР, полученных в лабораторных условиях.

К сожалению, эти величины не превосходят известные литературные данные для данного типа тройных твердых растворов. По-видимому, дальнейшие пути повышения величины добротности для этих материалов лежат либо в области значительного уменьшения размеров кристаллитов синтезируемых слитков до нанометровых [16], либо в области специальных обработок полученных материалов [17], либо в области нетрадиционного легирования, в том числе и редкоземельными элементами [8, 9].

ВЫВОДЫ

1) Получены низкотемпературные термоэлектрические материалы, представляющие собой тройные твердые растворы замещения в металлической подрешетке $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}$. Частичное замещение атомов сурьмы в металлической подрешетке Sb_2Te_3 атомами висмута более крупных размеров приводит к увеличению параметра a элементарной ячейки ТР, тогда как параметр c остается практически неизменным.

2) Атомный состав образцов, определенный из закона Вегарда для параметра a твердых растворов, отклоняется от рассчитанного состава $(\text{Bi}_{0.26}\text{Sb}_{0.74})_2\text{Te}_3$: в лабораторных образцах $(\text{Bi}_{0.33}\text{Sb}_{0.67})_2\text{Te}_3$ — в сторону большего содержания висмута и в производственных зоноплавленных образцах $(\text{Bi}_{0.19}\text{Sb}_{0.81})_2\text{Te}_3$ — на такую же величину — в сторону меньшего содержания висмута. По-видимому, величина $x=\pm 0.07$ и составляет точность определения атомного состава в линейном приближении закона Вегарда.

3) Показана возможность выращивания экспериментальных образцов в одном цикле сплав-

ления шихты рассчитанного состава с приемлемой величиной добротности $\sim 2.5 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, практически совпадающей с соответствующей величиной образцов ТР, полученных в производственных условиях в результате последовательных операций синтеза, дробления и зонной перекристаллизации.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014—2016 годы. Проект № 757 и Задание № 3.1868.2014/К.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чижигов Д. М., Счастливы В. П. *Теллур и теллуриды*. Москва, Наука, 1966, 280 с.
2. Абрикосов Н. Х., Шалимова Л. Е. *Полупроводниковые материалы на основе соединений A^IVB^VI* . Москва, Наука, 1975, 198 с.
3. Лякишев Н. П., Банных О. А., Рохлин Л. Л. *Диаграммы состояния двойных металлических систем*. 1996, Машиностроение, т. 1, 992 с.
4. Иванова Л. Д., Гранаткина Ю. В., Сидоренко Н. А. // *Доклады VII Межгосударственного семинара. «Термоэлектрики и их применения»*, ноябрь, Санкт-Петербург, 2000, с. 6—11.
5. Гасенкова И. В., Свечникова Т. Е. // *Доклады VIII Межгосударственного семинара. «Термоэлектрики и их применения»*, ноябрь, Санкт-Петербург, 2002, с. 145—150.
6. Коржуев М. А. // *Доклады VIII Межгосударственного семинара. «Термоэлектрики и их применения»*, ноябрь, Санкт-Петербург, 2002, с. 139—144.
7. JCPDS — International Centre for Diffraction Data. 2001, vol. 22.
8. Jeon H. — W., H N. — Pa, Hyun D. — B, Shim J. — D. // *J. Phys. Chem.*, 1991, vol. 9, p. 1213.
9. Марков О. И. // Автореферат дисс. докт. физ. — мат. наук. Курск, 2012.
10. Kulbachinskii V. A., Kytin V. G., Tarasov P. M., Yuzeev N. A. // *Physics of Solid State*, 2010, т. 52, № 9, p. 1707.
11. Kutasov V. A., Lukyanov L. N. // *Physics of Solid State*, 2006, vol., 48, № 12, p. 2164.
12. Cho S., Kim Y., Ketterson J. B. // *Appl. Phys. A*, 2004, vol. 79, p. 1729.
13. Bourgault D., Giroud C., Caillaud N., Carbone L., Aymami J. A. // *Thin Solid Films*, 2008, vol. 516, p. 8579.
14. Vegard L. // *Zeitschrift für Physik*, 1921, z. 17.
15. Denton A. R. and Ashcroft N. W. // *Phys. Rev. A*, 1991, vol. 43, p. 3164.
16. Patrushev T. N., Podorozhnyak S. A., Shelovanova G. N. // *J. of Siberian Federal University Engineering and Technologies*, 2013, vol. 6, p. 657.
17. Богомолов Д. И. Автореферат дисс. канд. тех. наук. Москва, 2013, 23 с.

OBTAINING AND INVESTIGATIONS OF COMPOSITION AND THERMOELECTRIC PROPERTIES OF TERNARY SOLID SOLUTIONS $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$

© 2014 E. P. Domashevskaya¹, I. V. Bashkov², A. M. Sychev², N. A. Rumyantseva¹, V. E. Ternovaya¹,
O. B. Yatsenko¹

¹Voronezh State University, Universitetskaya pl., 1, 394006 Voronezh, Russia
e-mail: ft@phys.vsu.ru

²JSC NPO Corporation «RIF», 17/2 Dorozhnaya st., 394062 Voronezh, Russia
e-mail: info@rifcorp.ru

Abstract. The purpose of this papers is to show the possibility of polycrystal thermoelectric material growing in the same cycle as a result of combining the operations of synthesis and fusion zone recrystallization without loss of thermoelectric quality factor. That end the low-temperature thermoelectric materials $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ were obtained in plant and laboratory conditions. Determination of composition and unit cell parameters by **XRD methods** showed that obtained materials are substitutional solid solutions. **Obtained results** shows that substitution of antimony by bismuth in the metal sublattice Sb_2Te_3 changes the parameter a of the hexagonal unit cell, whereas the parameter c remains unchanged practically. The atomic composition of laboratory and plant samples $(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_2\text{Te}_3$ determined by the a parameter values in accordance with Vegard's law. Thermoelectric quality factor Z for obtained materials was determined by measuring three electrophysical values: the coefficient of thermal emf, electrical resistivity and thermal conductivity.

Conclusions: The possibility of growing experimental samples in one cycle of the fusion of the charge calculated composition with an acceptable value of the quality factor $\sim 2.5 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, is practically identical with that of samples obtained in a plants as a result of successive operations of synthesis, cleavage and zone recrystallization.

Keywords: low-temperature thermoelectric materials, solid solutions, zone melting material, lattice parameters, Vegard's law, the thermoelectric quality factor, thermo-emf, electrical resistivity, thermal conductivity.

REFERENCES

1. Chizhikov D. M., Schastlivy V. P. *Tellur and Telluride*. Moscow, Nauka Publ., 1966, 280 p.
2. Abrikosov N. H., Shalimova L. E. *Semiconductor materials based on compounds AIVBVI*. Moscow, Nauka Publ., 1975, 198 p.
3. Liakishev N. O., Bannykh O. A., Rokhlin L. L. *Diagrams of binary metallic systems*, vol. 1. Moscow, Engineering Publ., 1996, 992 p.
4. Ivanov L. D., Granatkin J. V., Sidorenko N. A. «*Thermoelectrics and their application*», Reports VII Interstate seminar, november, Saint Petersburg, 2000, pp. 6—11.
5. Gasenkova I. V., Svechnikova T. E. «*Thermoelectrics and their application*», Reports VIII Interstate seminar, november, Saint Petersburg, 2002, pp. 145—150.
6. Korzhuev M. A. «*Thermoelectrics and their application*», Reports VIII Interstate seminar, november, Saint Petersburg, 2002, pp. 139—144.
7. JCPDS — International Centre for Diffraction Data. 2001, vol. 22.
8. Jeon H. — W., H H. — Pa, Hyun D. — B, Shim J. — D. *J. Phys. Chem.*, 1991, vol. 9, p. 1213.
9. Markov O. I. Avtoreferat of diss. dr. phys. and math. nauk. Kursk, 2012.
10. Kulbachinskii V. A., Kytin V. G., Tarasov P. M., Yuzeev N. A. *Physics of Solid State*, 2010, vol. 52, no. 9, p. 1707.
11. Kutasov V. A., Lukyanov L. N. *Physics of Solid State*, 2006, vol. 48, no. 12, p. 2164.
12. Cho S., Kim Y., Ketterson J. B. *Appl. Phys. A*, 2004, vol. 79, p. 1729.
13. Bourgault D., Giroud C., Caillaud N., Carbone L., Aymami J. A. *Thin Solid Films*, 2008, vol. 516, p. 8579.
14. Vegard L. *Zeitschrift für Physik*, 1921, z. 17.
15. Denton A. R. and Ashcroft N. W. *Phys. Rev. A*, 1991, vol. 43, p. 3164.
16. Patrushev T. N., Podorozhnyak S. A., Shelovanova G. N. *J. of Siberian Federal University Engineering and Technologies*, 2013, vol. 6, p. 657.
17. Bogomolov D. I. Avtoreferat of diss. cand. tekh. nauk. Moscow, 2013, 23 p.

Домашевская Эвелина Павловна — д. ф.-м. н., профессор, зав. кафедрой физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208363, e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Башков Игорь Валерьевич — инженер 1-й категории отдела разработок новых технологий, ОАО «Корпорация НПО «РИФ»; тел.: +7 (473) 2202440, e-mail: info@rifcorp.ru

Румянцева Нина Анатольевна — старший инженер кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208363, e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Сычев А. М. — ведущий инженер отдела разработок новых технологий, ОАО «Корпорация НПО «РИФ»; тел.: +7 (473) 2202440, e-mail: info@rifcorp.ru

Вера Евгеньевна Терновоя — к. ф.-м. н., старший преподаватель кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: +7 (473) 2208363, e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Яценко Олег Борисович — д. х. н., профессор, Воронежский государственный университет

Domashevskaya Evelina P. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Full Professor, Head of Solid State Physic and Nanostructures Department, Voronezh State University; ph.: (473) 2208363; e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Bashkov Igor V. — Engineer of the Development of New Technologies, JSC NPO Corporation «RIF»; ph.: +7 (473) 2202440, e-mail: info@rifcorp.ru

Rumantseva Nina A. — Senior Engineer of Solid State Physic and Nanostructures Department, Voronezh State University; ph.: (473) 2208363; e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Sychev A. M. — Leading Engineer of the Development of New Technologies, JSC NPO Corporation «RIF»; ph.: +7 (473) 2202440, e-mail: info@rifcorp.ru

Ternovaya Vera E. — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Lecturer of Solid State Physic and Nanostructures Department, Voronezh State University; ph.: (473) 2208363; e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Yatsenko Oleg B. — Dr. Sci. (Chem.), Full Professor, Voronezh State University