

**ФАРГОНА ПОЛИТЕХНИКА ИНСТИТУТИ ҲУЗУРИДАГИ ФИЗИКА-
МАТЕМАТИКА ФАНЛАРИ БҮЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ ИЛМИЙ
ДАРАЖАСИНИ БЕРУВЧИ PhD.03/27.02.2020.FM.106.01 РАҚАМЛИ
ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ФАРГОНА ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ

ҒАЙНАЗАРОВА ҚИЗЛАРХОН ИСРОИЛОВНА

**Bi-Sb-Se-Te АСОСИДА ТЕРМОЭЛЕКТРИК ҚОТИШМАЛАР ОЛИШ
ТЕХНОЛОГИЯСИНИ ИШЛАБ ЧИҚИШ ВА ЭЛЕКТРОФИЗИК
ХОССАЛАРИНИ ТАДҚИҚ ҚИЛИШ**

01.04.07 – Конденсирланган ҳолат физикаси

**Физика-математика фанлари бўйича фалсафа доктори(PhD) диссертацияси
АВТОРЕФЕРАТИ**

Фарғона – 2022

**Физика-математика фанлари бўйича фалсафа доктори (PhD)
диссертацияси автореферати мундарижаси**

**Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD)
по физико-математическим наукам**

**Content of dissertation abstract of doctor of philosophy (PhD) on
physical and mathematical sciences**

Гайназарова Қизлархон Исроиловна

Bi-Sb-Se-Te асосида термоэлектрик қотишмалар олиш
технологиясини ишлаб чиқиш ва электрофизик хоссаларини
тадқиқ қилиш 3

Гайназарова Кизлархон Исраиловна

Разработка технологии получения и исследование
электрофизических свойств термоэлектрических сплавов на
основе Bi-Sb-Se-Te 26

Gaynazarova Qizlarxon Israilovna

Development of technology for the production and study of electro-
physical properties of thermoelectric alloys based on Bi-Sb-Se-Te 48

Эълон қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работ

List of published works 54

**ФАРГОНА ПОЛИТЕХНИКА ИНСТИТУТИ ҲУЗУРИДАГИ ФИЗИКА-
МАТЕМАТИКА ФАНЛАРИ БҮЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ ИЛМИЙ
ДАРАЖАСИНИ БЕРУВЧИ PhD.03/27.02.2020.FM.106.01 РАҚАМЛИ
ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ФАРГОНА ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ

ҒАЙНАЗАРОВА ҚИЗЛАРХОН ИСРОИЛОВНА

**Bi-Sb-Se-Te АСОСИДА ТЕРМОЭЛЕКТРИК ҚОТИШМАЛАР
ОЛИШ ТЕХНОЛОГИЯСИНИ ИШЛАБ ЧИҚИШ ВА ЭЛЕКТРОФИЗИК
ХОССАЛАРИНИ ТАДҚИҚ ҚИЛИШ**

01.04.07 – Конденсирланган ҳолат физикаси

**Физика-математика фанлари бўйича фалсафа доктори(PhD) диссертацияси
АВТОРЕФЕРАТИ**

Фарғона – 2022

**Физика-математика фанлари бўйича фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси
Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси хузуридаги Олий аттестация комиссиясида
B2021.3.PhD/FM638 рақам билан рўйхатга олинган.**

Диссертация Фарғона давлат университетида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз (резюме)) Илмий кенгаш веб-сахифасида (www.ferpi.uz) ва «ZiyoNet» ахборот-таълим порталаида (www.ziyonet.uz) жойлаштирилган.

Илмий раҳбар:

Онарқулов Каримберди Эгамбердиевич
физика-математика фанлари доктори, профессор

Расмий оппонентлар:

Каримов Иброҳим Набиевич
физика-математика фанлари доктори, профессор.

Султанов Номанжон Ақрамович
физика-математика фанлари доктори, профессор.

Етакчи ташкилот:

Самарқанд давлат университети

Диссертация химояси Фарғона политехника институти хузуридаги фалсафа доктори илмий даражасини берувчи PhD.03/27.02.2020.FM.106.01 рақамли Илмий кенгашнинг 2022 йил «_____» соат _____ даги мажлисида бўлиб ўтади. Манзил: 150107, Ўзбекистон, Фарғона шаҳри, Фарғона кўчаси, 86-й. Тел.: (99873) 241-13-03. Факс: (99873) 241-12-06; e-mail: uzferfizika@mail.ru, Фарғона политехника институти мажлислар зали.

Диссертация билан Фарғона политехника институтининг ахборот-ресурс маркази илмий-услубий бўлимида танишиш мумкин. (_____ рақам билан рўйхатга олинган). Манзил: 150107, Фарғона шаҳри, Фарғона кўчаси, 86-й. Тел.: (99873) 241-13-03.

Диссертация автореферати 2022 йил «_____» _____ куни тарқатилди.
(2022 йил «_____» _____ даги _____ рақамли реестр баённомаси)

Н.Х. Юлдашев

Илмий даражалар берувчи илмий кенгаш раиси,
физика-математика фанлари, доктори, профессор.

Б.З. Полвонов

Илмий даражалар берувчи илмий кенгаш котиби,
физика-математика фанлари бўйича фалсафа доктори, доцент.

С.Ф. Эргашев

Илмий кенгаш хузуридаги илмий даражалар берувчи илмий семинар раис ўринбосари, физика-математика фанлари, доктори, профессор

КИРИШ (фалсафа доктори (PhD) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Жаҳонда конденсирланган ҳолат физикаси тез ривожланмоқда, бунда Bi_2Se_3 ва Sb_2Te_3 структурали бирикмаларга турлича киришма атомларини киритиш йўли билан, матрица материалдан фарқ қиласидан, келажаги порлоқ термоэлектрик материалларни олишга муҳим эътибор берилмоқда. Ҳозирги кунда ривожланган мамлакатлар етакчи олимларининг соҳага тегишли илмий ишлари таҳлиллари натижаларидан қўринадики, замонавий термоэлектрик генератор (ТЭГ) лар ишончли муқобил энергия манбаларидан бири бўлиб, уларнинг самарадорлигини янада ошириш тақозо этилмоқда. Аммо ТЭГ ларнинг энергетикада кенг қўлланилиши бир мунча мураккаб, қимматбаҳо хом ашё ва ускуналарни талаб қиласиди. Шунинг учун асосга киришма атомлар киритиш усули орқали янги авлод термоэлектрик материалларни излаб топиш, уларнинг физикавий ҳусусиятларини тадқиқ қилиш натижалари асосида мақсадли синтез қилиш ҳамда амалий қўлланилишини кенгайтириш борасидаги илмий тадқиқотларни олиб бориш муҳим вазифа ҳисобланади.

Жаҳонда ТЭГ ларнинг қўлланилиш борасидаги муаммо уларнинг фойдали иш коэффициентининг нисбатан пастлиги ва таннархининг баландлиги бўлиб, $Bi_2B^{VI}_3$ ва $Sb_2B^{VI}_3$ (B^{VI} –Se, Te) асосидаги яримўтказгич материалларда янги физик ҳодисаларни аниқлаш ҳамда унинг негизида ишлатилаётган термоэлектрик материаллар яратишга катта аҳамият берилмоқда. Бу ўринда самаравали тадқиқотлар ўтказиш, жумладан, яримўтказгич материалнинг электрофизик параметрлари ва киришма атомларнинг таркибини аниқлаш, уларнинг табиати билан боғлиқ бўлган легирлаш усулларини танлаш, $Bi_2B^{VI}_3$ ва $Sb_2B^{VI}_3$ (B^{VI} –Se, Te) асосида янги материал олиш ҳамда уларнинг функционал имкониятларидан амалиётда кенг фойдаланиб амалий қўлланилишини кенгайтириш борасидаги илмий тадқиқотларни олиб бориш муҳим вазифалардан ҳисобланмоқда.

Республикамизда қайта тикланувчи энергия манбаларидан кенг фойдаланиш ва самарадорлигини оширишга ёрдам берадиган янги материаллар олиш бўйича тадқиқотлар ўтказиш ва уларни амалда қўллаш бўйича кенг кўламли чора-тадбирлар амалга оширилмоқда. 2022-2026 йилларга мўлжалланган Янги Ўзбекистоннинг тараққиёт стратегиясида, жумладан «Иқтисодиётни электр энергияси билан узлуксиз таъминлаш ҳамда “Яшил иқтисодиёт” технологияларини барча соҳаларга фаол жорий этиш, иқтисодиётнинг энергия самарадорлигини 20 фоизга ошириш»¹ бўйича вазифалари белгиланган. Ушбу вазифаларни амалга оширишда, янги типдаги бинар комплексларга эга бўлган қуёш элементларини ишлаб чиқиш муҳим вазифалардан бири ҳисобланади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2022 йил 28 январдаги ПФ-60-сон «2022-2026 йилларга мўлжалланган Янги Ўзбекистоннинг тараққиёт

¹Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2022 йил 28 январдаги ПФ-60-сон “2022-2026 йилларга мўлжалланган Янги Ўзбекистоннинг тарққиёт стратегияси тўғрисида”ги Фармони.

стратегияси тўғрисида»ги Фармони, 2020 йил 10 июлдаги ПҚ-4779-сон «Иқтисодиётнинг энергия самарадорлигини ошириш ва мавжуд ресурсларни жалб этиш орқали иқтисодиёт тармоқларининг ёқилғи-энергетика маҳсулотларига қарамлигини камайтиришга доир қўшимча чора-тадбирлар тўғрисида»², 2021 йил 9 апрелдаги ПҚ-5063-сон «Ўзбекистон Республикасида қайта тикланувчи ва водород энергетикасини ривожлантириш чора тадбирлари тўғрисида»³ 2018 йил 17 июлидаги ПҚ-3855-сонли “Илмий ва илмий-техникавий фаолият натижаларини тижоратлаштириш самарадорлигини ошириш бўйича қўшимча чора-тадбирлар тўғрисида”ги⁴, 2018 йил 6 августдаги ПҚ-3899-сонли “Илмий ва инновацион фаолиятни интеграциялаш тизимининг самарадорлигини ошириш бўйича чора-тадбирлар тўғрисида”ги⁵, 2021 йил 19 мартағи ПҚ-5032-сонли “Физика соҳасидаги таълим сифатини ошириш ва илмий тадқиқотларни ривожлантириш чоратадбирлари тўғрисида”ги⁶ги қарорлари ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-хукуқий хужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишга ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг Ўзбекистон республикаси фан ва технологиялар тараққиётининг устувор йўналишларига мослиги. Ушбу диссертация иши Ўзбекистон Республикаси фан ва технологияларни ривожланишининг III. “Энергетика, энергоресурс тежамкорлиги, асбобсозлик, замонавий электроника, микроэлектроника, электрон асбобсозликни ривожлантириш” устувор йўналиши доирасида бажарилган.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Bi-Sb-Se-Te асосидаги қаттиқ қотишмаларга легирловчи компонентлар киритиш билан юқори ишчи параметрларга эга бўлган яримўтказгич қотишмалар олиш, шунингдек, Bi₂Te₃-Sb₂Te материалнинг электрофизик ва термоэлектрик параметрларига таъсирини ўрганиш масалаларига оид илмий тадқиқотлар жаҳоннинг илфор мамлакатларида илмий тадқиқот марказлари ва университетларида олиб борилмоқда. Хусусан, М. Д. Ватсон(Германия), Хё-Юнг, Жу-Хюк, Жин-Санг, (Сеул, Корея), Ф. Добровский, М. Круーズевский (Польша)Х.Шеррер, С.Шеррер (Франция), Жинсонг Жанг ва Суи-Зу Чанг (Пекин, Хитой ҳалқ Республикаси), А.Н. Солонин (Россия), томонидан экспериментал тадқиқотларда Bi₂Te₃-Sb₂Te асосидаги яримўтказгич материалларга легирловчи киришмалар киритилганда электрофизик ва термоэлектрик хусусиятларига таъсири натижасида янги материаллар ҳосил бўлиши кузатилди ва бу ҳодисаларни ўрганиш такомиллаштириб борилмоқда.

Ўзбек олимлари Г. Абдурахмонов ва уларнинг шогирдлари оралиқ металл оксидлари билан легирланган силикатларда, жумладан шишасимон ҳолатда асосий термоэлектрик хоссалар - термоЭЮК коэффициенти, электр ва иссиқлик ўтказувчанлигига силикат ва лигатура таркибининг ҳамда

² <https://lex.uz/docs/4890081>

³ <https://lex.uz/docs/5362032>

⁴ <https://lex.uz/docs/3823583>.

⁵ <https://lex.uz/docs/3853858>

⁶ <https://lex.uz/docs/5338558>.

тузилишининг таъсирини назарий ва экспериментал ўрганган, профессор Р.Я.Расулов термоэлементларнинг ностационар совутиш жараёнларига контактлар соҳаларидағи температуравий нотурғунликнинг назарий таҳлил қилган. М.Б.Набиев термоэлектрик элементлардан ТЭГ тайёрлаш ва қўллашни такомиллаштирган, шунингдек, профессор К.Э.Онаркулов ва доцент Я.У.Усмоновлар термоэлектрик материалларнинг хусусиятларига турли киришмаларнинг таъсирини ўрганиш борасида яримўтказгичли қотишмалар олиш технологиясини таклиф қилганлар.

Шу билан бирга, легирловчи киришма атомларининг асосдаги параметрлари ва технологик шароитлари ўртасидаги боғлиқлиги ҳамда термоэлектрик эффективликни ошириш имконини берувчи юқори даражадаги кимёвий бир жинсли яримўтказгич қотишмалар олишнинг электрофизик ва термоэлектрик параметрларига таъсири етарли даражада ўрганилмаган.

Диссертация тадқиқотларининг диссертация иши бажарилган ташкилотнинг илмий-тадқиқот ишлари режасига алоқадорлиги. Диссертация иши Фарғона давлат университети илмий тадқиқотлар режаси, жумладан 2012-2014 йилларда бажарилган ИТД-12-56 “Яримўтказгичлардан термоэлектрик материаллар тайёрлаш” мавзуси доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади турли хил киришмалар билан легирлаш орқали Bi_2Se_3 – Bi_2Te_3 асосида кимёвий бир жинсли ва зарур термоэлектрик параметрларга эга бўлган қуймалар олиш учун турли конфигурациядаги очик буғлатгичларда намуналар ўстириш методикасини ишлаб чиқиш ҳамда эриш билан боғлиқ ушбу жараёнларнинг физик-кимёвий асосларини тадқиқ этиш;

Инерт газ босими остидаги затворли кварц тигелда Bi_2Te_3 – Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 – Sb_2Te_3 қотишмалар олиш ҳамда уларнинг ўзига хос термоэлектрик ва гальваномагнит хоссаларини ўрганиш;

Термоэлементларнинг ностационар совутиш жараёнларига контакт соҳаларида юзага келувчи температуравий нотурғунликнинг таъсирини ўрганиш.

Тадқиқот обьекти сифатида $Bi_2B^{VI}_3$ ва $Sb_2B^{VI}_3$ (B^{VI} – Se, Te) асосидаги яримўтказгич материаллар ва легирловчи Te, Se, Pb, Ni, NH₄J киришмалар танланган.

Тадқиқот предмети. Яримўтказгичли термоэлектрик қотишмалар ўстиришнинг физик-кимёвий жараёнлари ва уларнинг электрофизик хоссалари, шунингдек Bi_2Se_3 - Sb_2Te_3 қотишмалар асосида суюқ азотли термогенераторни яратишдан иборат.

Тадқиқот усуллари. Тадқиқот жараёнида $Bi_2B^{VI}_3$ ва $Sb_2B^{VI}_3$ (B^{VI} – Se, Te) асосидаги яримўтказгич материаллар олиш учун инерт газ босими остида қотишмалар ўстириш усулидан, тузилмавий тадқиқотларда рентгенодифрактометр усулидан, термоэлектрик катталикларни ўлчаш

курилмалари мажмуасидан ва солиширма қаршиликни текширишда тўрт зондли усуллардан фойдаланилди.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қўйидагилардан иборат:

илк маротаба $Bi-Sb-Se-Te$ асосидаги дастлабки хом-ашёнинг турли партияларидан легирловчи компонентлар Pb , Ni , NH_4J киритиш орқали оптимал электрофизик хусусиятларга эга бўлган термоэлектрик қотишмалар олишнинг физик-кимёвий параметрлари аниқланган;

илк бор $Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3$ қотишмаларига 0,04 мол.% NH_4J легирловчи қўшимча киритилганда, тўйинтирувчи буғининг босимини бошқариш натижасида материал асллигининг ўртача интеграл қийматини (Z) $0,08 \cdot 10^{-3} K^{-1}$ га ошиши аниқланган;

термогенераторлар учун $\sigma = 1500 \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$, $\alpha = 175 \text{ мкВ/К}$ қийматлар билан характерланувчи оптимал термоэлектрик хоссалар $Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3$ қотишма шихтасига легирловчи қўшимча сифатида 0,05 мол % қўрғошин киритилганда юзага келиши аниқланган;

тармоқларининг узунликлари каттароқ бўлган термоэлементларда контакт қаршиликлар таъсирининг камлиги туфайли энг юқори ностационар совутиш қиймати (ΔT_{max}) юқори (80-100 K) бўлиши, ҳамда импульсли токнинг қиймати оптимал токка қараганда уч мартагача ортиши аниқланган;

илк марта атроф-мухитнинг паст ҳароратли потенциалини фойдали иш коэффициенти 7,6 % бўлган суюқ азотли термогенератор ёрдамида электр энергиясига айлантириш механизмлари экспериментал тадқиқ этилган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қўйидагилардан иборат:

$Bi_2Te_3-Bi_2Se_3$ ва $Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3$ материаллари асосида термоэлектрик қотишмалар олишнинг физик-кимёвий асослари ва оптимал режимлари тавсия этилган;

висмут ва суръма халькогенидларининг қаттиқ қотишмалари асосидаги термоэлектрик материаллардан самарадорлиги юқори бўлган термоэлементлар олиш ва ТЭГ ишлаб чиқаришда қўллаш усуллари тавсия этилган .

Олинган натижаларнинг ишончлилиги юқори аниқликка эга бўлган, жаҳон амалиётида кенг қўлланилиши билан тадқиқотчилар ишончига сазовор бўлган техник ва электр асбоблар, синалган технологиялар асосида олинган моддалардан фойдаланилганлиги, натижаларнинг қайтарилувчанлиги, натижаларнинг бошқа муаллифларники билан сон ва сифат жиҳатдан мос келиши билан асосланади.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти:

Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти, $Bi-Sb-Se-Te$ асосидаги яримўтказгичли қаттиқ қотишмаларни физик-кимёвий хоссаларини ўрнатган ҳолда электрофизик, термоэлектрик хусусиятларини тадқиқ қилиш, шунингдек, термоэлементларни ишчи параметрларини мақсадли бошқариш имконини очиб берилганлиги билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти $Bi-Sb-Se-Te$ асосидаги қаттиқ қотишмаларга легирловчи компонентлар Pb , Ni , NH_4J киритиш билан

олинган намуналардан келгусида самарадорлиги юқори термоэлементлар ва арzon ТЭГ лар ишлаб чиқаришда кўлланилиши билан изохланади.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Турли хил киришмалар билан легирлаш орқали Bi-Se-Sb-Te асосида самарадорлиги юқори бўлган қаттиқ қотишима олиш технологиясини такомиллаштириш ва уларнинг физик хоссаларини ўрганиш бўйича олинган натижалар асосида:

Bi-Sb-Se-Te асосида Pb, Ni, NH₄J билан легирланган, оптимал электрофизикавий хоссаларга эга бўлган термоэлектрик қотишиналар олиш технологияси, шунингдек тармоқлари узун бўлган термоэлементларда контакт қаршиликнинг таъсири натижаларидан «FOTON» АЖда яримўтказгичли электрон қурилмалар тайёрлашда фойдаланилган (“Узэлтехсаноат” уюшмаси қошидаги “Фотон” акциядорлик жамиятининг 2022 йил 16 мартағи 77-сон маълумотномаси). Натижада тажрибавий электротехник асбобларни ишчи параметрларини яхшилаш имкони яратилган;

тўйинган буғ босимини бошқариш орқали Pb, Ni, NH₄J киришмалари билан легирланган $Bi_2B_3^{VI}$ и $Sb_2B_3^{VI}$ (B^{VI} -Se, Te) асосидаги қотишиналарни ишчи параметрларни яхшилашга олиб келадиган технологик усули, Андижон давлат университетида 2016-2020 йилларда олиб борилган ОТ-Ф2-68 рақамли “Кристалларда киришма-нуқсон туридаги микро- ва нанобирикмаларини ҳосил бўлиш механизмлари ва уларнинг кенг функционал имкониятли кўпқатламли тузилмалар яратишдаги роли” мавзусидаги фундаментал лойиҳасида фойдаланилган (Андижон давлат университети томонидан 8.01.2022 йилда берилган №38-01-04 рақамли Маълумотнома). Илмий натижалардан фойдаланиш тайёрланаётган айнан бир хил параметрли структураларни яроқли чиқиши фоизини ошириш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг аprobацияси. Диссертация ишининг асосий натижалари 8 та халқаро ва 6 республика илмий конференцияларда маъруза қилинган ва муҳокамадан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилиниши. Диссертация мавзуси бўйича жами 11 та илмий иш чоп этилган, Ўзбекистон республикаси Олий аттестация комиссиясининг диссертацияларнинг асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий журналларда 5 та мақола нашр этилган.

Диссертация тузилиши ва хажми. Диссертация кириш, тўрт боб, хулоса ва фойдаланилган адабиётлар рўйхатидан иборат бўлиб, 39 та расм ва 1 та жадвални ўз ичига олган. Диссертация иши 123 бетдан ташкил топган.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

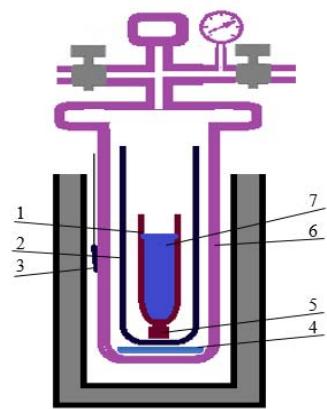
Диссертацияниң кириш қисмидә мавзунинг долзарбилиги ва зарурлиги асосланған, тадқиқотнинг республикамиздаги фан ва технологиялар ривожининг асосий устувор йұналишлари билан алоқаси күрсатыб берилған, диссертация мавзуси бүйіча халқаро илмий-тадқиқотлар шархи ва диссертация доирасыда қаралаётған муаммоларнинг үрганилғанлық даражасы, ишнинг мақсади ва бу мақсадни амалга ошириш учун ечилиши зарур бўлған масалалар тавсифи, ўтказилған тадқиқотларнинг илмий ва амалий аҳамияти келтирилған.

Диссертацияниң «**Bi-Se-Sb-Te қаттиқ қотишмаларининг кристалл структураси, физик-кимёвий ва термоэлектрик хоссаларини үрганишнинг ҳозирги ҳолати**» деб номланған биринчи бобида асосан 200-600 К температуралар оралиғида ишлайдиган термоэлектрик материаллар бүйіча кейинги йиллардаги мавжуд илмий тадқиқотлар, жумладан Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 ва Sb_2Te_3 қаттиқ қотишмаларини олиш технологиясини такомиллаштириш, олинган материалларни электрофизик хоссаларини тадқиқ қилиш, уларга турли киришмалар киритиш йўли билан термоэлектрик самарадорлигини ошириш соҳасида мавжуд илмий тадқиқотлар бүйіча адабиётлар шархи ва таҳлили келтирилған. Бунда, электр ўтказувчанлик ва термоэюқ коэффициентларини таркибга боғланишини тадқиқ қилиш натижалари, Bi - Sb - Te -(Se) тизимида юқори термоэлектрик хоссаларга эга бўлған қаттиқ қотишмаларнинг узлуксиз тизими ҳосил бўлишини кўрсатди. Олиб борилған таҳлиллар асосида юқори самарадорликка ва мустаҳкамликка эга бўлған термоэлектрик материалларга қўйиладиган асосий талаблар (заряд ташувчилар концентрациясининг оптимал қийматини таъминлаш, яъни электр ўтказувчанлик ва термоэюқ етарлича катта бўлиши, иссиқлик ва электр оқимларини ўтишининг оптимал шартлари) келтирилған. Боб охирида ушбу диссертация иши доирасида амалга ошириладиган тадқиқотлар мақсади ва вазифалари шакллантирилған.

“**Қотишмаларни олиш қурилмаси ва уларнинг параметрларини ўлчаш методикаси**” деб номланған иккинчи бобда қўлланиш соҳасига қараб висмут ва суръма халькогенидлари асосидаги мураккаб бирикмалар олиш технологиясига қўйиладиган талаблар изоҳланған ва юқори термоэлектрик самарадорликка эга бўлған қаттиқ қотишмалар олиш учун яратилған қурилманинг тузилиши, ишлаш принципи, олинган қотишмаларнинг параметрларини ўлчаш методикаси келтирилған.

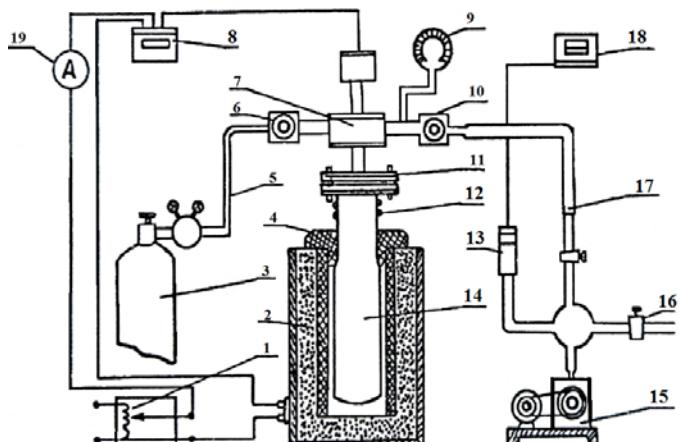
Хозирда қаттиқ қотишмалар олишнинг кўплаб технологиялари мавжуд. Жумладан, ампула методи, Бриджмен методи, Чохральский методи, зонавий эритиш, флюслар билан эритиш, инерт газ босими остида эритиш технологиялари. Лекин санаб ўтилған усулларнинг қатор камчиликлари бор. Масалан: қотишка узунлиги бўйлаб киришмаларнинг бир жинсли тақсимланмаслиги; қурилма ва асбобларнинг ўта қимматлиги; зарур бўлмаган киришмаларнинг асосий компонентга кириб қолиши ва х.к. Юқоридагилардан келиб чиққан ҳолда, инерт газ босими остида термоэлектрик материалларни

олиш ва легирлаш қурилмаси ишлаб чиқилган. 1-расмда ушбу қурилманинг чизма қўриниши келтирилган. Қурилманинг ўзига хослиги эритиш контейнерининг қайта ишлатиш имконияти мавжудлигидадир. Эритиш учун контейнер сифатида конус шаклидаги 1 кварц тигелдан фойдаланилади. Эриш тутқич орқали олиб борилса, тигелни ички диаметрига мос тушадиган ва эркин харакат қила оладиган тутқич танлаб олинади, у идиш девори ва тигел билан $1 \div 1,5$ мм оралиқда бўшлиқ ҳосил қиласи. Ўлчаб олинган аралашма тепадан тутқич билан беркитилган тигелга юкланади. Тутқичдан фойдаланиш буғланиш юзасини ва эритиш жараёнида учувчанлик туфайли йўқотишилар фоизини камайтиради. Сўнгра контейнер кварц стакан 2 га ўрнатилади, у ўз навбатида пўлат идиш 14 га жойлаштирилади (2-расм). Пўлат идиш 14 болтлар ёрдамида коллектор 11 асосига герметик равишда маҳкамланади. Жўмрак 6 ёпилади, жўмрак 10 очилади ва идишда 10^{-2} мм.сим.уст. босимгача ҳаво сўриб олинади. Зарур ҳолда шу вақтда печ 2 пўлат идиш томон сурила-ди ва газларни ажралиб чиқиши амалга оширилади.



1-расм. Материалларни эритиш учун контейнернинг чизма қўриниши

Керакли вакуумга етгандан сўнг, жўмрак 10 ёпилади, жўмрак 6 очилади ва идиш 1,5 атм босимгача аргон билан тўлдирилади. Кейин жўмрак 6 ёпилади ва печнинг ҳарорати кўтарилади. Агар керак бўлса, “юқори вакуум” ҳосил қилиб, идишни агрон гази билан тўлдириш мумкин. Эриш ҳароратига етганда, қотишмада суюқ ҳолатга ўтиш ва гомогенлашув жараёни содир бўладиган вақтгача кутиб турилади. Эриш жараёнида аргон газининг 4 атм. босими, 750°C ҳароратда 30 дақиқа ушлаб турилади. Белгиланган шароитда қотишмани ушлаб тургандан сўнг печ ўчирилади, идиш совутилади ва печ хона ҳароратигача тўлиқ совигандан кейин пўлат идиш туширилади.



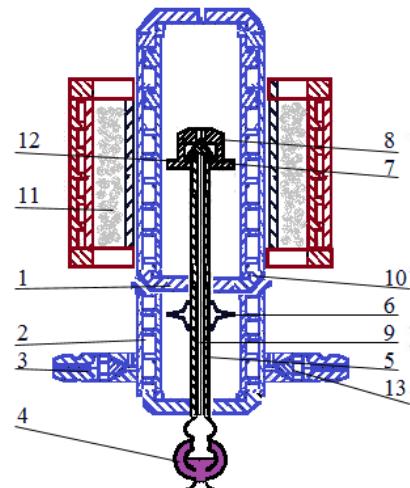
2-расм. Инерт газ босими остида термоэлектрик материалларни эритиш қурилмасининг чизма қўриниши.

Инерт газ босими остида термоэлектрик материалларни олиш технологиясидан фойдаланиш тўйинган буғларни ўлчаш усуллари ва ўстирилган қотишманинг физик параметрларини ўлчаш методикасини ишлаб чиқиши талаб қиласи.

Тўйинган буғнинг паст босимларини ўлчашда Ленгмюрнинг очиқ юзадан буғланиш усули ва Кнудсеннинг эффузия усули энг кўп ишлатилади. Иккала усул ҳам паст босимли буғ учун, буғ оқимининг молекуляр режими амалга оширилганда қўлланилади. Бу ҳол қолдиқ газ босими 10^{-4} мм.сим.уст.дан паст бўлганда текширилаётган модданинг ички буғ босими 0,1 мм.сим.уст.дан ошмаган (Кнудсен усули) ёки 1 мм.сим.уст. (Ленгмюр усули) атрофида бўлади. Ленгмюр усулини ишлатишнинг қийинчилиги кўп ҳолларда буғланиш коэффициенти номаълумлигидан келиб чиқади. Бундан ташқари, ўлчов натижаларига намунанинг ички ва сирт ҳароратининг фарқи туфайли сезиларли хатолар келиб чиқади. Ленгмюр усулининг бу камчиликлари етарли даражада ишончли бўлмаган натижаларга олиб келади. Шунинг учун биз тўйинган буғ босимини аниқлаш учун Кнудсен усулини танладик. Ленгмюр усулига қараганда Кнудсен эффузион усулининг яна бошқа афзаллиги уни қаттиқ ва суюқ моддалар учун ишлатилиши мумкинлиги ва нисбатан аниқлиги билан боғлик.

Тўйинган буғ босимини эффузия усули билан ўлчаш жараёни чизма кўриниши 3-расмда келтирилган қурилманинг ишчи модда юкланган камерасини йўқотилган массасига қараб амалга оширилган. Ушбу тўйинган буғ босимини ўлчаш қурилмаси вакуум тизимнинг буғ босимини аниқлаш асбоби ва ҳароратни автоматик бошқариш тизимига эга электр қисмдан иборат. Қурилма буғланиш ҳароратининг барқарорлигини 5% гача хатоликда ўлчашини таъминлайди, шунингдек, фойдаланишда содда ва қулай. Қурилма куйидаги асосий қисмлардан иборат: юпқа йўлак 1 орқали ўзаро боғланган кварц найчалари 2, 10; эффузион камера 8, термопара 9, печ 11, қурилмани вакуумли тизимга улаш учун 3 ва 13 – улаш қисмлари.

Олинган қотишмалардан тайёрланган ярим элементларда термоэлектрик параметрлар ўлчанди. Ярим элементларни тоблаш 390°C ҳароратда 17 соат давомида вакуум даражаси 10^{-2} мм.сим.уст. бўлган кварц ампулаларда ўтказилди. Олинган ярим элементларнинг характеристикалари солиширма электр ўтказувчанлиги σ ($\text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$), термоэлектр юритувчи куч коэффициенти α (мкВ/К) ва солиширма иссиқлик ўтказувчанлиги χ ($\text{Ж/м}\cdot\text{с}\cdot\text{К}$) ларни ўлчаш билан аниқланди ва улар асосида материалнинг аслилиги топилди. Намуналарнинг солиширма электр ўтказувчанлиги компенсация усули билан доимий токда, орасидаги масофа аниқ бўлган тўрт зонд ёрдамида ўлчанди. Термоэюқ хона ҳароратида дифференциал усул билан ўлчанди. Бу ҳолда, намунадаги $8-15^{\circ}\text{C}$ бўлган ҳарорат фарқи намунанинг



3-расм. Тўйинган буғ босимини эффузия усули билан ўлчаш қурилмасининг чизма кўриниши.

пастки учи хона ҳароратида бўлганда, ташқи иссиқлик манбаи билан иситилиб ҳосил қилинди.

Доимий токда α ва σ ларнинг ҳароратга боғланиши текширилаётган намуналар жойлашган мухит (аргон) ҳароратини босқичма-босқич ўлчаш билан компенсация схемаси ёрдамида зонд усулида аниқланди. Юқори ҳароратлардаги ўлчашлар ҳам, хона ҳароратида ўтказилган усуллар каби амалга оширилди. α , σ , χ термоэлектрик параметрларни ўлчашнинг нисбий хатолиги 3% дан 5% гача қийматни ташкил этди.

Қотиши компонентларининг парциал буғ босими бир қатор ишларда кўрсатилганидек мураккаб характеристидир. Буғланиш диссоциатив бўлиб, бирикма молекулалари буғда бекарор ва турли молекуляр шаклларга парчаланади. Бизнинг ҳолда уч компонентли тизимларнинг қотишилари буғланганда, буғнинг таркиби ва демак, унга мос келадиган “қаттиқ фаза -буғ” мувозанати янада мураккаблашади. NH_4J билан легирланган Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3 қотишиларнинг буғ босими 703-823 К ҳарорат оралиғида ўлчанди. Буғнинг таркибида ~80 мол% Bi_2Te_3 , ~20 мол.% Bi_2Se_3 ва ~0,04 мол.% NH_4J ташкил этган. NH_4J қўшилган Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3 аралашманинг буғланиши калий хлоридга нисбатан созланган кварц эффузион камерасидан амалга оширилди. Ўлчаш натижалари 1-жадвал келтирилган.

1- Жадвал. NH_4J билан легирланган 80 мол.% Bi_2Te_3 , 20 мол.% Bi_2Se_3 қотишима юзасида висмут теллурид ва висмут селениднинг парциал буғ босимини ўлчаш натижалари.

Ҳарорат, К	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$, 1/K	Вақт, с	Bi_2Te_3			Bi_2Se_3		
			Масса йўқотиш $m \cdot 10^4$ г	буғ босими, Р мм.сим.уст.	-lgP	Масса йўқотиш, $m \cdot 10^4$ г	буғ босими, Р мм.сим.уст.	-lgP
703	1,420	14400	3,32	$1,26 \cdot 10^{-4}$	3,8995	0,58	$2,82 \cdot 10^{-5}$	4,5498
723	1,380	10800	6,64	$3,72 \cdot 10^{-4}$	3,4295	1,35	$7,70 \cdot 10^{-5}$	4,1135
743	1,347	14400	16,00	$6,23 \cdot 10^{-4}$	3,2055	4,00	$1,72 \cdot 10^{-4}$	3,7545
763	1,310	9000	23,24	$1,47 \cdot 10^{-3}$	2,8327	4,76	$3,31 \cdot 10^{-4}$	3,4802
783	1,277	7200	41,5	$3,31 \cdot 10^{-3}$	2,4802	8,5	$7,52 \cdot 10^{-4}$	3,1238
803	1,245	7200	119,52	$0,97 \cdot 10^{-4}$	2,0132	24,48	$2,19 \cdot 10^{-4}$	2,6595
823	1,215	7200	343,74	$2,57 \cdot 10^{-4}$	1,6901	64,26	$5,79 \cdot 10^{-4}$	2,2375

Ўлчаш натижаларига кўра буғнинг парциал босимини ҳароратга боғланиши қуидаги эмпирик тенгламаларга мос келиши аниқланди:

$$\lg P_{mm.sim.ust.} = -\frac{11037}{T} + 11,71(Bi_2Te_3) \quad (1)$$

$$\lg P_{mm.sim.ust.} = -\frac{11575}{T} + 11,916(Bi_2Se_3) \quad (2)$$

4-расмда NH_4J қўшилган висмут теллурид ва висмут селениднинг парциал босими учун $\lg P \sim -1/T$ график боғланиш соғ Bi_2Te_3 ва Bi_2Se_3 га нисбатан таққослаб кўрсатилган.

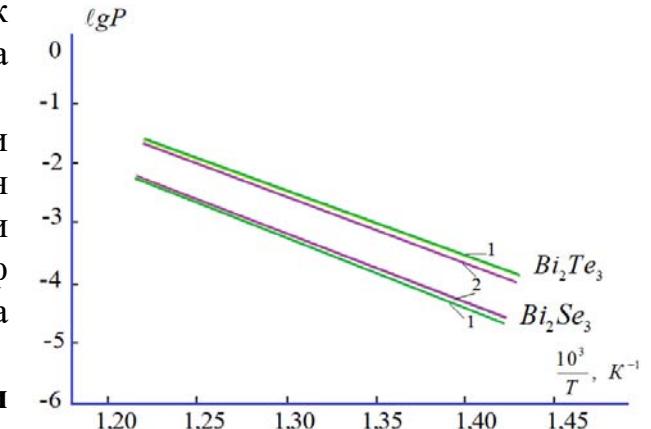
Олинган натижалар шуни кўрсатадики, қотишмалар учун $\lg P \sim 1/T$ координаталаридағи чизиқларнинг оғиш бурчаги соғ бирикмалар учун оғиш бурчагига жуда яқин (4-расм).

Диссертациянинг «Тўсиқли кварц буғлатгичларда инерт газ босимида олинган Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3 ва $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Se}_3$ қотишмаларнинг термоэлектрик ва гальваномагнит хоссалари» деб номланган 3-бобида кўп компонентли қотишмалар олиш технологиясининг ўзига хос томонларини ҳамда уларнинг термоэлектрик ва гальваномагнит хоссаларини тадқиқот натижалари келтирилган.

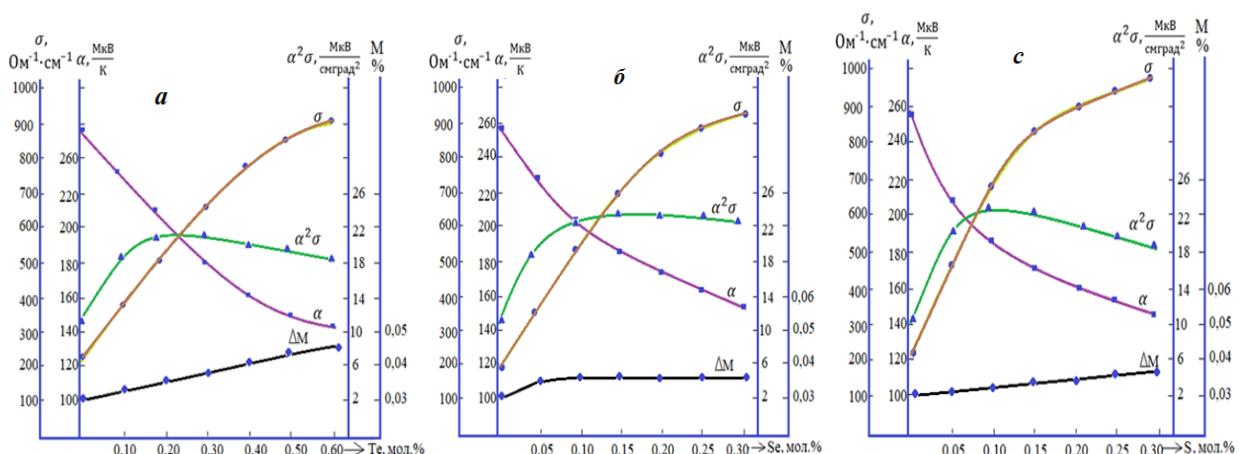
Маълумки, дастлабки хом-ашёнинг ихтиёрий таркибий нисбатлари термоэлектрик хоссалари оптимал бўлган легирланган қотишма материал олишга имкон бермайди. Шунинг учун Bi_2Te_3 ва Bi_2Se_3 асосидаги материал параметрларини тўғри танлаш учун хом-ашёни хар хил партияларидан олинган материалларнинг параметрларини ўрганиб чиқдик. Асоснинг параметрларини мақсадли ўзгартириш усули сифатида биз шихтага стехиометриядан ортиқча халкогенлар киритиш йўлини қўлладик.

Термоэюк коэффициенти $\alpha = 200 \div 240 \text{ мкВ/К}$ ва солиширма электр ўтказувчанлиги $\sigma = 60 \div 200 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ оптимал қийматларга эга бўлган асосни олиш учун халкоген миқдорининг ўзгаришига қараб асоснинг термоэлектрик хоссалари текширилди. Аралашмага стехиометриядан ошиқча киритилган халкогенлар сифатида теллур, селен ва олтингугурт ишлатилди. Тадқиқотлар аралашмадаги ортиқча олтингугурт айнан шундай миқдордаги қўшимча селен ёки теллурга кўра асосий материал термоэлектрик параметрларини ўзгартиришга самаралироқ таъсир қилишини кўрсатди. Амалга оширилган тажрибаларга асосланиб, шихтага киритилган ортиқча халкоген концентрациясининг мумкин бўлган нисбий қийматлар оралиғи аниқланди: теллур учун 0,10 мол.% дан 0,60 мол.% гача, селен учун 0,05 мол.% дан 0,30 мол.% гача, олтингугурт учун 0,05 мол.% дан 0,30 мол.% гача.

Тадқиқот натижалари 5 а, б, с расмларда келтирилган. Расмлардан кўриниб турибдики, асосга турли хил халкогенлар ортиқча киритилганда термоэлектрик хоссаларнинг ўзгариш характеристи сифат жиҳатдан деярли бир хил. Аралашмага киритилган халкоген миқдори ортиши билан электр ўтказувчанлиги дастлаб чизиқли ортиб боради, термоэюк коэффициенти чизиқли камаяди.



4-расм. NH_4J билан легирланган $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-}\text{Bi}_2\text{Se}_3$ қотишма тўйинган буғ босимининг 703-823 К оралиқда ҳароратга боғланиши (2-чизиқлар). 1-легирланмаган намуналар учун.



5-расм. Кварц тигелда синтез қилинган 80 мол. % Bi_2Te_3 ва 20 мол% Bi_2Se_3 асосга қўшимча киритилган теллур (а), селен (б), олтингугурт (с) миқдорига боғлиқ равишида термоэлектрик параметрлар ўзариши.

Эритиш жараёнида буғланиш натижасидаги масса йўқотишилар ΔM фоизи аралашмага киритилган халкогеннинг кўпайиши билан асосан чизиқли ортади (селенда эса тез тўйинишига чиқади). Халкоген қўшимчанинг кейинги кўпайишида электр ўтказувчанинг ортиш ва термоэюк коэффициентининг пасайиш тезлигини секинлашуви қузатилади.

Тадқиқот натижалари шуни кўрсатдик, асоснинг параметрларини яхшилашнинг таклиф қилинган усули амалий фойдаланиш учун легирлашга яроқли асосни танлаш ва шихтага киритиладиган ортиқча халкогеннинг оптимал миқдорини тўғри аниқлаш учун самаралидир. Ортиқча халкогеннинг мақбул миқдори теллур учун 0,24 мол.%, селен учун 0,12 мол.% ва олтингугурт учун 0,08 мол.% эканлиги кўрсатилди. Бунда асоснинг термоэлектрик параметрлари $\sigma = 580 \div 600 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, $\alpha = 200 \div 194 \text{ мкВ/град}$ бўлиши аниқланди.

Кварц ва графит тигелларда материал термоэлектрик параметрларининг яхши такрорланишини таъминлайдиган янги, янада самарали қотишма қўшимчасини қидириш йўналишида тадқиқотлар олиб борилди. Аммоний иодид тузи легирловчи қўшимча сифатида таклиф қилинди.

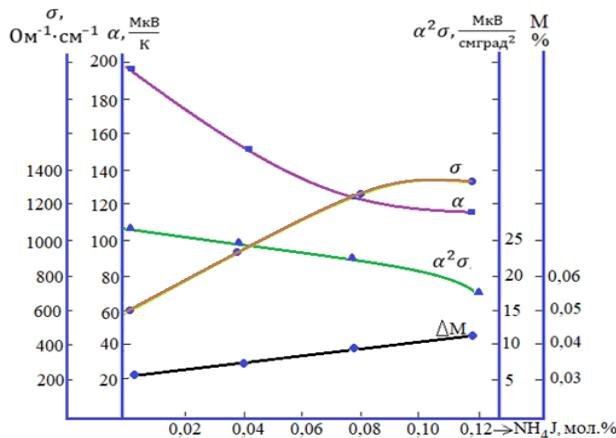
Аммоний йодид қўшимча сифатида бир қатор афзалликларга эга. Биринчидан, кам гигроскопикдир, иккинчидан, 551°C гача қиздирилганда парчаланмайди, учинчидан, эримайди (551°C да сублимацияланади), тўртинчидан, 551°C дан юқори ҳароратда аммоний йодиди қуидаги схема бўйича парчаланади:



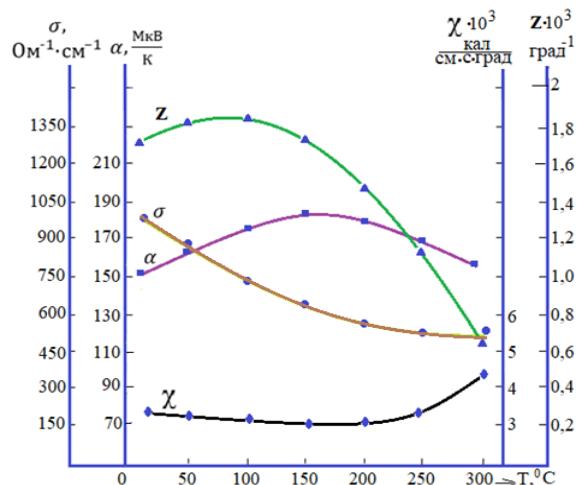
Ажраладиган водород йодиди юқорида санаб ўтилган йодга қараганда анча фаол кимёвий реагент бўлиб, аммиак қайтарувчи восита вазифасини бажаради, аралашмадаги оксидларнинг қолган изларини йўқ қиласди. Қотишмаларнинг термоэлектрик параметрларини яхшилашда аммоний йодидининг бу барча афзалликлари намоён бўлади.

Аралашмага киритилган аммоний иодидининг концентрацияси 0,02 мол.% дан 0,12 мол.% гача ўзгатирилди. 6-расмда олинган қотишмалардан ясалган ярим элементларнинг термоэлектрик параметрларининг ўзгариши кўрсатилган. Худди шу расмда эритиш жараёнида буғланиш натижасида йўқотишилар фоизининг (ΔM) ўзгариши кўрсатилган.

Термогенераторлар учун қотишмаларнинг оптимал термоэлектрик параметрларга эга бўлган аралашма 0,04 мол.% аммоний иодидни кўрсатилган таркибга киритиш орқали олинди.



6-расм. Bi_2Te_3 ва Bi_2Se_3 асоснинг термоэлектрик параметрларини ва масса йўқотишилар ΔM миқдорини қўшимча NH_4J концентрациясига қараб ўзгариши.

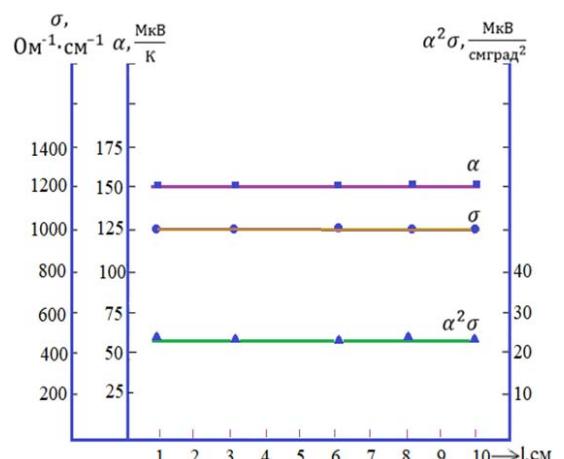


7-расм. Аммоний иодид билан легирланган Bi_2Te_3 ва Bi_2Se_3 нинг термоэлектрик параметрларининг ҳароратга боғлиқлиги.

Тайёрланган ярим элементларнинг параметрлари $\sigma=1000 \Omega^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, $\alpha=150 \text{ мкВ/град.}$

Термоэлектрик материаллар юқори ҳароратларда ишлаганлиги учун материалнинг термоэлектрик параметрининг ҳароратга боғлиқлигини текширилди. 7-расмда 0,04 мол.% аммоний иодли Bi_2Te_3 ва Bi_2Se_3 намуналари учун электр ўтказувчанлиги, термоэюқ коэффициенти, иссиқлик ўтказувчанлиги ва самарадорлигини ҳароратга қараб ўзгариши кўрсатилган. Материалнинг самарадорлик кўрсаткичининг ўртacha интеграл қиймати $20 \div 300^\circ\text{C}$ ҳарорат оралиғида $Z = 1,59 \cdot 10^{-3} \text{ град}^{-1}$ ни ташкил қилиши аниқланди.

Ушбу технологиядан фойдаланган ҳолда қотишмалар олишда қотишмани эриш жараёнида қўйма узунлиги бўйлаб тақсимланишининг бир жинслилигини текшириш зарур эди. Олинган қўйма цилиндрсизмон шаклга эга бўлиб, узунлиги 9 см ва диаметри 3,2 см ни



8-расм. Bi_2Te_3 ва Bi_2Se_3 қотишманинг узунлиги бўйлаб термоэлектрик параметрлар ўзгариши.

ташкил этган. Эриш вақтида буғланиш туфайли масса йўқотилиши тўсқичдан фойдаланганда 0,04 мол фоизга тенг бўлди.

Кўйма узунлиги бўйлаб 10 та тенг қисмга бўлинниб, ҳар бир қисмидан кукунли металлургия ёрдамида ярим элементлар ясалган. Олинган ярим элементларнинг термоэлектрик хусусиятларини ўлчаш натижалари 8-расмда кўрсатилган. Улар шуни кўрсатадики, олинган қўйма ўзининг термоэлектрик хусусиятларига кўра узунлиги бўйлаб деярли бир жинслидир.

Заряд ташувчиларнинг сочилиш механизмларини текшириш мақсадида $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + 0,04 \text{ мол. \% Ni}$ қотишининг кристалл зонавий моделига сифат жиҳатдан асосланган ҳолда биз $77 \div 300 \text{ K}$ ҳарорат оралиғида термоэюк ва электр ўтказувчанлиги ўрганилди ҳамда уларнинг доимий магнит майдонида ўзгариши тадқик қилинди. Шунингдек заряд ташувчиларнинг Холл ҳаракатчанлиги μ ва Холл коэффициенти R ҳам миқдорий баҳоланди.

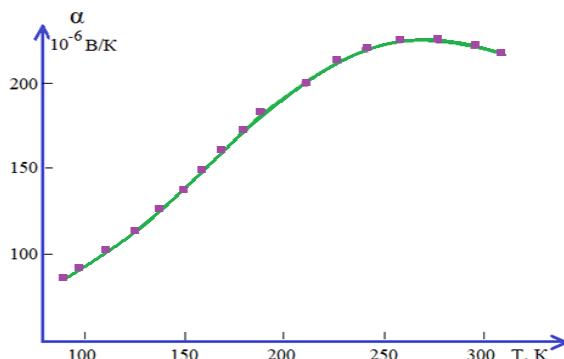
9-расмда термоэюкнинг (а) ҳароратга боғлиқлиги кўрсатилган. Ундан кўринадики, $T < 180 \text{ K}$ да ўзгариш чизиқли бўлиб, электрон газнинг айниган ҳолатига тўғри келади ва тақрибан

$$\alpha = \frac{\frac{2\pi^3 k_0^2 m^* T}{3^3 e \hbar^2 p^3}}{\left(r + \frac{3}{2}\right)}, \quad (4)$$

формула билан ифодалаш мумкин. Бу ерда: k_0 -Болцман доимийси, m^* - ҳолатлар зичлигининг эфектив массаси, e -электрон заряди, \hbar -Планк доимийси, p -заряд ташувчилар концентрацияси, r -сочилиш параметри бўлиб, $r = -1/2$ - акустик фононларда, $3/2$ -ионларда, $1/2$ - Дебай ҳароратидан паст бўлган оптик фононларда сочилишлар учун.

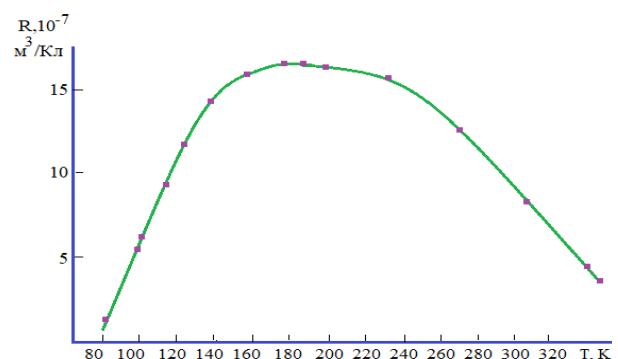
Ҳароратнинг $T > 180 \text{ K}$ дан юқори қийматларида термоэюк чизиқли ортиши (4) формуладан келиб чиқади. Тажрибада $T = 250 \div 260 \text{ K}$ ҳароратга етганда термоэюкнинг тўйиниши ва сўнгра камайиши кузатилади.

Термоэюкни бундай ўзгаришини, биз ўрганаётган қотиши Bi_2Te_3 га хос бўлган муракқаб валент зонанинг тузилиши билан изоҳлаймиз. Bi_2Te_3 нинг валент зонаси оралиғи $\epsilon = 0,02 \text{ эВ}$ энергияга эга бўлган 2 та кичик зонага



9-расм. 0,04мол% Ni қўшилган Bi_2Te_3 қотишини учун термоэюк коэффициентининг ҳароратга боғланиши.

бўлинган. Айтиш мумкини, $T=200$



10-расм. 0,04мол% Ni қўшилган Bi_2Te_3 қотишини учун Холл коэффициентининг ҳароратга боғланиши.

К дан паст ҳароратларда, ўтказувчанлик жараёнларида асосан биринчи тагзонадаги Холл ҳаракатчанлиги R_x юқори ва ҳолатлар зичлигининг эффектив массаси m^* кичик бўлган “енгил” коваклар иштирок этади.

Ҳарорат T пастлиги ва концентрация r миқдори катталиги натижасида заряд ташувчиларнинг айниганд ҳолатида, температура ортиши билан “енгил” ковакларнинг бир қисми ҳолатлар зичлигининг эффектив массаси каттароқ ва ҳаракатчанлик камроқ заряд ташувчилар айнимаган ҳолатига эга бўлган иккинчи тагзонага-оғир коваклар зонасига ўтади. Шунингдек, тадқиқот олиб борилаётган материалнинг валент зонаси тузилиши ноодатий характерга эгалигини Холл коэффициенти ва ҳаракатчанлигининг температуравий боғланишлари ҳам тасдиқлайди (10- ва 11-расмлар). Холл коэффициенти учун сферик зоналар ва тешиклар сочилиш механизми бир хил деб олинганда

$$R_x = \frac{r}{e} \frac{p_1 \mu_1^2 + p_2 \mu_2^2}{(p_1 \mu_1 + p_2 \mu_2)^2}, \quad (5)$$

ифода ўринли, бунда p_1, μ_1, p_2, μ_2 – мос ҳолда 1- ва 2-тагзоналардаги тешиклар концентрацияси ва ҳаракатчанлиги. Ҳарорат ортиши билан Холл коэффициенти ҳам дастлаб ортиб боради, максимал R_{max} қийматига тагзоналардаги электр ўтказувчанликнинг тенг қийматларида $\sigma_1 = \sigma_2$ эришилади. Юқори ҳароратларда R_x катталик, қолган кинетик коэффициентлар каби иккинчи тагзона ташувчилари билан аниқланади ва температурага қараб улар

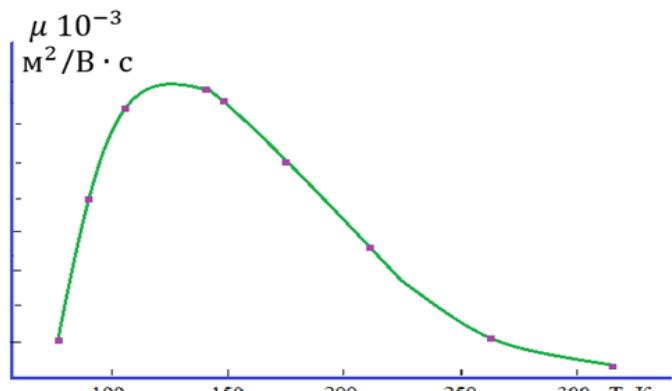
концентрациянинг ортиши

$$R_x = \frac{r}{p e} \quad (6)$$

ифодага асосан R_x қийматини камайишига олиб келади (10-расмга қаранг).

Мураккаб зонали ярим ўтказгичлар учун R_x максимумга эришадиган ҳароратда R_x, α_{um} ва σ_{um}

параметрларни комбина-цияси орқали $b = \frac{\mu_2}{\mu_1}, \frac{p_2}{p_1}, \Delta\varepsilon$ каби зонавий параметрларни аниқлаш мумкинлигини таъкидлаймиз. Юқорида санаб ўтилган параметрларни аниқламасдан ҳаракатчанликни бевосита ҳисоблаш усулларидан бири, температуравий боғланиш графиги 12-расмда келтирилган қаршиликнинг магнит майдонида ўзгариш эффицидадан фойдаланишдир: $\Delta\rho/\rho \sim \left(\frac{\mu H}{c}\right)^2$. Кўринадики, 11- ва 12-расмлардаги графиклар сифат жиҳатдан жуда ўхшаш. Доимий магнит майдонида ($H=const$) $\Delta\rho/\rho$ ўзгаришни заряд



11-расм. $\text{Bi}_2\text{Te}_3+0.04$ мол % Ni қотишимаси учун коваклар Холл ҳаракатчанлигининг ҳароратга боғлиқлиги.

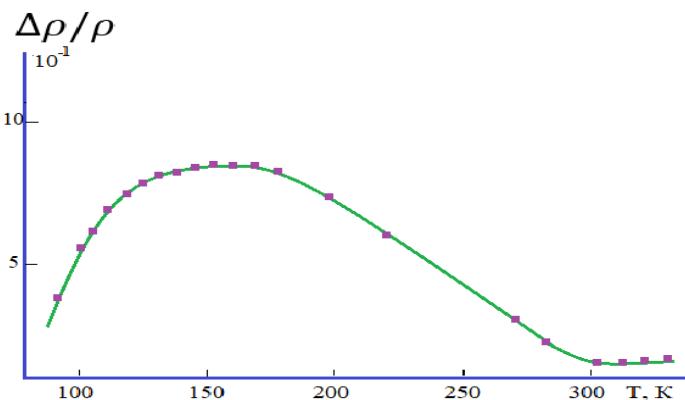
ташувчиларнинг Холл ҳаракатчанлиги μ ни ҳароратга боғланиши орқали аниқлаш мумкин ($c=3 \cdot 10^8$ м/с) ёки аксинча.

Валент зонасининг иккиланганлик моделини эътиборга олсак, $\Delta\rho/\rho$ нинг 80-150 К ҳароратлар орасида ортишига иккита сабаб бор: биринчидан, $T < 150$ ҳароратлар орасида ҳаракатчанликнинг ортиши ва иккинчидан, биринчи зонадаги ташувчилар концентрациянинг камайиши ва мос ҳолда умумий ҳаракатчанликнинг камайиши. $T > 150$ К ҳароратлар орасида $\Delta\rho/\rho$ қийматининг камайишига иккинчи тагзона заряд ташувчиларининг ҳолатлар зичлигига эффектив массасини ортиши ва панжаранинг акустик тебранишларида сочилишдан ҳаракатчанликни пасайиши сабаб бўлади.

$\Delta\rho/\rho$ нинг ўзгариши бўйича келтирилган маълумотларни, Холл эффиқти ва электр ўтказувчанликдан бирданига аниқланган, ҳаракатчанликнинг ҳисоблаб топилган қийматлари тасдиқлайди. Ҳақиқатан ҳам, $T < 150$ ҳароратлар орасида ($\Delta\rho/\rho$) нинг ортиши, $T > 150$ К дан юқорида уларнинг камайиши кузатилиди (12-расм). Bi_2Te_3 ва улар асосидаги қотишмаларда ($\Delta\rho/\rho$) нинг бундай ўзгариши адабиётларда r сочилиш параметрининг ўзгариши билан тушунтирилади.

Тутқичли кварц тигелда ковакли ўтказувчанликка эга легирланган материал олиш учун асоснинг $\sigma=1000$ Ом $^{-1} \cdot$ см $^{-1}$, $\alpha=200$ мкВ/К термоэлектрик параметларини таъминловчи таркиб олинган: Bi - 16,179 мол.%, Te - 56,993 мол.%, Sb - 25,828 мол.%. Сўнгра легирловчи қўшимча сифатида қўроғшинди. Оптимал концен-трацияни аниқлаш учун аралашмага 0,05 мол.% дан 0,30 мол.% гача миқдорда қўроғшин киритилди. Қотишманинг оптимал термоэлектрик хусусиятлари 0,05 мол% легирловчи қўшимча киритилганда эришилди. Бу ҳолда электр ўтказувчанлик $\sigma=1500$ Ом $^{-1} \cdot$ см $^{-1}$, термоэюқ коэффициенти $\alpha=175$ мкВ/град. Куйманинг узунлиги бўйича термоэлектрик хоссаларини ўлчаш натижалари таркиб бир жинсли тақсимланганлигини кўрсатди. Бунда энг муҳими эриш жараёнида қотишмани аралаштириш зарур эмас.

Тўртинчи боб “ Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3 ва Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 термоэлектрик қотишмалар амалий қўлланишининг баъзи физикавий масалалари” деб номланган. Унда термоэлементларнинг температуравий нотурғунлигини ва унинг фазовий-температуравий боғлиқлигини ҳисоби, нотурғун совутиш жараёнларига термоэлемент контакт соҳаларидаги жоул иссиқлигининг таъсири, яримўтказгичли термоэлементларнинг экстремал ишлаш режимлари



12-расм. $\text{Bi}_2\text{Te}_3+0,04$ мол % Ni қотишмаси учун $H=3600 \cdot 10^{-4}$ Тл. магнит майдонида солишишторма қаршилик ҳароратга боғлиқлиги.

ва улардан термогенераторлар сифатида фойдаланиш истиқболларини тадқиқ этиш натижалар келтирилган.

Термоэлектрик совутиш методининг афзаликлари (термоэлементларнинг ихчамлиги ва енгиллиги, ҳаракатланувчи қисмларининг йўқлиги, ишчи режимга чиқиш вақтининг нисбатан камлиги ва ҳ.к.) кўп ҳолларда компрессор ва абсорбцион типдаги совутиш қурилмаларидан кўра термоэлектрик совутиш қурилмаларига устуворлик беради. Пельте эффициентдан фойдаланиб, чукурроқ совутишга эришиш ҳеч бўлмаганда икки йўл билан мумкин: биринчиси, каскадли темоэлектрик совуткичлардан фойдаланиш, иккинчиси, ностационар термоэлектрик совутиш (НСТС) ёки термоэлектрик совутишни экстремал режимларининг биридан фойдаланиш.

НСТС эффициентда Пельте ва Жоуль иссиқликларининг турли жойларида локализациясига асосланган бўлиб, бунинг натижасида қисқа вақт давомида ҳарорат фарқининг амплитудаси ортади.

Иссиқлик сигналининг флуктуацияси ёки ҳароратнинг ўзгариши (масалан, ишчи улов қисми ҳароратининг ўзгариши), яримўтказгичнинг термоэлектрик хоссаларини белгиловчи катталикларнинг ўзгаришига олиб келишига ишонч ҳосил қилиш осон. Шунинг учун термоэлементларнинг температуравий бекарорлиги ва температуранинг фазовий боғланишини ҳисоблаш зарурати туғилади. Биз маълум ишлардан фарқли равища Пельте, Жоуль ва Зеебек эффициентлари билан бир қаторда Томсон термоэлектрик ҳодисасини ҳам ҳисобга олдик.

У ҳолда температуранинг вақт-фазовий боғланишини ифодалайдиган

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial \ln S}{\partial x} \cdot \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{j}{\chi \cdot \sigma} = \frac{1}{a} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (7)$$

умумий кўринишдаги гидродинамик типда бўлган ностационар иссиқлик тенгламасини ечишга тўғри келади. Бу ерда $\chi = \chi_0 T^m$ солиширима иссиқлик ўтказувчанлик, $\sigma = \sigma_0 T^i$ яримўтказгичнинг солиширима электр ўтказувчанлиги, m ва i - қийматлари ток ташувчиларнинг сочилиш механизмига боғлиқ бўлган сонлар (даражалар), $j = I/S$ - ток зичлиги, $S(x) = (1 + \beta x)S_0$, S_0 - $x=0$ ва ҳарорати $T_{\text{сов}}$ бўлган “совуқ” контактнинг кўндаланг кесим юзаси, β - термоэлементнинг кўндаланг кесим юзасини фазовий боғланишини характерлайдиган параметр (x ўки ҳароратнинг ортиши йўналишида танланган), $T_{\text{исс}}$ - “иссиқ” контакт ҳарорати, $T(x=0) = T_{\text{сов}}$, $T(x=l) = T_{\text{исс}}$, l - ҳароратлари $T_{\text{исс}}$ ва $T_{\text{сов}}$ бўлган контактлар орасидаги масофа. Шуни таъкидлаш лозимки, (7) кўринишдаги тенгламалар фақат ЭХМ лар ёрдамида ечилади.

(7) тенгламани хусусий ҳолдаги ечимини таҳлил қилиш шуни кўрсатдик, $\Delta T(x)$ боғланишининг маълум соҳалардаги қиймати “манфий” бўлиши мумкин, яъни ҳароратлар фарқи маълум $x=x_0$ қийматгача манфий қийматларни қабул қилади, $x>x_0$ да эса мусбат қийматларга эга бўлади (биз кўриб чиқсан хусусий ҳолда) ва натижада “мусбат” бекарорлик вужудга келади.

НСТС назариясининг асосий масаласи максимал совитиш эффектига эришиш ҳисобланади. Бироқ, совитувчи термоэлементнинг стационар ҳолатига тезроқ чиқишига эришиш кам аҳамият касб этмайди, чунки оптимал ток I_0 режими учун бу вақт термоэлемент узунлиги билан чегараланади.

Реал термоэлементнинг коммутация улов қисмida чекли қалинликдаги кавшар, металл уловчи пластина ва металл-яримүтказгич икки чегараси билан боғлик ўтиш қаршилиги r_k мавжуд бўлади. Совуқ уловчи қисмida ($x=0$ координатада) Пельте иссиқлиги ютилишидан ташқари, r_k га тўғри пропорционал бўлган Жоул иссиқлиги ажралишини ҳисобга олиб, бу ўтиш қаршилигининг таъсири баҳоланди. Симметрик тармоқлар мавжудлигини эътиборга олиб, битта тармоқ кўриб чиқилди, унга $0,5 r_k$ қаршилик тўғри келади.

Термоэлементдан ј зичликдаги ток оқиб ўтганда унинг совуқ уловида

$$w_\rho = \frac{1}{2} r_k j^2, \quad (8)$$

га тенг бўлган солиштирма қувват ажралиб чиқади. Бу ерда $r_k = \rho_k l_k$ – бирлик майдондаги коммутацион қатлам қаршилиги (ρ_k – коммутацион қатламнинг солиштирма қаршилиги, l_k – унинг қалинлиги).

Қалинлиги l_k бўлган ўтиш қатламидаги Жоул иссиқлик ажралишини баҳолаш учун ностационар иссиқлик ўтказувчанлик

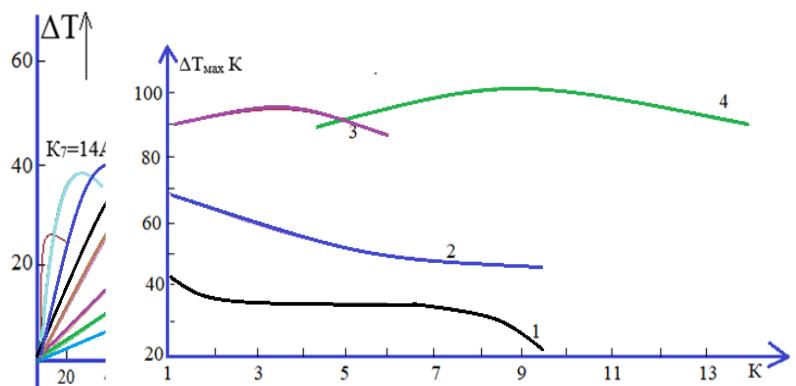
$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{j^2 \rho}{k} = \frac{1}{a} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (9)$$

тenglamасининг $T(x, 0) = T_0 = \text{const}$, $\frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x \rightarrow \infty} = 0$, $(k \frac{\partial T}{\partial x} - \alpha j T) \Big|_{x=0} = 0$

чегаравий шартлардаги ечими таҳлил қилинган.

Ўтиш қаршилиги r_k қийматини тўғридан-тўғри ўлчаш ҳар доим ҳам осон эмас, чунки одатда r_k термоэлемент тўлиқ қаршилигининг фоиз улушларидан бир неча фоизгачаси орасида ўзгаради. Шунинг учун r_k қийматини билвосита, турли токларда нисбий совитишнинг максимал қиймати $\theta_\rho^0 = \Delta T/T_0$ ни қатор ўлчашлар орқали аниқлаш мақсадга мувофиқ.

13-расмда узун ўлчамли ($l=102$ мм) термоэлементларда максимал совутиш режимида совутгич экранисиз ҳолатда, совуқ контакт ҳароратини $T(0,t)$ ўзгаришини, ток импульслари карралигига, ҳароратнинг максимал фарқига боғлиқлигини ифодаловчи экспериментал натижалар келтирилган. Узун ўлчамли ($l=102$ мм) термоэлементда ток импульсининг амплитудаси ортиши билан совутиш даражаси 13-расмда бояланган.



14-расм. Ҳароратнинг максимал фарқи ΔT_{\max} нинг ток карралиги K катталикка 13-расмда боғланиши. Режимида совутиш ҳароратининг ўзгариш кинетикаси.

Ўзига хос қийматлар ток карралигининг $K=3$ (K - импульс токининг оптимал токка нисбати) дан $K=7$ гача соҳаларида мавжуд. Экспериментларнинг натижа-лари кўрсатади, совутиш амплитудаси деярли ўзгармай-ди. Ностационар термоэлек-трик совутиш (НСТС) ҳолида назарий ҳисоблар қиймат-ларидан фарқлар, кўринишича узун яримўтказгичли термоэлементларнинг ён сиртларига нурланишлар таъсири билан боғлик. Чўққи совутишлар ток карралигининг $K \geq 2$ қиймат-ларида кузатилади. Импульс режимда r_k контакт қаршилигининг мавжудлиги туфайли ток карралигини ортиши билан совутиш амплитудаси ΔT камаяди.

Тадқиқот учун узунлиги $l=102$ мм шохчалари ярим цилиндрическимон термоэлементлар тайёрланди. Шохчалар материаллари сифатида зонавий эритилган Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 (р-тип) ва Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3 (н-тип) кристалларидан фойдаланилди. Уй ҳароратида термоэлементларнинг ўртача физикавий параметрлари куйидагиларни ташкил қилди: термоэ.ю.к. коэффициенти $\alpha=210 \cdot 10^{-6} \text{В/К}$, солиширма иссиқлик ўтказувчанлик $\chi=1,45 \cdot 10^{-2} \text{ Вт/Ом}\cdot\text{К}$. Бу ҳолда термоэлектрик самарадорлик $Z = \frac{\alpha^2 \sigma}{\chi}$ нинг қиймати $Z = 2,9 \cdot 10^{-3} K^{-1}$.

Асосий намуна ($l=102\text{мм}$) самарадорлигининг этalon билан солишириш учун комбинацияланган режим (оптимал ток +тўғри бурчакли ток импульси) дан фойдаландик. 14-расмда этalon (3 эгри чизик) ва асосий (4 эгри чизик) намуналарнинг ўлчашлар натижалари келтирилган. Ундан кўринади, асосий термоэлементда ΔT_{\max} этalonнидан сезиларли даражада катта.

Шунингдек, асосий термоэлементда оптимал карралик ($K \approx 10$) этalonнидан ($K \approx 3$) жуда катта, чунки l узунлик ортиши билан r_k қаршиликнинг ёмон таъсири камаяди.

Олинган натижалар шохчалари узунлиги ортирилган термоэлементларни қўллаш соҳаларида СЭТС нинг комбинациялашган режимидан фойдаланиш истиқболли эканлигини кўрсатади. Бу ҳолда

термоэлектрик самарадорлик Z нинг бир хил қийматларида катта совутиш эффициента (эришилган умумий ҳарорат фарқи ортади) эришилади.

Термоэлектрик энергия ўзгартиргичлар атроф-муҳитга заарли моддаларни чиқармасдан “экологик тоза” энергия ишлаб чиқаради. Бундай қурилмалардан автоном ток манбаига эҳтиёж бўлган конденсионирлаш, утилизация, совитиш техникаси, медицина, оптоэлектроника тизимларида самарали фойдаланиш мумкин.

Хозирги вақтда термоэлектрик генераторлар (ТЭГ) тайёрлашнинг қатор усуллари маълум. Улардан бири термобатареялардан совутгичлар ва доимий ток генераторлари сифатида фойдаланиш хисобланади. Маълумки, ҳар қандай термогенераторнинг ишлаш асосини, уларнинг термобатареялари уловларида ҳарорат фарқи бўлиши ҳисобланади. Шунинг учун совуқ уловнинг ўта паст ҳароратда бўлишини таъминлаш йўли эътиборни тортади.

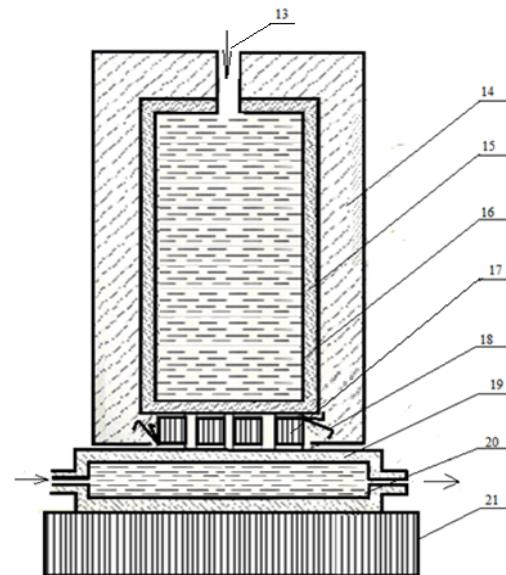
Термогенетатор ёки иссиқлик энергиясини электр энергиясига ўзгартиргичлар тайёрлаш навбатнавбат олиб борилди. Бутун жараённи уч қисмга бўлиш мумкин: биринчиси термобатареяларни тайёрлашни (материални кесиб олиш, тозалаш, совуқ ва иссиқ уловлар учун коммутация пластиналари тайёрлаш); кейингиси, термоэлементларни битта термобатареяга йиғиши (орқа томонларини улашга тайёрлаш ва уларни гурухлаш); охиргиси, термобатареялар керамик пластиналар орқали термобатарея билан уланади.

Суюқ азотли термогенераторнинг лаборатория модели 15-расмда келти-рилган қўринишда бўлиб, суюқ азот буғининг чиқиши тешиги (13), пенопласт пўстин ПН-4 (14), суюқ азот учун мис цилиндр (резервуар) (15), суюқ азот (16), Bi-Te-Sb учланган қотишма сосидаги термобатарея (17), ўлчов терможуфт-ликлари (18), оқар сув учун мис бочкача (19), оқар сув (20), иш столи (21) лардан иборат.

Суюқ азотли термоэлектрик генератор қурилмасини сиқилган газ (азот, кислород) мавжуд бўлган тизимларда қўшимча ток манбаи сифатида ишлатиш мумкин. Бу ҳолда буғланаётган газ ва ажралиб чиқаётган электр энергиясидан асосий йўналишда фойдаланиш мумкин.

ХУЛОСА

Bi-Sb-Se-Te қоришма ва Te, Se, Pb, Ni, NH₄J легирловчи қўшимчалар асосида термоэлектрик қотишмалар олиш технологиясини ишлаб чиқиши ва элекрофизик хоссаларини тадқиқ қилиш натижалари бўйича қўйидаги хулосаларни шакллантириш мумкин.



15 -расм. Суюқ азотли термогенераторнинг лаборатория модели

1. Дастребки $Bi_2B^{VI}_3$ ва $Sb_2B^{VI}_3$ асосидаги хом-ашёниг турли партияларидан Te, Se, Pb, Ni, NH₄J киришмалар билан легирлаш орқали оптимал электрофизик ва термоэлектрик хоссаларга эга бўлган қотишмалар олиш технологиясининг физик-кимёвий шартлари аниқланди;

2. Солиширма электр ўтказувчанлик σ ($\Omega^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), термоэюқ коэффициенти α (мкВ/К), иссиқлик ўтказувчанлик χ ($\text{Ж/м} \cdot \text{с} \cdot \text{К}$) каби асосий параметрларни ўлчаш қурилмаси йиғилди ва унинг ёрдамида олинган материалнинг термоэлектрик аслиги баҳоланди.

3. Вакуум системадаги тўйинган буғ босимини аниқлайдиган мослама ва ҳароратни автоматик бошқарувчи тизимли электр қисмдан тузилган қурилма йиғилди ҳамда унинг ёрдамида NH₄J билан легирланган Bi_2Te_3 ва Bi_2Se_3 қаттиқ қотишмани минимал буғланишига эришилди.

4. Илк марта 0,04 мол.% NH₄J киришма қўшилган $Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3$ қотишма тўйинган буғи босимининг материал термоэлектрик ва гальваномагнит хоссаларига таъсири экспериментал тадқиқ этилди, натижада 20-300 °C ҳарорат оралиғида материал аслигининг $1,50 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$ интеграл қийматига эришилди, бу эса ҳозирги кунда маълум бўлган CuBr ва ZnCl₂ билан легирлашда эришилган $1,50 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$ қийматдан катта.

5. Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3 қотишмасининг термоэлектрик хоссалари қўрғошин киришмаси концентрациясига боғлиқ равища тадқиқ этилиши натижасида материал асосий параметрларининг $\sigma = 1500 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, $\alpha = 175 \text{ мкВ/К}$ оптимал қийматлари шихтага 0,05 мол.% қўрғошин киритилганда юзага келиши ўрнатилди.

6. Эксперимент ва назарий таҳлилларнинг натижалари шуни қўрсатди, 0,04 мол.% NH₄J киришма қўшилган $p - Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3$ қотишманинг 80÷150 K ҳароратлар соҳасидаги электр ўтказувчалигини ҳосил қилишда ҳаракатчанлиги катта бўлган енгил тешиклар подзонаси кўпроқ иштирок этади, $T > 200 \text{ K}$ соҳада эса “оғир” тешиклар асосий хисса қўшади. “Енгил” ва “оғир” тешикларнинг сочилиш механизмлари уларнинг кристалл панжара акустик тебранишлари билан ўзаро таъсир жараёни эканлиги $H \approx 3600 \cdot 10^{-4} \text{ Тл}$ доимий магнит майдонида электр қаршилигини ўлчаш натижаларига мос келади.

7. Назарий ҳисоблаш асосида тармоқлари узайтирилган термоэлемент қўлланилганда ностационар термоэлектрик совутишнинг комбинациялашган ишчи ҳолатидан фойдаланиш афзал эканлиги қўрсатилган, бунда термоэлектрик самарадорликнинг бир хил қийматида совутишнинг кўпроқ самарасига эришилади, яъни умумий эришиладиган ҳарорат тушуви ортади.

8. Илк марта фойдали иш коэффициенти юқори (7,6 %) бўлган суюқ азотли термоэлектрик генераторнинг тайёрланган лаборатория модели ёрдамида атроф-муҳитнинг паст ҳароратли потенциалини электр энергиясига айлантириш имконияти экспериментал тарзда қўрсатилди, бу эса уни классик ва изотип термогенераторларга нисбатан етарлича рақобатбардош қиласи.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ PhD.03/27.02.2020.FM.106.01 ПО
ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ДОКТОРА ФИЛОСОФИИ
ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИХ НАУК ПРИ ФЕРГАНСКОМ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКОМ ИНСТИТУТЕ**

ФЕРГАНСКИЙ ГОСДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ГАЙНАЗАРОВА КИЗЛАРХОН ИСРАИЛОВНА

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ
ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СПЛАВОВ НА
ОСНОВЕ Bi-Sb-Se-Te**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

**АВТОРЕФЕРАТ
диссертации доктора философии (PhD) по физико-математическим наукам**

Фергана – 2022

Тема диссертации доктора философии (PhD) по физико-математическим наукам зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером B2021.3.PhD/FM638

Диссертация выполнена в Ферганском государственном университете.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице Научного совета (www.ferpi.uz) и Информационно-образовательном портале «ZiyoNet» (www.ziyonet.uz).

Научный руководитель:

Онаркулов Каримберди Эгамбердиевич
доктор физико-математических наук, профессор.

Официальные оппоненты:

Каримов Иброхим Набиевич
доктор физико-математических наук, профессор.

Султанов Номанжон Акрамович
доктор физико-математических наук, профессор.
Самаркандский государственный университет

Ведущая организация:

Защита диссертации состоится на заседании Ученого совета по присуждению ученой степени доктора философии PhD.03/27.02.2020.FM.106.01 Ферганского политехнического института в 2022 году в «_____» _____ часов _____. Адрес: 150107, Узбекистан, г. Фергана, ул. Ферганская, дом 86. Тел.: (+99873) 241-13-03; факс: (+99873) 241-12-06; e-mail: uzferfizika@mail.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-методическом отделе Информационно-ресурсного центра Ферганского политехнического института (регистрационный номер _____.
(Адрес: 150107, г. Фергана, ул. Ферганская, дом 86. Тел.: (+99873) 241-13-03).

Автореферат диссертации разослан «____» 2022 г.
(протокол рассылки №_____ от «____» 2022 г.)

Н.Х.Юлдашев

Председатель Научного совета по присуждению
ученой степени доктора философии, д.ф-м.н.,
профессор.

Б.З.Полвонов

Ученый секретарь Научного совета по присуж-
дению ученой степени доктора философии,
доктор философии ф.-м.н., доцент.

С.Ф. Эргашев

Зам.председателя научного семинара при
Научном совете по присуждению ученой
степени доктора философии, д.ф-м.н.,
профессор.

Введение (аннотация диссертации доктора философии (PhD))

Актуальность и востребованность темы диссертации. В мире активно развивается физика конденсированного состояния, в которой большое внимание уделяется получению термоэлектрических материалов будущего, отличающихся от основного материала введением атомов примеси в структурные соединения Bi_2Se_3 и Sb_2Te_3 . В настоящее время по результатам анализа научных работ ведущих ученых развитых стран видно, что создание альтернативных источников энергии, термоэлектрических генераторов (ТЭГ) являются одними из лучших альтернативных источников энергии и планируется дальнейшее увеличение их эффективности. Однако широкое использование ТЭГ в энергетике требует сложного и дорогого сырья и оборудования. Поэтому важной задачей является поиск термоэлектрических материалов нового поколения с примесными атомами, введенными на основу и целенаправленный синтез на основе результатов исследования их физических свойств, а также проведение научных исследований по расширению их практического применения.

Проблема использования ТЭГ в мире связана с их относительно низким КПД и высокой стоимостью. Поэтому большое значение придается обнаружению новых физических явлений в полупроводниковых материалах на основе $Bi_2B^{VI}_3$ и $Sb_2B^{VI}_3$ (B^{VI} —Se, Te) и созданию термоэлектрических материалов, используемых на его основе. В связи с этим проводятся целенаправленные научные исследования, включающие определение необходимых электрофизических параметров полупроводникового материала и состава примесных атомов, подбор методов легирования, связанных с природой примесных атомов, получение новых материалов на основе $Bi_2B^{VI}_3$ и $Sb_2B^{VI}_3$ (B^{VI} —Se, Te) и проведение научных исследований по расширению их практического применения с использованием их функциональных возможностей на практике считается одной из важных задач.

В нашей республике реализуются масштабные мероприятия по проведению исследований по созданию новых материалов, которые будут способствовать повышению эффективности и широкому использованию возобновляемых источников энергии. В Стратегии развития Нового Узбекистана на 2022-2026 годы, среди прочего, поставлены задачи «Непрерывного снабжения экономики электроэнергией и активного внедрения технологий «Зеленой экономики» во все отрасли, повышения энергоэффективности экономики на 20 процентов определяются. При реализации этих задач одной из важных задач считается разработка солнечных элементов с новыми типами бинарных комплексов.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач предусмотренных в указ Президента Республики Узбекистан № ПФ-60 «О Стратегии развития Нового Узбекистана на 2022-2026 годы» от 28 января 2022 года, в постановлениях Президента Республики Узбекистан № ПП-4779 «О дополнительных мерах по сокращению зависимости отраслей экономики от топливно-энергетической продукции путем повышения энергоэффективности экономики и задействования имеющихся ресурсов» от 10 июля 2020 года, № ПП-5063 «О мерах по

развитию возобновляемой и водородной энергетики в Республике Узбекистан» от 9 апреля 2021 года, № ПП-3855 «О дополнительных мерах по повышению эффективности коммерциализации результатов научной и научно-технической деятельности» от 14 июля 2018 года, № ПП-3899 «О мерах по повышению эффективности системы интеграции научной и инновационной деятельности» от 6 августа 2018 года, № ПП-5032 «О мерах по повышению качества образования и совершенствованию научных исследований в области физики» от 19 марта 2021 года, а также в других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере и изложенных в соответствующих законодательных актах служит для выполнения задач, поставленных в других нормативных актах, связанных с данной деятельностью.

Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий Республики. Данная диссертационная работа выполнена в рамках с приоритетными направлением развития науки и технологий Республики Узбекистан ППИ- III. «Энергетика, энерго- и ресурсосбережение, транспорт, машино- и приборостроение, развитие современной электроники, микроэлектроники, фотоники и электронного приборостроения».

Степень изученности проблемы. Научные центры и университеты передовых стран мира проводят научные исследования по получению полупроводниковых сплавов с высокими эксплуатационными параметрами путем введения легирующих компонентов в твердые сплавы на основе Bi-Sb-Se-Te, а также изучают влияние $Bi_2Te_3-Sb_2Te_3$ на электрофизические и термоэлектрические параметры материала. В частности, в экспериментальных исследованиях М. Д. Уотсона (Германия), Хё-Юнга, Джу-Хюка, Джин-Санга, (Сеул, Корея), Ф. Добровского, М. Крушевского (Польша), Х. Шеррера, С. Шеррера (Франция), Джинсон Ян и Суй-Зу Чанга (Пекин, КНР), А.Н.Солонина (Россия) наблюдалось образование новых материалов при введении легирующих примесей в полупроводниковые материалы на основе $Bi_2Te_3-Sb_2Te_3$, которые воздействовали на их электрофизические и термоэлектрические свойства и изучение этих явлений совершенствуется.

Узбекские ученые Г.Абдурахманов и их ученики теоретически и экспериментально изучили влияние силикатного и лигатурного состава и структуры на основные термоэлектрические свойства - коэффициент термоЭЮК, электро- и теплопроводность в силикатах, легированных промежуточными оксидами металлов, в том числе в стеклообразном состоянии, профессор Р.Я.Расулов проделал теоретический анализ температурной нестационарности в области контакта на процессы нестационарного охлаждения термоэлементов. М.Б.Набиев усовершенствовал получение и применение ТЭГ из термоэлектрических элементов, а профессор К.Э.Онаркулов и доцент Я.Усманов предложили технологию получения полупроводниковых сплавов с целью изучения влияния различных примесей на свойства термоэлектрических материалов.

В то же время недостаточно изучены взаимосвязь между параметрами атомов легирующих примесей основы и технологическими условиями, а

также влияние на электрофизические и термоэлектрические параметры получения высокоактивных химически однородных полупроводниковых сплавов, позволяющих повысить термоэлектрическую эффективность.

Связь темы диссертационного исследования с планами научно-исследовательских работ высшего учебного заведения, где выполнена диссертация. Диссертационная работа выполнено в рамках научных исследований Ферганского государственного университета, в частности ИТД-12-56 «Изготовление термоэлектрических материалов из полупроводников» в 2012-2014 годы.

Целью диссертационной работы является усовершенствование технологии получения слитков твердого раствора Bi-Se-Sb-Te путем легирования различными примесями и изучение их физических свойств для изготовления полупроводниковых термогенераторов.

Исходя из поставленной цели были сформулированы следующие **основные задачи:**

Разработка методики выращивания химически однородных слитков с необходимыми термоэлектрическими параметрами на основе Bi_2Te_3 – Bi_2Se_3 в открытых тиглях различной конфигурации и изучение физико-химических основ процесса роста слитков при плавке;

Получение сплавов Bi_2Te_3 – Bi_2Se_3 и Bi_2Te_3 – Sb_2Te_3 под давлением инертного газа в кварцевом тигле с затвором и изучение особенности их термоэлектрических и гальваномагнитных свойств;

Влияние температурной неустойчивости в области контактов на нестационарные процессы охлаждения термоэлементов и перспективы их использования в качестве термогенераторов.

Объектом исследования являются полупроводниковые материалы на основе $\text{Bi}_2\text{B}_3^{\text{VI}}$ и $\text{Sb}_2\text{B}_3^{\text{VI}}$ (B^{VI} – Se, Te), легированные компонентами Te, Se, Pb, Ni, NH_4J .

Предметом исследования является физико-химические процессы выращивания термоэлектрических полупроводниковых сплавов и их электрофизические свойства, а также разработка жидкого азотного термогенератора на основе сплавов Bi_2Se_3 и Sb_2Te_3 .

Методы исследования. В процессах исследования использованы метод выращивания полупроводниковых слитков на основе $\text{Bi}_2\text{B}_3^{\text{VI}}$ и $\text{Sb}_2\text{B}_3^{\text{VI}}$ (B^{VI} – Se, Te) под давлением насыщенного пара, структурных исследованиях рентгенодифрактометрические методы, комплекс для измерения термоэлектрических параметров и при измерении удельного сопротивления четырехзондный метод.

Научная новизна.

Впервые определены физико-химические параметры получения термоэлектрических сплавов с оптимальными электрофизическими свойствами из различных партий первичного сырья на основе Bi-Sb-Se-Te, внедрением легирующих компонентов Pb, Ni, NH_4J ;

впервые при введении в сплавы Bi_2Te_3 – Bi_2Se_3 легирующей добавки NH_4J в количестве 0,04 мол. % было определено, что в результате

регулирования давления насыщенного пара среднее интегральное значение оригинальности материала (Z) увеличивается на $0,08 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$;

определенено, что являющиеся оптимальными термоэлектрическими значениями $\sigma = 1500 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, $\alpha = 175 \text{ мкВ/град}$ для термогенераторов, получаются при введении в шихту сплава $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3$ легирующей добавки свинца в количестве 0,05 масс. %;

определенено, что в термоэлементах с большой длиной ветвей, за счет уменьшения влияния контактного сопротивления, значение пикового нестационарного охлаждения (ΔT_{\max}) выше (80-100 К), также импульсный ток по отношению к оптимальному увеличивается до трех раз;

впервые экспериментально показана возможность преобразования низкотемпературного потенциала окружающей среды в электрическую энергию жидкотекущим термоэлектрическим генератором с КПД 7,6 %.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

рекомендованы оптимальные режимы и физико-химические основы выращивания термоэлектрических сплавов на основе материалов $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3$ и $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3$.

рекомендованы методы получения высокоэффективных термоэлементов на основе твердых растворов халькогенидов висмута и сурьмы и производства ТЭГ.

Достоверность полученных результатов основаны на использовании общепризнанных и завоевавших доверие исследователей своим применением электрических и технических приборов, использованием материалов полученных на основе апробированных технологий, воспроизводимостью результатов, хорошим качественным и количественным соответствием полученных результатов с данными других авторов.

Научная и практическая значимость результатов:

Научная значимость результатов исследования объясняется возможностью исследования электрофизических и термоэлектрических свойств полупроводниковых твердых сплавов на основе Bi-Sb-Se-Te путем установления их физико-химических свойств, а также возможностью целенаправленного управления рабочих параметров термоэлементов.

Практическая значимость результатов исследований объясняется использованием результатов, полученных при введении легирующих компонентов Pb , Ni , NH_4J в твердые сплавы на основе Bi-Sb-Se-Te для получения термоэлементов с высокой эффективностью и создания малозатратных ТЭГ.

Внедрение результатов исследования. На основе результатов по усовершенствованию технологии получения слитков твердого раствора Bi-Se-Sb-Te путем легирования различными примесями и изучение их физических свойств для изготовления полупроводниковых термогенераторов:

Результатами технологии получения термоэлектрических сплавов с оптимальными электрофизическими свойствами на основе Bi-Sb-Se-Te легированием Pb , Ni , NH_4J , а также влияния контактного сопротивления в термоэлементах с большой длиной были использованы при изготовлении

полупроводниковых электронных устройств в АО «ФОТОН» (Справка АО «Фотон» при «Узэлтехсаноат» №77 от 16.03.2022 г.). В результате созданы условия для улучшения рабочих параметров экспериментальных электротехнических приборов;

Технологический способ управление насыщенным паром для выращивания полупроводниковых термоэлектрических сплавов на основе $Bi_2B_3^{VI}$ и $Sb_2B_3^{VI}$ (B^{VI} -Se, Te) легированием Pb, Ni, NH₄J, приводящий к улучшению их рабочих параметров, использован в рамках фундаментального проекта ОТ-Ф2-68 (2016-2020 гг.) “Механизмы образования микро- и нанообъединения типа примесь-дефект и их роли в создании многослойных структур с широкофункциональными возможностями” (Справка Андижанского государственного университета №38-01-04 от 8.01.2022 г.) Использование научных результатов позволило повысить выход годных изготавливаемых структур с одинаковыми параметрами.

Апробация результатов исследований. Основные результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на 6 международных и республиканских научно-практических конференциях.

Публикация результатов исследования. По теме диссертации опубликованы всего 11 научных трудов, из них 5 статей в журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов диссертационных работ.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения, списка использованной литературы из 100 названий, 39 рисунков, 1 таблицы. Объем диссертации составляет 123 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении диссертации обоснованы актуальность и востребованность её темы, определена связь исследований с основными приоритетными направлениями развития науки и технологий в республике, приведен обзор исследований по теме диссертации и степень изученности, рассматриваемые в диссертации проблемы. Проведен анализ проблемы и обоснована актуальность темы исследования, научная новизна направления, изложены цель работы и основные задачи для решения данной проблемы, научная и практическая значимость проведённых исследований.

В первой главе под названием «Современное состояние изучения кристаллических структур, физико - химических и термоэлектрических свойств твердых растворов Bi-Sb-Te-Se» приведен в основном обзор и анализ литератур за последних лет, существующих научных исследований по термоэлектрическим материалам работающих в интервале температур 200-600 К. Исследование технологии получения твердых растворов на основе Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 и Sb_2Te_3 и их электрофизических параметров материалов, по повышению термоэлектрической эффективности введением различных примесей, по влиянию состава и структуры на электропроводность и

коэффициент термоэдс показалы, что в системе Bi-Sb-Te(Se) образуется непрерывная цепочка твердых растворов с высокой термоэлектрическими свойствами, которые являются базой к их применению в качестве р-ветвей термоэлементов. На основе проведенных анализов приведены требования (обеспечение оптимальной концентрации электронов, т.е. достаточно большое значение электропроводности и термоэдс, оптимальные условия прохождения электрических и тепловых потоков) к термоэлектрическим материалам с высокой эффективностью и прочностью.

В конце главы сформулированы цели и задачи исследований данной диссертационной работы.

Во второй главе под названием «**Установка для получения и методика измерения параметров сплавов**» изложены требования к технологии получения сложных соединений на основе халькогенидов висмута и сурьмы по назначению применения и приведена структура созданного устройства для получения твердых растворов с высокой термоэлектрической эффективностью, принцип работы, методика измерения параметров полученных сплавов.

Ныне существует множество технологий получения твердых растворов, таких как ампульный метод, метод Бриджмена, метод Чохральского зонная плавка, плавление под флюсом, плавление под давлением инертных газов и др. Но каждой из них имеет свои недостатки.

Например: неоднородное распределение добавок по длине слитка; дороговизна устройств приборов; появление ненужных примесей в основном компоненте и т.д. Исходя из вышеизложенных разработана устройства для получения и легирования термоэлектрических материалов под давлением инертного газа. Особенностью устройства является возможностью многократного использования контейнера сплавления. Ниже на рис.1 приведена схематический вид установки.

В качестве контейнера для сплавления использована конусный кварцевый тигель. При плавке с затвором, по внутреннему диаметру тигля 1 (Рис.1.) подбирается затвор («поплавок») свободно передвигающийся внутри тигля 1 и образующий зазор между стенками «поплавка» и тигля 1÷1,5 мм. В тигель загружается отвшенная шихта, которую сверху накрывается затвором. Использование затвора уменьшает испарения с поверхности и снижает процент потерь за счет летучести в процессе плавки. Затем контейнер помещается в кварцевый стакан 2, который в свою очередь помещается в стальной сосуд 14 (рис.2). Сосуд 14 с помощью болтов герметически затягивается своим фланцем к фланцу коллектора 11. Кран 6 закрывается, а кран 10 открывается и проводят откачуку сосуда до 10^{-2} мм.рт.ст. Если

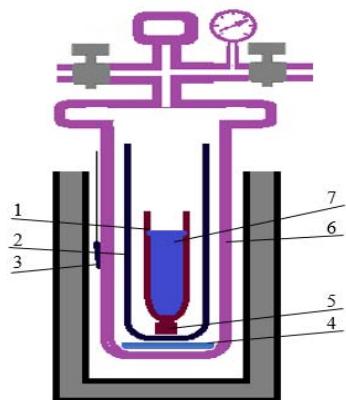


Рис.1. Схематический вид контейнера для сплавления материалов.

необходимо, то в это же время на гильзу надвигают печь 2 и проводят обезгаживание в процессе откачки. После достижения необходимого вакуума кран 10 перекрывается, открывается кран 6 и заполняется сосуд аргоном до давления 1,5 атм. Затем кран 6 перекрывается и поднимают температуру печи. При необходимости можно создать «высокий вакуум» и заполнить сосуд аргоном.

При достижении необходимой температуры делает выдержку, в течение которой происходит сплавление и гомогенизация сплава. Давление аргона в процессе сплавления прядка 4 атм. при температуре 750°C, а выдержка сплава при этих условиях составляет 30 минут.

После выдержки сплава при заданных условиях печь отключается, сосуд охлаждается и выгрузку слитка осуществляют после полного остывания печи до комнатной температуры.

Использование для получения технологии получения термоэлектрических материалов под давлением инертного газа, требовало разработки методик измерения насыщенного пара и физических параметров выращенных слитков.

Для измерений малых давлений насыщенного пара наибольшее распространение получили метод испарения с открытой поверхности Лангмюра и метод эффузий Кнудсена. Оба методы применимы для малых давлений пара, когда осуществляется молекулярный режим течения пара, что возможно при условий давления остаточных газов менее 10^{-4} мм.рт.ст. и собственного давления пара исследуемого вещества, не превышающего 0,1 мм.рт.ст. (метод Кнудсена) или 1 мм.рт.ст. (метод Лангмюра).

Трудность использования метода Лангмюра связана с тем, что в большинстве случаев коэффициент испарения неизвестен. Кроме того, существенные ошибки в результат измерений вносятся за счет отличий температуры поверхности от температуры всей массы образца. Эти недостатки метода Лангмюра приводят к недостаточно надежным результатам. Поэтому мы выбрали для определения давления насыщенного пара метод Кнудсена. Выбор эффузионного метода Кнудсена обусловлен тем, что он может применяться как для твердых, так и для жидких веществ, являясь при этом более точным по сравнению с методом Лангмюра.

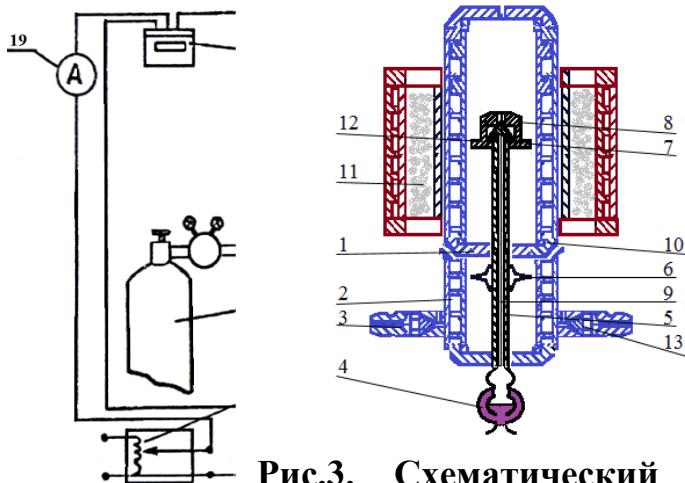


Рис.2. Схематический вид установки для измерения давления насыщенного пара инертного газа эфузионным методом.

Рис.3. Схематический вид

Рис.3. Схематический вид

Установка для измерения давления насыщенного пара состоит из прибора для определения давления пара вакуумной системы и электрической части с системой автоматического регулирования температуры. Измерение давления насыщенного пара эффузионным методом проводилось по потере массы камеры с веществом, схематический вид которого приведена на рис.3. Установка обеспечивает высокую точность измерения стабильности температуры испарения до 5%, а также простоты и удобство в работе. Установка состоит из следующих основных частей: кварцевых труб 2, 10, соединенных между собой через шлиф 1, эффузионной камеры 8, термопары 9, печи 11, отводов 3 и 13 для соединения прибора вакуумной системой.

Измерения термоэлектрических параметров проводились на полуэлементах, изготовленных из полученных сплавов. Отжиг полуэлементов проводился в кварцевых ампулах вакуумированных до 10^{-2} мм.рт.ст. при температуре 390°C в течение 17 часов.

Характеристики полученных полуэлементов определялись измерением удельной электропроводности σ $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$, коэффициента термоэдс α мкВ/град и удельной теплопроводности χ $\text{Ж}\cdot\text{м}\cdot\text{с}\cdot\text{К}$, на основе которых определялись добротность полученного материала. Удельная электропроводность образцов измерялась компенсационным методом на постоянном токе при помощи четырех зондов, расстояние между которыми было строго зафиксированными. Измерение термоэдс при комнатной температуре осуществлялось дифференциальным методом. При этом необходимый температурный перепад на образце $8-15^{\circ}\text{C}$ создавался подогревом верхнего конца образца внешним тепловым источником в то время, когда нижний конец образца находился при комнатной температуре.

Температурная зависимость α и σ измерялась зондовым методом по компенсационной схеме на постоянном токе со ступенчатым измерением температуры среды (аргона), в которой находились исследуемые образцы. Измерения при повышенных температурах проводились теми же методами, которые проводились при комнатной температуре. Точность измерений термоэлектрических параметров α , σ , χ находится в пределах от 3 до 5 %.

Давление пара компонентов сплавов носит сложный характер, как показано в ряде работ, это испарения является диссоциативный, т.к. молекулы соединения неустойчивы в паре и разлагаются на различные молекулярные формы элементов и соединений.

В нашем случае при испарении сплавов соответствующих трехкомпонентных систем состав пара и, следовательно, соответствующие равновесия «твердая фаза - пар» являются еще более сложными. Давление пара Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3 , легированный NH_4J измерено в интервале 703-823К. Испаряемый Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3 , легированный NH_4J , содержал 80 мол.% Bi_2Te_3 , 20 мол.% Bi_2Se_3 и 0,04 мол.% NH_4J . Испарение Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3 , легированный NH_4J , осуществлялось из кварцевой эффузионной камеры, калиброванной по хлористому калию (табл.1).

Таблица

Результаты измерения парциального давления пара теллурида висмута и селенида висмута над сплавом 80 мол.% Bi_2Te_3 , 20 мол.% Bi_2Se_3 легированная NH_4J

Интервал измерений K	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$ 1/К	Время с	Bi ₂ Te ₃			Bi ₂ Se ₃		
			Потеря в весе $m \cdot 10^{-4}$ г	Давление пара P мм.рт.ст.	-lgP мм.рт.ст.	Потеря в весе $m \cdot 10^{-4}$ г	Давление пара P мм.рт.ст.	-lgP мм.рт.ст.
703	1,420	14400	3,32	$1,26 \cdot 10^{-4}$	3,8995	0,58	$2,82 \cdot 10^{-5}$	4,5498
723	1,380	10800	6,64	$3,72 \cdot 10^{-4}$	3,4295	1,35	$7,70 \cdot 10^{-5}$	4,1135
743	1,347	14400	16,00	$6,23 \cdot 10^{-4}$	3,2055	4,00	$1,72 \cdot 10^{-4}$	3,7545
763	1,310	9000	23,24	$1,47 \cdot 10^{-3}$	2,8327	4,76	$3,31 \cdot 10^{-4}$	3,4802
783	1,277	7200	41,5	$3,31 \cdot 10^{-3}$	2,4802	8,5	$7,52 \cdot 10^{-4}$	3,1238
803	1,245	7200	119,52	$0,97 \cdot 10^{-4}$	2,0132	24,48	$2,19 \cdot 10^{-4}$	2,6595
823	1,215	7200	343,74	$2,57 \cdot 10^{-4}$	1,6901	64,26	$5,79 \cdot 10^{-4}$	2,2375

По результатам измерения температурная зависимость парциальных давлений паров можно описать следующими эмпирическими уравнениями:

$$\lg P_{\text{ММ.РТ.СТ.}} = -\frac{11037}{T} + 11,71(Bi_2Te_3) \quad (1)$$

$$\lg P_{\text{ММ.РТ.СТ.}} = -\frac{11575}{T} + 11,916(Bi_2Se_3) \quad (2)$$

Графическая зависимость $\lg P \sim 1/T$ для парциальных давлений теллурида висмута и селенида висмута с добавкой NH_4J в сопоставлении для чистых Bi_2Te_3 и Bi_2Se_3 представлена на рис.4.

Полученные результаты показывает, что наклон кривых в координатах $\lg P \sim 1/T$ для сплавов весьма близок к наклону этих кривых для чистых соединений.

В третьей главе диссертации под названием «Термоэлектрические и гальваномагнитные свойства сплавов Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3 и Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 , полученные под давлением без легирования.

инертного газа в кварцевом тигле с затвором» приведены результаты исследований особенностей получения многокомпонентных сплавов и их термоэлектрические и гальваномагнитные свойства.

Известно, что произвольные массовые соотношения исходного сырья не всегда позволяют получить легированный материал с оптимальными термоэлектрическими свойствами. Поэтому для корректировки физических

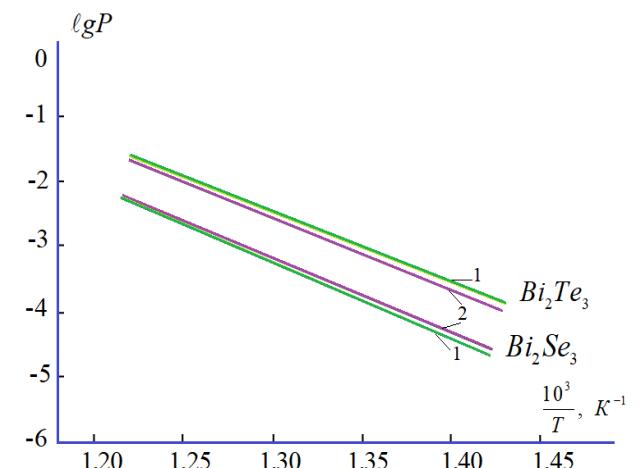


Рис.4. Температурная зависимость в интервале 703-823 K давления насыщенного пара Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3 , легированных NH_4J (2-линии). 1- Bi_2Te_3 , 2- Bi_2Se_3 .

свойств основы Bi_2Te_3 и Bi_2Se_3 исследовали параметры материалов, полученных из различных партий сырья. В качестве метода корректировки свойств основы мы использовали введение в шихту сверхстехиометрических количеств халькогенов.

Исследовались термоэлектрические свойства основы при изменении количества избыточного халькогена, чтобы получить основу с оптимальными свойствами: коэффициентом термоэдс $\alpha = 200 \div 240 \text{ мкВ/К}$ и удельной электропроводностью $\sigma = 60 \div 200 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. В качестве вводимых в шихту сверхстехиометрических халькогенов использовались - теллур, селен и сера.

Проведенные исследования показали, что избыток серы в шихте оказывает более эффективное воздействие на изменение термоэлектрических свойств основы, чем такой же избыток селен или теллур. На основе проведенных опытов определили концентрации избытка халькогена вводимого в шихты: для теллура от 0,10 до 0,60%, для селена от 0,05 до 0,30 мол.% и для серы от 0,05 до 0,30 мол.%.

Результаты исследований приведены на рис. 5 *а*, *б* и *с*. Из рисунков видно, что характер изменения термоэлектрических свойств при введении в нее

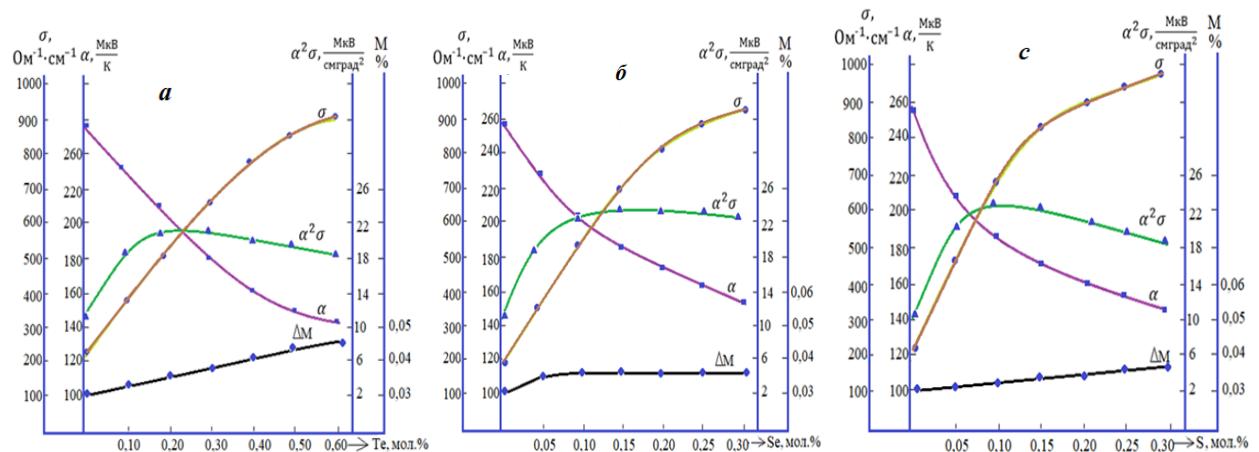


Рис 5. Влияние избытка теллура (а), селена (б), серы (с) на изменение термоэлектрических параметров основы 80 мол.% Bi_2Te_3 и 20 мол.% Bi_2Se_3 , интезированной в кварцевом тигле.

избытка различных халькогенов однотипен. Результаты исследований показали, что предложенный метод корректирования свойств основы пригоден для практического использования и определения оптимальные количества избытка халькогена, вводимого в шихту для получения основы с легирующей добавкой. При этом термоэлектрические свойства основы составляют: $\sigma = 580 \div 600 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, $\alpha = 200 \div 194 \text{ мкВ/К}$.

Проведены исследования в направлении поиска новой, более эффективной легирующей добавки, обеспечивающей хорошей воспроизводимости термоэлектрических свойств в кварцевом и в графитовом тиглях.

В качестве такой легирующей добавки была предложена соль йодистый аммоний. Йодистый аммоний, как легирующая добавка, имеет ряд преимуществ. Во-первых, мало гигроскопичен, во-вторых не разлагается при нагревании вплоть до 551°C , в- третьих, не плавится (при 551°C аммоний

йодистый сублимируется), нагревании в- четвертых при температуре выше 551⁰С аммоний йодистый разлагается по схеме:



и выделяющийся йодистый водород – значительно более активный химический реагент, чем перечисленные выше иод, а аммиак выполняет роль восстановителя, устранив оставшиеся следы окислов в шихте. Все эти преимущества аммония йодистого сказываются в улучшении термоэлектрических свойств сплавов на основе Bi₂Te₃ и Bi₂Se₃.

Концентрация аммония йодистого вводимого в шихту, менялась от 0,02 мол% до 0,12 мол.%. Изменение термоэлектрических свойств полуэлементов, изготовленных из полученных сплавов приведены на рис.6. На этом же рисунке показано изменение процента потерь (M) за счет испарения во время процесса сплавления.

Оптимальные термоэлектрические свойства сплавов для термогенераторов получаются при введении в шихту указанного состава 0,04 мол % аммония йодистого. Параметры полученных полуэлементов составляли следующие $\sigma=1000 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, $\alpha=150 \text{ мкВ/К}$.

Поскольку термоэлектрические материалы в рабочем состоянии находится при высокой температуре, необходимо было исследовать температурную зависимость термоэлектрических свойств материала. На рис.7. показано изменение удельной электропроводности, коэффициента термоэдс, теплопроводности и добротности материала с повышением температуры для образцов Bi₂Te₃ и Bi₂Se₃ содержащих 0,04 мол.% аммония йодистого.

Средние интегральное значение добротности материала в интервале температур 20 \div 300⁰С составляет $Z = 1,59 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$. В связи с тем, что при получении сплавов по данной технологии перемешивание сплава в процессе плавки не производилось, необходимо было исследовать равномерность распределения термоэлектрических свойств вдоль длины слитка. Полученный слиток был цилиндрической формы

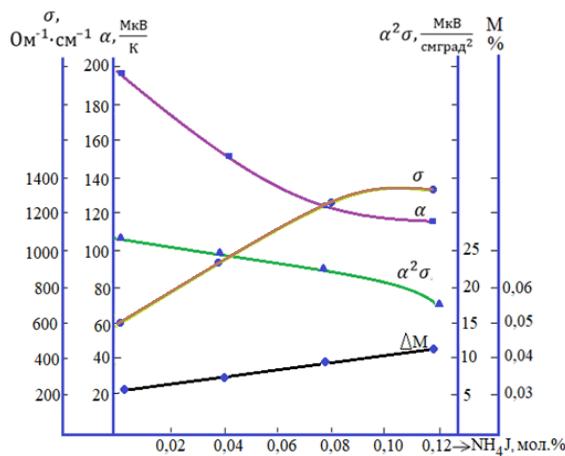


Рис.6. Влияние концентрации NH₄J на изменения термоэлектрических свойств Bi₂Te₃ и Bi₂Se₃ и количества потерь во время плавки.

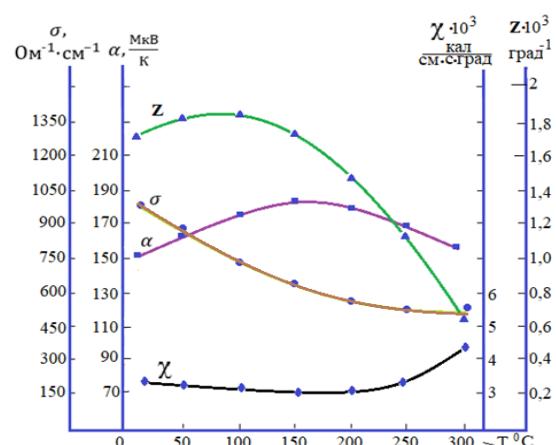


Рис.7. Температурная зависимость термоэлектрических характеристик Bi₂Te₃ и Bi₂Se₃, легированного аммонием йодистым.

длиной 9 см и диаметром 3,2 см. Потери за счет испарения во время плавки составляли 0,04 мол процентов при использовании затвора. Слиток был разрезан на 10 равных частей по длине и из каждой части методом порошковой металлургии были изготовлены полуэлементы.

Результаты измерения термоэлектрических свойств, полученных полуэлементов приведены на рис.8, которые свидетельствуют, что полученный слиток вполне однороден по своим термоэлектрическим свойствам.

В работе с целью выявления механизмов рассеяния носителей заряда и качественного установления модели зонной структуры сплава $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + 0,04$ мол.% Ni, нами были исследованы термоэдс и электропроводность в интервале температур 77÷300 К и их изменения в постоянном магнитном поле в том же интервале температур. Также вычислены холловская подвижность носителей заряда и коэффициент Холла.

На рис.9 приведена зависимость термоэдс α от температуры. Видно, что при $T < 180$ К она носит линейный характер, что соответствует вырожденному состоянию электронного газа и можно описывать известной формулой

$$\alpha = \frac{2\pi^3 k_0^2 m^* T}{3^3 e \hbar^2 p^3} \left(r + \frac{3}{2} \right), \quad (4)$$

где k_0 - постоянная Больцмана, m^* - эффективная масса плотности состояний, e - заряд электрона, \hbar - постоянная Планка, p - концентрации носителей заряда, r - параметр механизма рассеяния, причем $r = -1/2$ в случае рассеяния на акустических фонах, $3/2$ - рассеяние на примесных ионах, $1/2$ - рассеяние на оптических фонах ниже температуры Дебая.

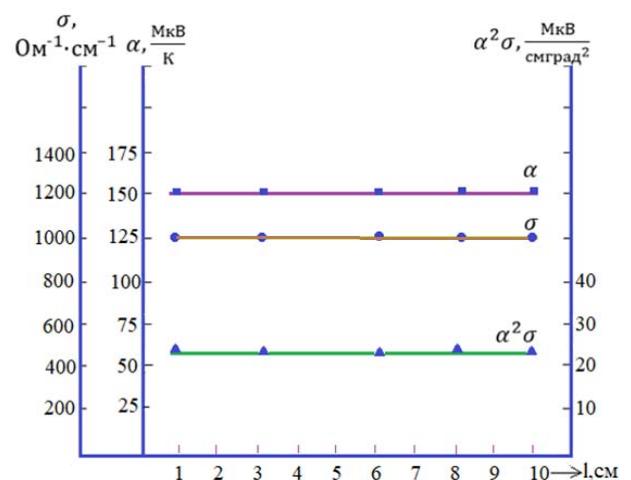


Рис.8. Зависимость термоэлектрических параметров слитка по его длине Bi_2Te_3 и Bi_2Se_3 .

При температурах $T > 180$ К наблюдается более быстрый рост значений термоэдс, что следует из формулы (4), продолжающейся до величин $T = 250 \div 260$ К, по достижении которых наступает насыщение и затем уменьшение термоэдс.

Такое поведение термоэдс интерпретируется нами наличием сложной валентной зоны характерной для Bi_2Te_3 на исследуемом сплаве. Валентная зона Bi_2Te_3 расщеплена на 2 подзоны с энергетическим зазором между ними $\epsilon = 0,02$ эВ. При низких температурах $T < 200$ К в процессах проводимости участвует преимущественно первая подзона – подзона “легких” дырок с

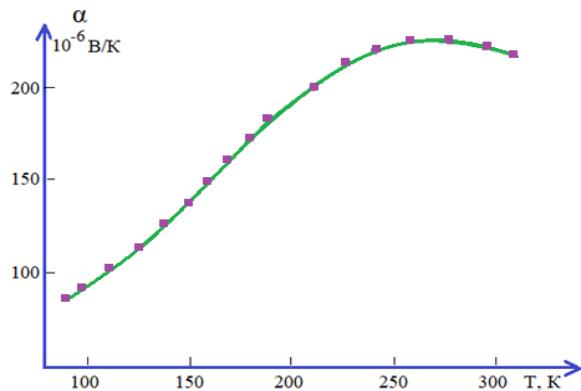


Рис.9. Зависимость коэффициента термоэдс от температуры для сплава $\text{Bi}_2\text{Te}_3+0,04$ масс. % Ni.

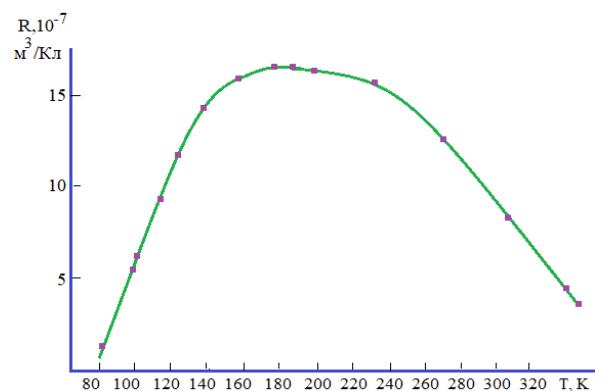


Рис.10. Зависимость коэффициента Холла от температуры для сплава $\text{Bi}_2\text{Te}_3+0,04$ мол. % Ni.

меньшей эффективной массой плотности состояний и с большей холловской подвижностью R_h . Причем состояние носителей заряда вырождено вследствие высоких значений концентраций p и низких температур T . С увеличением температуры часть “легких” дырок переходит во вторую подзону - подзону тяжелых дырок с большей эффективной массой и плотностью состояний, меньшей подвижностью с невырожденным состоянием носителей. Характер нестандартного строения валентной зоны для исследуемого материала подтверждается также зависимостью коэффициента Холла и подвижности от температуры (рисунки 10 и 11). Известно, что коэффициент Холла определяется в предположении сферических зон и одинакового механизма рассеяния дырок как

$$R_x = \frac{r}{e} \frac{p_1 \mu_1^2 + p_2 \mu_2^2}{(p_1 \mu_1 + p_2 \mu_2)^2}, \quad (5)$$

где r - коэффициент определяющий механизм рассеяния дырок, p_1, μ_1, p_2, μ_2 соответственно концентрация и подвижность носителей в подзонах. С ростом температуры сначала коэффициента Холла растет и аксиимальное значение достигается при равенстве значений электропроводностей $\sigma_1 = \sigma_2$ в подзонах.

Далее R_x определяется, как и остальные кинетические коэффициенты, преимущественно носителями второй подзоны и увеличение их концентрации приводит к снижению значений R_x согласно выражению

$$R_x = \frac{A}{p e C_0} \quad (6)$$

Отметим, что для полупроводниковых материалов со сложной зонной структурой при температуре, в которой достигается максимум R_x комбинацией параметров R_x , $\alpha_{\text{общ}}$ и $\sigma_{\text{общ}}$ можно определить некоторые зонные параметры, такие как, $\frac{\mu_2}{\mu_1}, \frac{p_2}{p_1}, \Delta\epsilon$.

Одним из способов непосредственного вычисления подвижности, без определения вышеперечисленных параметров, является использование эффекта магнитосопротивления $\Delta\rho/\rho \sim \left(\frac{\mu H}{c}\right)^2$, график изменения которого приведен на рис. 12. Видно, что графики рисунков 11 и 12 сильно коррелированы. Для постоянного магнитного поля H изменение $\Delta\rho/\rho$ определяется температурной зависимостью подвижности μ носителей заряда.

С учетом двухзонной модели строения валентной зоны рост $\Delta\rho/\rho$ в области температур 80-150 К вызывается двумя причинами. Во-первых, увеличением подвижности в области температур $T < 150$ К и во-вторых, уменьшением концентрации носителей первой зоны и соответствующим уменьшением общей подвижности. В области температур $T > 150$ К уменьшение значений $\Delta\rho/\rho$ вызвано уменьшением подвижности носителей заряда второй подзоны вследствие увеличения эффективной массы плотности состояний, падением подвижности в силу рассеяния на акустических колебаниях решетки.

Приведенные данные по изменению $\Delta\rho/\rho$ подтверждаются данными по определению подвижности, путем одновременного определения по эффекту Холла и электропроводности.

Действительно в области температур $T < 150$ К наблюдается рост значений $\Delta\rho/\rho$, а выше $T > 150$ К их падение (рис.12). Такое поведение $\Delta\rho/\rho$ для Bi_2Te_3 и твердых растворов на его основе объясняется в литературах лишь изменением параметра рассеяния r .

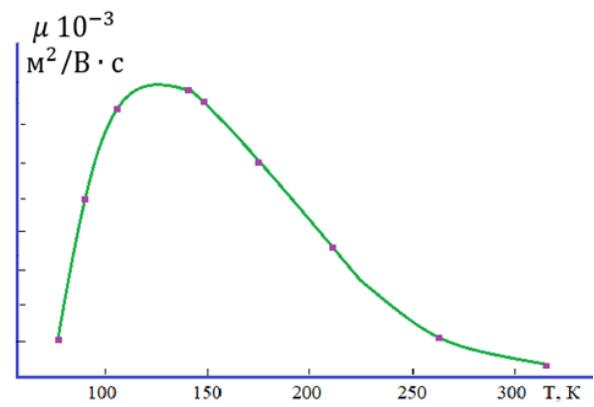


Рис.11. Зависимость холловской подвижности носителей заряда от температуры для сплава $\text{Bi}_2\text{Te}_3+0,04$ мол.% Ni.

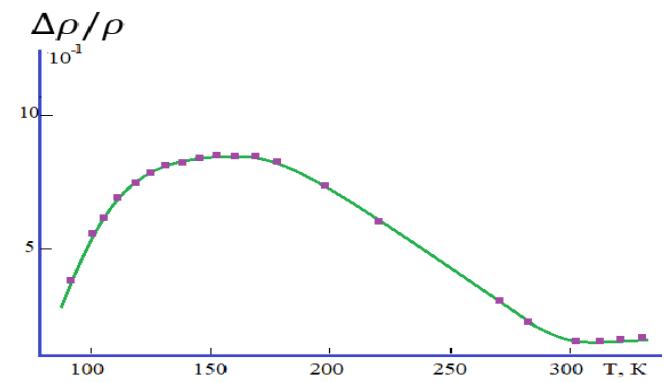


Рис.12. Зависимость изменения удельного сопротивления в магнитном поле от температуры для сплава $\text{Bi}_2\text{Te}_3+0,04$ мол.% Ni.

Для получения легированного материала дырочной проводимости в кварцевом тигле с затвором был взят следующий состав шихты: Bi - 16,179 мол.%, Te - 56,99 мол.%, Sb- 25,828 мол.%, соответствующий следующим термоэлектрическим свойствам основы: $\sigma = 1000 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, $\alpha = 200 \text{ мкВ/град.}$

В качестве легирующей добавки использовался свинец. Для определения оптимальной концентрации легирующей добавки в шихту вводили свинец в количестве от 0,05 мол.% до 0,30 мол.%. Оптимальные термоэлектрические свойства сплава получаются при введении 0,05% вес, легирующей добавки. При этом удельная электропроводность $\sigma = 1500 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, коэффициент термоэдс $\alpha = 175 \text{ мкВ/град.}$ Результаты измерений термоэлектрических свойств вдоль длины слитка показывают хорошую равномерность, причем перемешивание сплава в процессе плавки не требуется.

Четвертая глава называется **“Некоторые вопросы практического использования термоэлектрических сплавов Bi₂Te₃- Bi₂Se₃ и Bi₂Te₃-Sb₂Te₃”**. В ней приведены результаты расчета температурной неустойчивости охлаждения и его пространственно-температурной зависимости, а также исследования влияния жоулема тепла в области контактов термоэлементов на нестационарные процессы охлаждения, экстремальные режимы работы полупроводниковых термоэлементов и перспективы их использования в качестве термогенераторов.

Преимущества термоэлектрического метода охлаждения (малые габариты и веса термоэлементов, отсутствие движущихся частей, сравнительно небольшое время выхода в режим и т.д.) позволяет в ряде случаев отдать предпочтение термоэлектрическим охлаждающим устройствам по сравнению с холодильными устройствами компрессорного и абсорционного типа. Достижение более глубокого охлаждения при помощи охладителей, использующих эффект Пельтье стало возможным, по крайней мере, двумя путями: первый - каскадные термоэлектрические охладители; второй - метод нестационарного термоэлектрического охлаждения (НТЭО), т.е. использование одного из экстремальных режимов термоэлектрического охлаждения (ТЭО). Эффект НТЭО основан на различной локализации теплоты Пельтье и Джоуля в теле термоэлемента, в результате чего амплитуда перепада температур возрастает, но на короткое время.

Нетрудно убедиться в том, что вследствие флюктуации теплого сигнала или изменение температуры (например, изменение температуры рабочего спая) приводит к изменению величин, описывающих термоэлектрических свойств полупроводника. По этой причине проводились расчет пространственной зависимости температуры и температурной неустойчивости термоэлементов. В отличие от других работ, наряду с эффектами Пельтье, Джоуля и Зеебека мы учитываем и термоэлектрического явления Томсона.

Тогда придется решать в общем виде теплового уравнения гидродинамического типа,

$$\frac{\partial T}{\partial x^2} + \frac{\partial \ln S}{\partial x} \cdot \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{j}{\chi^\sigma} = \frac{1}{a} \frac{\partial T}{\partial t}, \quad (7)$$

описывающего временно –пространственной зависимости температуры, где $\chi = \chi_0 T^m$ – удельная теплопроводность, $\sigma = \sigma_0 T^i$ – удельная электропроводность полупроводника, m и i числа (степень), значения которых зависят от механизма рассеяния носителей тока, $j = I/S$ - плотность тока, $S(x) = S(1 + \beta x)S_0$, S_0 - площадь поперечного сечения «холодного» контакта (с $x=0$ и температурой $T_{хол}$), а β - параметр, характеризующий пространственную зависимость площади поперечного сечения термоэлемента; ось x выбрана в направлении увеличения перепада температуры, $T_{гор}$ - температура «горячего» контакта, $T(x = 0) = T_{хол}$, $T(x = l) = T_{гор}$, l - расстояние между контактами с температурой $T_{хол}$ и $T_{гор}$. Сразу же отметим, что уравнение в виде (7) решается только лишь с помощью ЭВМ.

Анализом решения уравнения (7) в частном случае показано, что зависимость $\Delta T(x)$ в определенных областях значений может оказаться «отрицательной», т.е. перепад температуры до определенного значения $x=x_0$ принимает отрицательные значения, а при $x>x_0$ имеет положительные значения, так имеет место «положительная» неустойчивость.

Основным вопросом теории НТЭО является вопрос о максимально достигаемом эффекте охлаждения. Однако не менее важен и вопрос достижения ускоренного выхода в стационарное состояние охлаждающего термоэлемента, так как для режима оптимального тока I_0 это время лимитируется длиной термоэлемента.

В реальном термоэлементе в спае присутствует переходное сопротивление r_k , обусловленное слоем припоя конечной толщины, металлической соединительной пластиной и наличием двух границ металл – полупроводник. Проводилась оценка влияния этого переходного сопротивления, считая, что на холодном спае (координата $x=0$), помимо поглощения тепла Пельтье, происходит выделение тепла Джоуля, прямо пропорциональное r_k . В силу симметрии рассматривалась одна ветвь, будем считать, что к одной ветви относится сопротивление $0,5 r_k$.

При протекании по термоэлементу тока плотностью j на холодном спае выделяется удельная мощность

$$w_\rho = \frac{1}{2} r_k j^2, \quad (8)$$

где $r_k = \rho_k l_k$ - сопротивление коммутационного слоя на единицу площади (ρ_k - удельное сопротивление коммутационного слоя, l_k - толщина сопротивления коммутационного слоя).

Для учета выделения тепла Джоуля в коммутационном слое толщиной l_k анализировано решение нестационарного уравнения теплопроводности

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{J^2 \rho}{k} = \frac{1}{a} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (9)$$

с граничными условиями $T(x, 0) = T_0 = const$, $\frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x \rightarrow \infty} = 0$, $(k \frac{\partial T}{\partial x} - \propto j T) \Big|_{x=0} = 0$.

Величину переходного сопротивления r_k не всегда легко определить прямым измерением, так как обычно r_k имеет значения в интервале от долей процента до нескольких процентов полного сопротивления термоэлемента. Поэтому величину r_k целесообразнее определить косвенно из серии измерений максимального значения перепада температуры $\theta_p^0 = \Delta T/T_0$ при разных токах.

На рис.13 приведены экспериментальные результаты полученные на термоэлементах большой длины ($l=102$ мм), описывающие изменения температуры холодного спая $T(0,t)$ в зависимости от максимального перепада температур от величины кратности импульсов тока, при пиковом режиме без охлаждающего экрана.

С ростом импульса тока на термоэлементе большой длины ($l=102$ мм) уменьшается величина охлаждения.

Характерные значения имеются в области кратности тока от $K=3$ (K - отношение тока импульса к оптимальному току) до $K \neq 7$. Результаты экспериментов показали, что амплитуда охлаждения фактически не меняется. Различие от теоретических расчетных значений в случае нестационарного термоэлектрического охлаждения (НТЭО), по-видимому связано с влиянием излучения на боковые поверхности полупроводникового термоэлемента большой длины. Пиковое охлаждение наблюдается при кратностях тока $K \geq 2$. Из-за наличия контактного сопротивления r_k в импульсном режиме амплитуда охлаждения ΔT уменьшается с увеличением кратности тока.

Для исследования были изготовлены термоэлементы с ветвями $l=102$ мм полуцилиндрической формы. В качестве материала ветвей использовались зонно-плавленные кристаллы $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ (р-тип) и $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ (н-тип).

Средние значения физических параметров термоэлементов при комнатной температуре составляли: коэффициент термоэдс. $\alpha=210 \cdot 10^{-6}$ В/К, удельная электропроводность $\chi = 1,45 \cdot 10^{-2}$ Вт/Ом · К. При этом термоэлектрическая добротность $Z = \frac{\alpha^2 \sigma}{\chi}$ составляла $Z = 2,9 \cdot 10^{-3} K^{-1}$.

Для сравнения эффективности основного образца ($l=102$ мм) с эталонным ($l=15$ мм) использовали комбинированный режим (оптимальный ток + прямоугольный токовой импульс). На рис.14 результаты измерений эталонного (кривая 3) и основного образцов (кривая 4). Видно что у основного

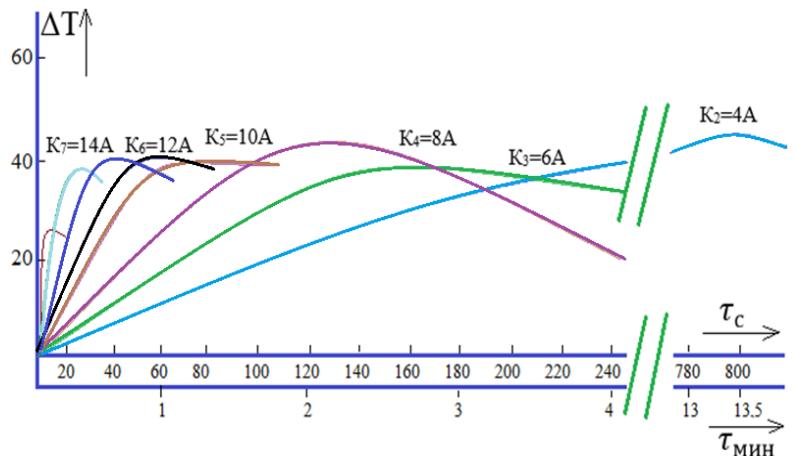


Рис.13. Кинетика изменения температуры охлаждения в режиме прямоугольного токового импульса.

ТЭ ΔT_{max} существенно выше, чем у эталонного. При этом у основного ТЭ оптимальная кратность ($K \approx 10$) значительно выше, чем у эталонного ТЭ ($K \approx 3$), так как с увеличением длины l уменьшается отрицательное влияние r_k .

Полученные результаты показывают перспективность использования

комбинированного режима НТЭО в условиях применения термоэлементов с увеличенной длиной ветвей. В этом случае при одинаковых значениях термоэлектрической эффективности Z , достигается большой эффект охлаждения (увеличивается общий достигаемый перепад температур).

Термоэлектрические преобразователи способны производить «Экологическую чистую» энергию без выбросов вредных веществ в окружающую среду. Такие устройства успешно может использоваться в системах кондиционирования, утилизации, холодильной технике, в медицине, оптоэлектронике и т.д., где возникает нужда в автономных источниках питания.

В настоящее время известен ряд способов изготовления термоэлектрических генераторов (ТЭГ). Одним из них является использование термобатарей в качестве холодильников и термоэлектрических генераторов (ТЭГ) постоянного тока. Как известно основой функционирования любого термогенератора является наличие разности температур на спаях его термобатареи.

Поэтому путь, экстремально низких температур холодного спая является весьма заманчивым. Процесс изготовления термогенераторов или преобразователей тепловой энергии в электрическую производился поэтапно. Весь процесс можно разделить на три этапа: первый этап включает в себя технологию изготовления термобатарей (ТБ) (резка вещества, травление, изготовление коммутационных пластин для холодных и горячих спаев ТЭ и ТБ), следующий этап-сборка термоэлементов в единую термобатарею (облучивание с тыльной

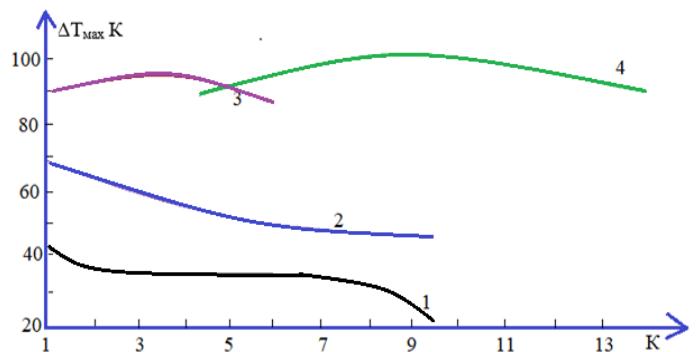


Рис.14. Зависимость максимального перепада температур ΔT_{max} от величины кратности тока K .

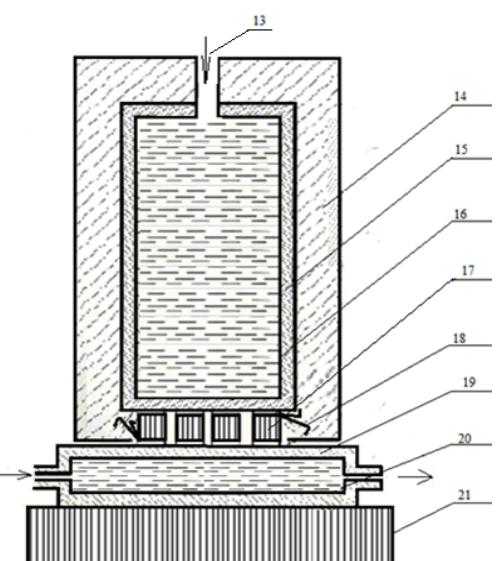


Рис.15. Лабораторная модель жидкого азотного термогенератора.

стороны и их группировка), на последнем этапе термобатарея через керамическую пластину соединяется с термобатареей.

Лабораторная модель устройства жидкого азотного термогенератора выполнено следующим образом (Рис.15), отверстие для выхода паров жидкого азота (13), рубашка из пенопласта ПН-4 (14), медный цилиндр (резервуар) для жидкого азота (15), жидкий азот (16), термобатарея на основе тройных сплавов *Bi-Te-Sb* (17), измерительные термопары (18), медный бочонок для проточной воды (19), проточная вода (20), рабочий стол (21).

Устройства жидкого азотного термоэлектрического генератора (ЖАТГ) можно использовать, как вспомогательных источников тока в системах, где имеется сжиженный газ (азот, кислород). В этом случае, испаряющийся газ и вырабатывающийся электроэнергию можно использовать по основному назначению.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам разработки технологии получения и исследования электрофизических свойств термоэлектрических сплавов на основе *Bi-Sb-Se-Te* и легирующих добавок можно сформулировать следующие выводы:

1. Определены физико-химические условия получения сплавов на основе $\text{Bi}_2\text{B}^{\text{VI}}_3$ и $\text{Sb}_2\text{B}^{\text{VI}}_3$ с оптимальными электрофизическими и термоэлектрическими свойствами путем легирования их примесями *Te*, *Se*, *Pb*, *Ni*, NH_4J из различных партий исходного сырья;
2. Собраны приспособления для измерения удельной электропроводности σ ($\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$), коэффициента термоэдс α (мкВ/К) и удельной теплопроводности χ ($\text{Дж/м}\cdot\text{с}\cdot\text{К}$), при помощи которых оценивалась термоэлектрическая добротность полученного материала.
3. Собрана установка для измерения давления насыщенного пара, состоящая из прибора для определения давления пара вакуумной системы и электрической части с системой автоматического регулирования температуры, с помощью которой достигалось минимальное испарение твердого раствора Bi_2Te_3 и Bi_2Se_3 , легированного NH_4J .
4. Впервые проведены экспериментальные исследования влияния давления насыщенного пара сплава $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3$ с легирующей добавкой NH_4J с 0,04 масс.% на их термоэлектрические и гальваномагнитные свойства; при этом в интервале 20 - 300°C средне интегральное значение добротности материала составляет $1,50 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$, что выше по сравнению с литературными данными $1,42 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$, где легирование осуществлялось с помощью CuBr и ZnCl_2 .
5. Исследованием влияния концентрации легирующей добавки свинца на термоэлектрические свойства основы показано, что с увеличением

концентрации Pb удельная электропроводность растет, коэффициент термоэдс падает, причем оптимальные термоэлектрические свойства материала для термогенераторов получаются при введении в шихту легирующей добавки свинца в количестве 0,05 мол.%, когда свойства материала при комнатной температуре соответствует значениям $\sigma = 1500 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, $\alpha = 175 \text{ мкВ/град}$.

6. Результаты эксперимента и теоретического анализа показали, что в области температур 80÷150 К в электропроводности $p - Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3$ с легирующей добавкой NH_4J с 0,04 мол.% участвует преимущественно подзона легких дырок с большей подвижностью носителей, а при $T > 200$ К основной вклад вносят «тяжелые» дырки, причем механизмом рассеяния носителей заряда, как «легких», так и «тяжелых» дырок является преимущественно на акустических колебаниях решетки, что согласуется с данными по измерению сопротивления в постоянном магнитном поле с напряженностью $H \approx 3600 \cdot 10^{-4}$ Тл.
7. Теоретическим расчетом показано перспективность использования комбинированного режима НТЭО в случае применения термоэлементов с увеличенной длиной ветвей, когда при одинаковых значениях термоэлектрической эффективности Z достигается больший эффект охлаждения, т.е. увеличивается общий достигаемый перепад температур.
8. Впервые экспериментально была показана возможность преобразования низкотемпературного потенциала окружающей среды в электроэнергию с помощью разработанной лабораторной моделью жидкого-азотного термогенератора с высоким КПД (7,6%), что делает ее вполне конкурентно способным по отношению к классическим и изотопным термогенераторам.

**SCIENTIFIC COUNCILPhD.03/27.02.2020.FM.106.01 ON AWARD OF
PHYLOSOFY DOCTOR DEGREE AT THE FERGHANA POLYTECHNIC
INSTITUTE OF UZBEKISTAN**

FERGHANA STATE UNIVERSITY

GAYNAZAROVA KIZLARHON ISROILOVNA

**Development of technology for the production and study of electrophysical
properties of thermoelectric alloys based on Bi-Sb-Se-Te**

01.04.07 – Condensed matter physics

**DISSERTATION ABSTRACT
of the Doctor of Philosophy (PhD) on Physical and Mathematical Sciences**

Ferghana – 2022

The theme of dissertation of the doctor of philosophy (PhD) on physical and mathematical sciences was registered by the Supreme Attestation Commission of the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan under No. B2021.3.PhD/FM638

The doctoral (PhD) dissertation was carried out at the Ferghana state university.

The abstract of the dissertation was posted in three (Uzbek, Russian, English (resume)) languages on the website of Scientific Council at www.ferpi.uz and on the website of «Ziyonet» informational and educational portal at www.ziyonet.uz.

Scientific supervisor:

Onarkulov Karimberdi Egamberdiyevich

Doctor of Physical and Mathematical Sciences, professor

Official opponents:

Karimov Ibrohim Nabiyevich

Doctor of Physical and Mathematical Sciences, professor

Leading organization:

Sultonov Nomanjon Akramovich

Doctor of Physical and Mathematical Sciences, professor

Samarkand State university

The defense of the dissertation will take place at the meeting of the Scientific Council for the award of the scientific degree of Doctor of Philosophy PhD.03/27.02.2020.FM.106.01 of the Ferghana Polytechnic Institute in 2021 at " " hours _____. Address: 150107, Uzbekistan, Ferghana, 86 Ferghana Str., Tel: (+99873) 241-13-03, (99873) 241-12-06; e-mail: uzferfizika@mail.ru.

The doctoral (PhD) dissertation can be looked through in the scientific and methodological department of the Information-Resource Centre of the Ferghana Polytechnic Institute (registered under No. _____) Address: 150107, Uzbekistan, Ferghana, 86 Ferghana str. Tel: (+99873) 241-13-03.

The abstract of the dissertation was distributed on «____» _____ 2022
(Registry record No. _____ dated «____» _____ 2022)

N.Kh. Yuldashev

Chairman of Scientific council award on of scientific degree, Doctor of physical and mathematical sciences, professor.

B.Z. Polvonov

Scientific secretary of scientific council on award of scientific degree, doctor of philosophy (PhD) of physical and mathematical sciences, docent.

S.F. Ergashev

Vice Chairman of Scientific seminar under scientific council on award of scientific degree, Doctor of technical sciences, professor.

INTRODUCTION (annotation of PhD dissertation)

The aim of the research work is to improve the technology for obtaining Bi-Se-Sb-Te solid solution ingots by doping with various impurities and to study their physical properties for the manufacture of semiconductor thermogenerators.

The objects of research work semiconductor materials based on $\text{Bi}_2\text{B}^{\text{VI}}_3$ and $\text{Sb}_2\text{B}^{\text{VI}}_3$ (B^{VI} - Se, Te) and alloying additives Te, Ni, NH_4J were selected.

The tasks of the research. Development of a technique for growing chemically homogeneous ingots with the required thermoelectric parameters based on Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3 in open crucibles of various configurations and studying the physical and chemical foundations of the growth process of ingots during melting;

Obtaining Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3 and Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 alloys under inert gas pressure in a quartz crucible with a gate and studying the features of their thermoelectric and galvanomagnetic properties;

Influence of temperature instability in the area of contacts on non-stationary processes of cooling of thermoelements and prospects for their use as thermogenerators.

The subjects of research is the physical and chemical processes of growing thermoelectric semiconductor alloys and their electrical properties, as well as the development of a liquid nitrogen thermogenerator based on Bi_2Se_3 and Sb_2Te_3 alloys.

Research methods. In the research processes, the method of growing semiconductor ingots based on $\text{Bi}_2\text{B}^{\text{VI}}_3$ and $\text{Sb}_2\text{B}^{\text{VI}}_3$ (B^{VI} -Se, Te) under saturated vapor pressure, structural studies of X-ray diffraction methods, a complex for measuring thermoelectric parameters and a four-probe method for measuring resistivity were used.

Scientific novelty.

physical and chemical parameters of the technology for obtaining thermoelectric alloys based on Bi-Sb-Se-Te solution and alloying components Pb , Ni , NH_4J with optimal electrophysical properties from various batches of raw materials were established;

for the first time when introducing into alloys Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3 dopant NH_4J in the amount of 0.04 mol. %, it was determined that as a result of regulation of saturated steam pressure, the average integral value of the originality of the material (Z) will increase by $0,08 \cdot 10^{-3}$ deg^{-1} ;

Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3 alloy for thermogenerators are obtained by adding lead dopant to the charge in the amount of 0,05 wt. %, when the material at room temperature is characterized by the values $\sigma=1500$ $\text{Ohm}^{-1} \cdot \text{sm}^{-1}$, $\alpha=175$ $\mu\text{V}/\text{deg}$ of the main parameters.

it has been determined that in thermoelements with long legs, due to a decrease in the influence of contact resistance, the value of peak non-stationary cooling (ΔT_{max}) is higher (80-100 K), also the pulsed current increases up to three times relative to the optimal one;

for the first time experimentally demonstrated the possibility of converting low-temperature potential of the environment into electrical energy by a liquid-nitrogen thermoelectric generator with an efficiency of 7,6%.

Practical results of the study:

optimal regimes and physico-chemical processes are established growing thermoelectric alloys based on materials Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3 and $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3$.

the experimental results obtained in the work can be used to increase the efficiency of production of thermoelectric materials based on solid solutions of bismuth and antimony chalcogenides.

The reliability of the results obtained is confirmed by the use of generally accepted experimental and theoretical methods of semiconductor physics, certified equipment, reproducibility of results in a wide range of external conditions, good qualitative and quantitative agreement between the results obtained and the data of other authors.

Scientific and practical significance of the results:

The scientific significance of the research results is explained by the possibility of studying the electrophysical and thermoelectric properties of semiconductor hard alloys based on Bi-Sb-Se-Te by establishing their physico-chemical properties, as well as the possibility of purposeful control of the operating parameters of thermoelements.

The practical significance of the research results is explained by the use of the results obtained by introducing alloying components Pb, Ni, NH_4J into hard alloys based on Bi-Sb-Se-Te to obtain high-efficiency thermoelements and create low-cost TEG.

Approbation of the results of the research. The main results of the dissertation work were reported and discussed at 6 international and republican scientific and practical conferences.

The publication of the results of the research. On the topic of the dissertation, 11 scientific works have been published, of which 5 articles in journals recommended by the Higher Attestation Commission of the Republic of Uzbekistan for the publication of the main scientific results of dissertations.

The structure and volume of the dissertation. The thesis consists of an introduction, 4 chapters, a conclusion, a bibliography of 100 titles, 39 figures, 1 tables. The volume of the thesis is 123 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ
СПИСОК О ПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLISHED WORKS
I бўлим (I часть; part I)

1. Onarkulov K.E., Usmanov Ya., Gaynazarova K.I., Azimov T.M. Semiconductor sensor for detecting volume changes at low temperatures. // European Journal of Molecular & Clinical Medicine. – 2020. No. 7. – Pp. 2353 - 2358. [№6. Scopus, IF = 0,897].
2. Nabiiev M.B., Gaynazarova K.I. Correction parameter of Photothermoelectrical characteristic of the base p-n branches in converters of the solar energy before 500 temperatures Kelivina. // European Sciences Review. – Vienna, 2016. No. 9 - 10. – Pp. 246- 248. [SJIF. IF 2016:8,047].
3. Гайназарова К.И., Онаркулов К.Э., Тащланова Д.М. Особенности получения термоэлектрических сплавов из Bi_2Te_3 и Bi_2Se_3 . // Наука и мир Международный научный журнал. Волгоград, 2021. Том 2. No. 10 (98), С. 30 - 33. [Импакт-фактор журнала = 0.325].
4. Nabiiev M.B., Gaynazarova K.I. Radiation and Study Parameters of Photothermoelectrical Characteristic of the Base p-n Branches in Converters of the Solar Energy Before 500 Temperatures Kelivina. // International Journal of Advanced Research in Science, Engineering and Technology. 2016. – Vol. 3, Iss. 10. – Pp. 2739 - 2742. [№6. IF = 0.646. 05.00 00,].
5. Набиев М.Б., Усмонов Я., Гайназарова К.И., Абдуллаева М., Бойназаров Б.Б. Влияние контактного сопротивления r_k в спае термоэлемента на теплоту джоуля при нестационарных процессах охлаждения. // Научно-Технический журнал ФерПИ. – Фергана, 2016. – Том.20. No. 4, С. 73-78 (05.00.00, №20).

II бўлим (II часть; II part)

1. Набиев М.Б., Усмонов Я., Гайназарова К.И. Исследование режимы работы полупроводниковых термоэлементом с использованием импульсов тока специальной формы +комбинированном режиме при нестационарном термоэлектрическом охлаждении (НТЭО). // Вестник. – ФерГУ, 2017. №6. – С.8-13.
2. Набиев М.Б., Усмонов Я., Гайназарова К.И., Тожиматов К., Холмирзаев Ж. Нестационарное термоэлектрические охлаждение (НТЭО) с учетом выделения тепла джоуля в коммутационном слое. // Антalia, 2016. Том.3. №1792. – С.302 - 307.
3. Набиев М.Б., Гайназарова К.И. Расчет пространственной зависимости температуры и температурной неустойчивости термоэлементов. // Тенденции и перспективы развития науки и образования в условиях глобализации: Тезисы докладов X Международной научно- практической интернет-конференции. –Переяслав-Хмельницкий, 2016. Вып.5(13). – №4 – С. 128 - 130.
4. Набиев М.Б., Ахмедов Т., Усмонов Я., Якубова Ш., Гайназарова К.И.,

- Абдуллаева М. Разработка режима нестационарного термоэлектрического охлаждения (НТЭО) при использовании импульсов тока специальной форме. // Тенденции и перспективы развития науки и образования в условиях глобализации: Тезисы докладов X Международной научно-практической интернет-конференции. –Переяслав-Хмельницкий, 2016. Вып.10. –С. 371 - 375.
5. Гайназарова К.И., Исаков М. Инновационные методы исследования нестационарного термоэлектрического охлаждения на искусственно-пористых термоэлементах. // Тенденции и перспективы развития науки и образования в условиях глобализации: Тезисы докладов X Международной научно- практической интернет-конференции. –Переяслав-Хмельницкий, 2016. Вып.8(16). №1. –С. 54 - 58.
6. М.Б. Набиев, Я.Усмонов, К.Гайназарова, Т.Ахмедов. Исследование получения термоэлектрических свойств и величин потерь при получении сплава материалов (Bi₂ Te₃ – Bi₂ Se₃) под давлением в инертной среде. Ферганский политехнический институт. // Материалы Международной конференции «Оптические и фотоэлектрические явления в полупроводниковых микро- и наноструктурах». 2-том. Фергана, 2018, Стр.96-100.

Илмий раҳбар

К.Э. Онарқұлов

Талабгор

К.И. Гайназарова

Авторефератнинг ўзбек, рус ва инглиз тилларидаги нусхалари Фарғона
политехника институти муассислигидаги “**Sceintific technical journal**”
журнали таҳририятида таҳрирдан ўтказилди.
(“___” ____ 2022 й.)

Босишига руҳсат этилди: 2022 й. Нашриёт босма табоби-3,5.
Шартли босма табоби-1,75. Бичими 84x108 1/16. Адади 100.
“Poligraf Super Servis” МЧЖ
150114. Фарғона вилояти, Фарғона шаҳар, Авиасозлар кўчаси 2-уй.

