

Термоматериалы на основе твердых растворов PbSe-TbSe

Дж. И. Гусейнов, Х. А. Адгезалова, О. М. Гасанов

В данной работе построена часть диаграммы состояния системы PbSe-TbSe со стороны PbSe. В системе получены твердые растворы на основании моноселенида свинца в области 0–8 мол. %. Исследованы некоторые электрофизические свойства (термо-ЭДС, электропроводность и теплопроводность) полученных сплавов в интервале температур 300–700 К, и были определены термоэлектрическая добротность (Z , ZT), эффективность δ и фактор мощности P . Было обнаружено возникновение высокой термоэлектрической эффективности в образцах состава $Tb_{0,05}Pb_{0,95}Se$ в средне температурных областях.

Ключевые слова: твердые растворы, электропроводность, термо-ЭДС, теплопроводность, фактор мощности, термоэлектрическая добротность, эффективность.

Введение

Полупроводниковые соединения типа $A^{IV}B^{VI}$ считаются перспективными материалами для применения в разных областях электроники, например, таких как термоэлектронные элементы, солнечные батареи, элементы памяти и другие, или же уже нашли свое применение. Фундаментальные характеристики этих соединений, такие как узкая запрещенная зона, высокая диэлектрическая проницаемость, относительно высокая радиационная устойчивость, большое значение подвижности носителей заряда, преобладание ионной связи, увеличивают возможность их применения [1, 2]. В последнее десятилетие интенсивно изучаются твердые растворы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$ с участием редкоземельных металлов (РЗМ).

Для изучения энергетического спектра дна зоны проводимости и потолка валентной зоны, закона дисперсии, механизма рассеяния носителей заряда в полупроводниковых соединениях и их твердых сплавов широко применяется легирование донорными и акцепторными примесями. Легированием, т. е. заполняя электронные или дырочные состояния, можно изменить место уровня Ферми, и этим значительно

упростить вычисления параметров зоны. Одной из важных особенностей редкоземельных твердых растворов на основе $A^{IV}B^{VI}$ является высокая дефектность их структуры. При известных методах синтеза [1] концентрация вакансий и межузельных атомов в таких твердых растворах достигает $10^{18} \div 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Электроактивность данных дефектов не позволяет достичь низкой концентрации носителей заряда, необходимой для практического применения твердого раствора.

Термоэлектрические материалы способны напрямую преобразовывать тепловую энергию в электрическую, что может быть эффективно использовано в создании устройств для утилизации бросового тепла и альтернативной энергетики. Одним из перспективных способов улучшения термоэлектрических свойств материала является модификация его химического состава путем приготовления его твердых растворов и сплавов или путем выращивания новых химических соединений на его основе.

С точки зрения термоэлектрических применений, одно из основных преимуществ твердых растворов, по сравнению с чистыми веществами, более низкая теплопроводность решетки, обусловленная рассеянием фононов на структурном беспорядке [4]. Поэтому легирование редкоземельными элементами бинарного соединения PbSe типа $A^{IV}B^{VI}$ или получение твердых растворов малых концентраций и комплексное исследование их физических свойств вызывает интерес. Интерес к этим материалам вызван в основном возможностью управления свойствами и концентрациями с помощью редкоземельных элементов (РЗЭ).

Получаемые вещества с участием РЗЭ широко используются в изготовлении разных видов

Гусейнов Джахангир Ислам оглы, доцент.

Адгезалова Хатыря Агакарим кызы, доцент.

Гасанов Октай Маилович, доцент.

Азербайджанский государственный педагогический университет.

Азербайджан, Az 1000, г. Баку, ул. Узеира Гаджибеكلي, 68.

E-mail: cahangir.adpu@mail.ru, 1959oktay@mail.ru

Статья поступила в редакцию 31 января 2018 г.

энергетических преобразователей и терморезисторов устойчивых к радиации, давлению и влажности. Получаемые материалы с участием РЗЭ, у которых возникает переход $4f-5d-6s$, вследствие легкости полного заполнения $4f$ уровня электронного строения, и возникновения переменной валентности за счет движения электронов на уровне $4f$ в атомах, являются интересными объектами исследования. Расплавы и соединения на основании бинарного соединения PbSe с участием РЗЭ дают возможность получения новых перспективных материалов, имеющие требуемые физические свойства, что имеет большое значение для их исследования [3, 4].

Целью данной работы являлось построение части диаграммы состояния системы PbSe-TbSe со стороны PbSe в интересах исследования некоторых электрофизических свойств (термо-ЭДС, электропроводность и теплопроводность) полученных сплавов в интервале температур 300–700 К.

Методика эксперимента

Сплавы системы PbSe-TbSe (селенида свинца-селенида тербия) синтезировали из исходных элементов в вакуированных до 0,1333 Па кварцевых ампулах. Синтез осуществляли в два этапа: первоначально ампулы с веществом нагревали со скоростью 4–5 град/мин. до температуры плавления селена и выдерживали при этой температуре 3–4 часов, после чего температуру повышали до 950–1000 °С, в зависимости от состава, и выдерживали 8–9 часов. При синтезе тройных сплавов системы PbSe-TbSe, в качестве исходных компонентов использовали элементы особой чистоты.

Синтезированные образцы для комплексного физико-химического анализа и электрофизических исследований подвергали отжигу в течение 100–140 часов. Гомогенизирующий отжиг полученных однофазных образцов проводили в среде спектрально чистого аргона при 800 К. После отжига, из слитков кристаллов на электроискровой установке вырезали образцы размерами 2×4×18 мм.

Взаимодействие в системе PbSe-TbSe изучали методами дифференциального-термического (ДТА), рентгенофазового (РФА), микроструктурного (МСА) анализов, а также измерением микротвердости и определением плотности. РФА проводили на рентгеновском приборе модели D-2 PHSER с использованием CuK_α -излучения с Ni-фильтром.

Термо-ЭДС измеряли стационарным методом по методике, изложенной в [5]. Электропроводность измеряли при постоянном

токе и постоянном магнитном поле электромагнита [6]. Теплопроводность измеряли абсолютно стационарным методом, по методике, описанной в [7]. Измерения проведены в интервале температур 300÷750 К.

Результаты экспериментальных исследований и их обсуждение

Из анализа рентгеноструктурных данных следует, что при введении селенида тербия наблюдается увеличение параметров элементарной ячейки PbSe по мере возрастания концентрации Tb, а также интенсивное рассеяние носителей «искажениями» решетки совпадающее с исследованиями теплопроводности сплавов. В результате изучения микроструктуры выявлено, что вблизи PbSe имеется ограниченная область растворимости. Анализ результатов МСА показал, что растворимость TbSe в PbSe при комнатной температуре составляет 8 мол. %. РФА сплавов показал, что на дифрактограммах в интервале концентраций 0–8 мол. % TbSe дифракционные максимумы идентичны и с увеличением содержания тербия на дифрактограммах появляются новые, нехарактерные PbSe максимумы, относящиеся к TbSe.

В работе построена часть диаграммы состояния системы PbSe-TbSe со стороны PbSe. В системе получены твердые растворы на основании моноселенида свинца в области 0–8 мол. %. Исследованы некоторые электрофизические свойства полученных сплавов системы компенсационным методом в абсолютно стационарном режиме в интервале температур 300–700 К. Полученные значения проанализированы и определены общие результаты. В первую очередь вычислили кинетические параметры данных образцов при комнатной температуре и на основании этих значений были определены эффект термоэлектрической добротности (Z , ZT), эффективности $\delta = \frac{1}{S} \frac{ZT}{1+ZT}$ и фактор мощности $P = \sigma \cdot S^2$ образцов. Согласно теории энергетического применения, термоэлектрические явления характеризуются величинами определяемые на основании формулы добротности $Z = \frac{S^2 \sigma}{\chi}$ термоэлементного материала [5, 6]. Где S – коэффициент термо-ЭДС материала, σ – удельная электропроводность, χ – теплопроводность.

Для выяснения механизма изменения термоэлектрической добротности Z в твердых

растворах $(\text{PbSe})_{1-x}(\text{TbSe})_x$ проведен одновременный анализ всех трех кинетических коэффициентов, определяющих $Z(S, \sigma, \chi)$, и вычислены основные термоэлектрические

параметры. Результаты расчета кинетических коэффициентов и термоэлектрических параметров $(\text{PbSe})_{1-x}(\text{TbSe})_x$ при комнатной температуре приведены в таблице.

Таблица

Кинетические коэффициенты и термоэлектрические параметры твердых растворах $(\text{PbSe})_{1-x}(\text{TbSe})_x$ при $T = 300 \text{ K}$

Состав образцов	$\sigma, \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$	$S, \text{ мкВ/К}$	$\chi, \text{ Вт/см}^2$	$Z \times 10^{-3}, \text{ K}^{-1}$	Z, T	$\delta, \text{ К/мВ}$	$P, \text{ мВт/(м K}^2)$
$x = 0,0$	410	263	19,2	1,5	0,45	1,2	2,83
$x = 0,005$	438	233	16,7	1,4	0,42	1,3	2,38
$x = 0,01$	487	234	15,6	1,7	0,51	1,4	2,66
$x = 0,05$	720	230	14,2	2,6	0,78	1,9	3,88
$x = 0,075$	397	236	14,3	1,6	0,48	1,4	2,2

Исследования показывают, что системы сплавов $(\text{PbSe})_{1-x}(\text{TbSe})_x$, при малых концентрациях TbSe, имеют p -тип проводимости. С увеличением в составе количества TbSe, в малых концентрациях, коэффициент Холла, удельная электропроводность и подвижность носителей заряда увеличивается, а теплопроводность монотонно уменьшается. Причиной уменьшения теплопроводности, с ростом увеличением содержания TbSe в составе, является преобладающая роль в теплопроводности дырочной составляющей χ_h . В сильно легированных образцах $(\text{PbSe})_{1-x}(\text{TbSe})_x$, в которых подвижность носителей заряда не позволила достичь условия сильного поля, дырочная доля теплопроводности не полностью подавлялась. Для анализа вкладов χ_h и фоновой составляющей χ_{ph} необходимо их выделить из общей теплопроводности:

$$\chi_{ph} = \chi_{tot} - L\sigma T.$$

Из анализа таблицы видно, что в полученных системах сплавов PbSe-TbSe, с участием Tb на основании PbSe, термоэлектрическая эффективность Z в зависимости от соотношения компонентов имеет разные значения. Такая динамика изменения кинетических коэффициентов является причиной монотонно увеличения таких термоэлектрических параметров, как добротность, эффективность и фактор мощности. Поэтому можно было ожидать, что в этой системе в определенных составах и в определенном температурном интервале термоэффективность достигнет величины, представляющий практический интерес.

Для таких материалов характерны интересные физические процессы, высокая подвижность носителей заряда, низкая теплопроводность и перспективы их функционирования в широких температурном и концентрационном диапазонах. С этой точки

зрения особый интерес вызывает случай, когда снижение интенсивности рассеяния фононов на фононах компенсируется за счет возрастания интенсивности рассеяния носителей заряда на дефектах [3]. Так как длина волны электронов больше, чем длина волны фононов, то это приводит к общему увеличению $\frac{u}{\chi_{ph}}$. Такая

ситуация реализуется в твердых растворах системы $(\text{PbSe})_{1-x}(\text{TbSe})_x$. Вышеизложенные особенности могут быть предпосылкой высокой термоэлектрической добротности $(\text{PbSe})_{1-x}(\text{TbSe})_x$.

Анализ термоэлектрической эффективности Z показывает, что для образца состава $x = 0,05$ мол. % TbSe этот параметр наиболее высокий, при комнатной температуре достигает значения $Z = 2,6 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. Это значение термоэлектрической добротности близко к используемым и перспективным материалам. Поэтому исследование температурной зависимости кинетических параметров и термоэлектрической добротности сплавов $\text{Tb}_{0,05}\text{Pb}_{0,95}\text{Se}$ вызвали интерес, и исследования были продолжены опытами в температурном интервале $T = 300\text{--}700 \text{ K}$.

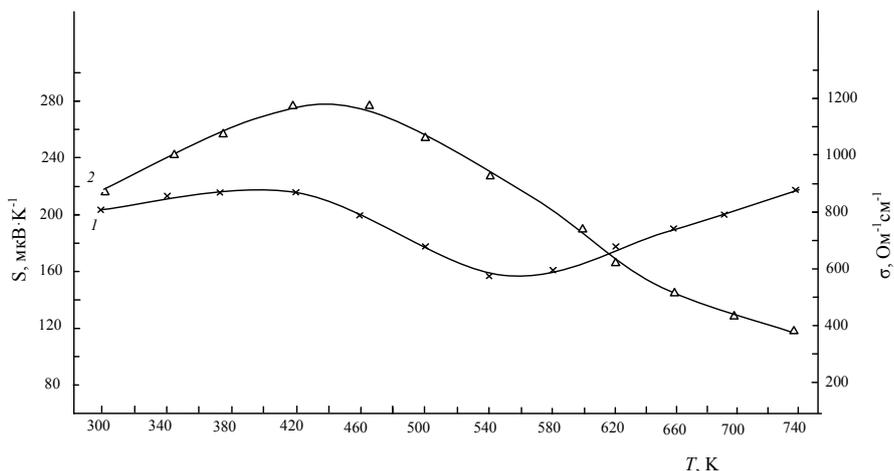
Известно, что материалы с термоэлектрическими свойствами, выполняющие условие $zT \approx 1$, в зависимости от области применения, считаются хорошими термоэлектрическими материалами. Как известно, термо-ЭДС (S) и электропроводность (σ) определяются только электронными свойствами материала, и поэтому, их объединив можно записать как величину фактор мощности $P = \sigma S^2$. Для эффективных термоматериалов фактор мощности должен быть большой, а теплопроводность относительно маленькая. Для полупроводниковых кристаллов коэффициент теплопроводности, имеет в основном решеточное и электронное составляющее ($\chi_{tot} = \chi_{ph} + \chi_{el}$). Поэтому, для увеличения максимума

термоэлектрического критерия $Z = \frac{S^2 \sigma}{\chi}$ при самом малом значении общей теплопроводности доля электронной теплопроводности должна быть по возможности большая [5].

На рис. 1 даны температурные зависимости термо-ЭДС и удельной электропроводности образцов состава $Tb_{0,05}Pb_{0,95}Se$, а на рис. 2 для теплопроводности и термоэлектрической эффективности Z . Как видно по графику, у исследуемых образцов в интервале температур $T = 300 \div 420$ К наблюдается слабое увеличение электропроводности за счет электронов, перешедших с примесных уровней в зону проводимости (рис. 1, кривая 1). В области примесной проводимости, возникающая в результате термического возбуждения, происходит переход носителей заряда с примесного локализованного уровня, вблизи

уровня Ферми, на делокализованный уровень, т. е. в зону проводимости. В интервале температур $420 \text{ К} < T < 540 \text{ К}$ электропроводность уменьшается. В области истощения примесей практически все примеси ионизированы, и концентрация носителей заряда не зависит от температуры, и электропроводность носителей заряда меняется в основном за счет зависимости подвижности от температуры: проходя через слабый минимум при 560 К, интенсивно возрастает с увеличением температуры в области собственной проводимости (рис. 1, кривая 2). В этой области электропроводность возникает в результате перехода носителей заряда из валентной зоны в зону проводимости. Такой механизм перехода объясняется слабой зависимостью дрейфовой подвижности от температуры. Поэтому, такое сильное увеличение проводимости можно объяснить только увеличением концентрации носителей заряда.

Рис. 1. Температурная зависимость сплава $Pb_{0,95}Tb_{0,05}Se$ для 1 – σ – электропроводности и 2 – S – термо-ЭДС.

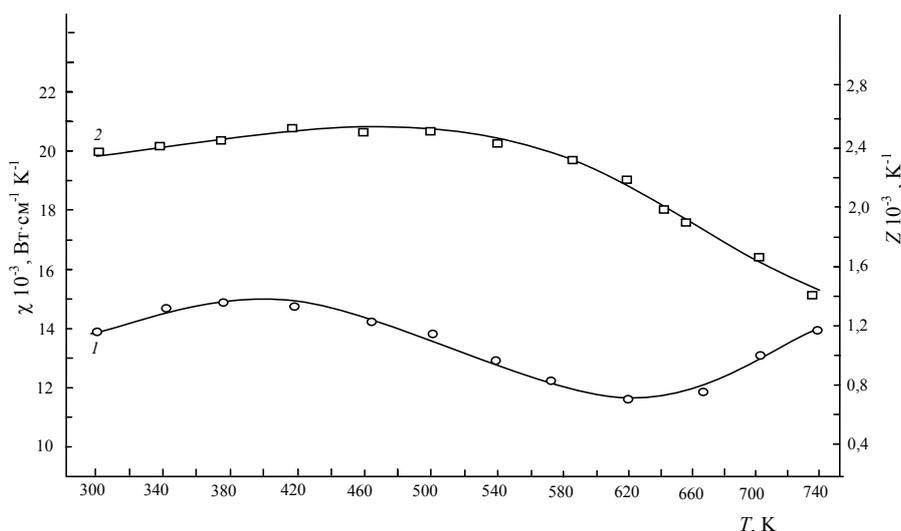


Значение термо-ЭДС монотонно увеличивается от 210 мкВ/К до 280 мкВ/К в интервале температур $T = 300\text{--}440$ К, которые соответствуют области примесной проводимости. При последующем же увеличении температуры, значение термо-ЭДС, пройдя через максимум, и уменьшается с наступлением собственной проводимости (рис. 1, кривая 2), что характерно

для полупроводниковых соединений и твердых растворов со сложной зонной структурой.

Температурная зависимость теплопроводности образца $Tb_{0,05}Pb_{0,95}Se$ схожа с температурной зависимостью удельной электропроводности. За счет биполярной диффузии, в области собственной проводимости, теплопроводность увеличивается (рис. 2, кривая 1).

Рис. 2. Температурная зависимость сплава $Pb_{0,95}Tb_{0,05}Se$ для χ – коэффициента теплопроводности (1) и Z – термоэлектрическая эффективность (2).



Из результатов опыта вычисляется термоэлектрическая эффективность Z для интервала температур проведенного исследования и на основании полученных значений представляется температурная зависимость изменения Z на рис. 2, кривой 2. Из кривой видно, что термоэлектрическая добротность образца $Z > 2 \times 10^{-3} \text{ T}^{-1}$ остается стабильной в широком температурном интервале $300 \div 700 \text{ K}$. При последующем увеличении температуры наблюдается монотонное уменьшение.

Заключение

Достаточно высокая термоэлектрическая эффективность исследуемого образца $Tb_{0,05}Pb_{0,95}Se$, и сохранение данного свойства в широком температурном интервале, позволяет считать их перспективными термоэлектрическими материалами и имеющие очень важное значение практического применения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Прокофьева Л. В., Равич Ю. И., Пиеный-Северин Д. А., Константинов П. П., Шабалдин А. А. // ФТП. 2010. Т. 44. Вып. 6. С. 742.
2. Алиев Ф. Ф., Гасанов Г. А. // ФТП. 2012. Т. 46. Вып. 3. С. 313.
3. Ирхин В. Ю., Ирхин Ю. П. Электронная структура, корреляционные эффекты и физические свойства d - и f -переходных металлов и их соединений. – М.: РХД, 2008. – 476 с.
4. Алексеева Г. Т., Ведерников М. Б., Гуриева Е. А., Константинов П. П., Прокофьева Л. В. Равич Ю. И. // ФТП. 1998. Т. 32. Вып. 7. С. 806.
5. Kumar N., Parihar U., Kumar R., Patel K. J., Panchal C. J., Padha N. // American Journal of Materials Science 2012 - 2(1): 41–45.
6. Алиев С. А., Зулфугаров Э. И. Термомагнитные и термоэлектрические явления в науке и технике». – Баку, «Элм». 2009. С. 325.
7. Гуриева Е. А., Константинов П. П., Прокофьева Л. В., Равич Ю. И., Федоров И. М. // ФТП. 2003. Т. 37. Вып. 3. С. 292.

PACS: 72.15.Jf, 72.20.Pa

Thermal materials based on PbSe-TbSe

Dzh. I. Guseynov, H. A. Adgezalova, and O. M. Gasanov

Azerbaijan State Pedagogical University
68 U. Gadzhibekli str., Baku, 1000, Azerbaijan
E-mail: 1959oktay@mail.ru

Received January 31, 2018

In this paper we construct a diagram of the state of the system PbSe-TbSe from PbSe. The system obtained solid solutions on the basis of monoselenide in the 0–8 mol. %. Studied some electrical properties (thermal e.m.f., electrical and thermal conductivity) of received system alloys at the

temperature range 300–700 K and the thermoelectric figure of merit (Z , ZT), the efficiency δ and power factor P have been identified. It has been found the occurrence of a high thermoelectric efficiency in the composition of the samples $Tb_{0.05}Pb_{0.95}Se$.

Keywords: solid solutions, electrical conductivity, power factor, thermoelectric power, thermal conductivity, thermoelectric figure of merit, the efficiency.

REFERENCES

1. L. V. Prokofiev, Yu. I. Rawicz, D. A. Pshenay-Severin, P. P. Konstantinov, and A. A. Shabaldin, *Semiconductors* **44**, 742 (2010).
2. F. F. Aliyev and G. A. Hasanov, *Semiconductors* **46**, 313 (2012).
3. V. Yu. Irkhin and Yu. P. Irkhin, *Electronic Structures and Physical Features d- and f-Metals* (RKhD, Moscow, 2008) [in Russian].
4. G. T. Alekseeva, M. B. Vedernikov, E. A. Gurieva, et al., *Semiconductors* **32**, 806 (1998).
5. N. Kumar, U. Parihar, R. Kumar, et al., *American Journal of Materials Science* **2** (1), 41 (2012).
6. S. A. Aliev and E. I. Zulfugarov, *Thermomagnetic and Thermoelectric Phenomena in Science and Technology* (Elm, Baku, 2009) [in Russian].
7. E. A. Gurieva, P. P. Konstantinov, L. V. Prokofeva, et al., *Semiconductors* **37** (3), 292 (2003).