

УДК 05.14.06

**Влияние халькогенов на тройной сплав р-типа  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$  и их легирование свинцом.**

М.Б.Набиев\*, Я.Усмонов\*, Т.Ахмедов\*, Ф.Қ.Қурбонова\*\*, И.Усмонов.\*\*

\* Ферганский Государственный Университет e-mail: [fardu\\_info@mail.ru](mailto:fardu_info@mail.ru),

\*\* Ферганский Политехнический Институт

(Работа выполнена по проекту гос. Грантом ИТД-12-56)

**Аннотация.**

В статье рассмотрены влияние халькогенов и легирующей добавки свинца на низкотемпературных  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$  термоэлектрических материалов р-типа.

Ключевая слова:

полупроводник, сплав, висмут, сера, свинец, термоэлектричество  
Селен, Теллур, Сибуим, Кварц, тигель, эффективность, инертный газ,  
термоэлемент, термообработка, материалы.

**Р-тип  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$  термоэлектрик материалга халькогенидлар ва легирловчи кўрғошиннинг таъсири.**

М.Б.Набиев\*, Я.Усмонов\*, Т.Ахмедов\*, Ф.Қ.Қурбонова\*\*, И.Усмонов.\*\*

\* Фаргона Давлат Университети e-mail: [fardu\\_info@mail.ru](mailto:fardu_info@mail.ru),

\*\* Фаргона Политехника Институти

(Давлат илмий техник дастури грант ИТД-12-56 доирасида бажарилган)

**Аннотация.**

Мақолада паст температурадаги  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$  р-тип термоэлектрик материалга халькогенидларининг ва легирлашга яроқли асосга кўрғошиннинг таъсири ўрганилган.

Таянч сўзлар: ярим ўтказгич, термоэлектр, котишма, висмут, олтингургут, кўрғошин,  
Селен, Теллур, Сурьма, Кварц, тигел, инерт. газ, самарадорлик, яккашоҳ,  
термикишлов бериш, хомашё

**Influence of chalcogens on a threefold alloy of p-type  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$  and their alloying of lead**

M.B.Nabiev\*, Ya.Usmonov\*, T.Ahmedov\*, F.K.Kurbonova\*\*, I.Usmonov\*\*

\* Fergana state University. \*\* Fergana Politechnical Institute.

(The work is fulfilled according to the project of state grant ITD-12-56)

**The Summary**

The article examines the impact of the chalcogens and dopant lead to low-temperature  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$  thermoelectric materials of p-type .

Key words: semiconductor, thermoelectrical, Vismut, Sera, Plimum.Selen, Tellur, Sibium, Kvars , Tigel, thermoelements, effect, thermoprocessing, materials.

Термоэлектрические свойства нелегированных сплавов зависят от чистоты исходных компонентов. Поэтому на практике не всегда удается воспроизвести необходимые свойства, так как при переходе от одной партии сырья к другой, свойства полученных из них сплавов также меняются. В качестве сырья для сплавления основы был выбран состав твердого раствора 74 мол.%  $Sb_2Te_3$  + 26 мол.%  $Bi_2Te_3$ . Обычно свойства сплавов, полученных под давлением инертного газа, соответствует следующий разброс параметров:  $\sigma=(800-1000) \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ ,  $\alpha=(210-200) \text{ мкВ/К}$ . В нашем случае нелегированная основа имела  $\sigma\approx 1000 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ ,  $\alpha\approx 200 \text{ мкВ/К}$ . Именно эти значения  $\sigma$  и  $\alpha$  служили критерием отбора материала основы. При этом максимальное значение  $ZT$  имело место в районе  $T\approx 320-340\text{К}$ .

Сверхстехиометрический избыток  $Te$ , имея донорное действие, повышает  $\alpha$  и понижает  $\sigma$ . Введение в шихту избытков висмута и сурьмы из-за акцепторного действия увеличивает электропроводность и уменьшает коэффициент термоэдс.

Эффективные термоэлементы из легированного  $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$  можно получать, только обогащая состав основы халькогеном. С целью оптимизации параметров основы исследовано влияние добавок теллура и селена в сплавляемую шихту на его свойства.

$Te, Se$  и  $S$  оказывают на термоэлектрические свойства основы приблизительно одинаковое действие. Несмотря на то, что одинаковых результатов можно достичь введением в шихту меньшего количества серы и селена, нежели теллура, предпочтение отдается последнему. Эффективность воздействия халькогена уменьшается в пределах группы сверху вниз в таблице Менделеева. Дело в том, что при легировании основы свинцом, технологические потери в образцах с избытком серы и селена выше. Это объясняется тем, что при легировании свинцом в основе, полученной с избытком селена, последний, соединяясь со свинцом, образует селенид свинца, упругость пара которого больше, чем упругость пара  $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$ . Свинец в основе, полученной с избытком теллура, образует теллурид свинца, упругость пара которого намного ниже, чем упругость пара  $Bi_xSb_{2-x}Te_3$ . При этом потери уменьшаются, поэтому целесообразнее легировать основу, полученную с избытком теллура. Эксперимент показал, что основа  $p$ - $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$  в зависимости от температуры сплавления и диаметра тигля должна содержать от 0,25 до 1,0 вес.% избытка теллура.

Свинец в качестве легирующей добавки выбран по следующей причине. Другие примеси ( $Zn, Sb, Co$ ), несмотря на то, что в соединениях  $A_2^V B_3^{VI}$  так же проявляют себя в качестве акцепторов и дают увеличение концентрации носителей (дырок), приводят к падению их подвижности значительно ощутимей, чем добавки  $Pb$  [2]. Слабую зависимость подвижности дырок от количества легирующего свинца можно объяснить

близостью атомных радиусов  $Pb$ ,  $Bi$  и  $Te$ , что важно, когда основным механизмом рассеяния является рассеяние на акустических фоновых [2].

а) Для определения оптимальной концентрации легирующей добавки в шихту вводили свинец в количестве от 0,05 до 0,25 вес.%. Рис. 1

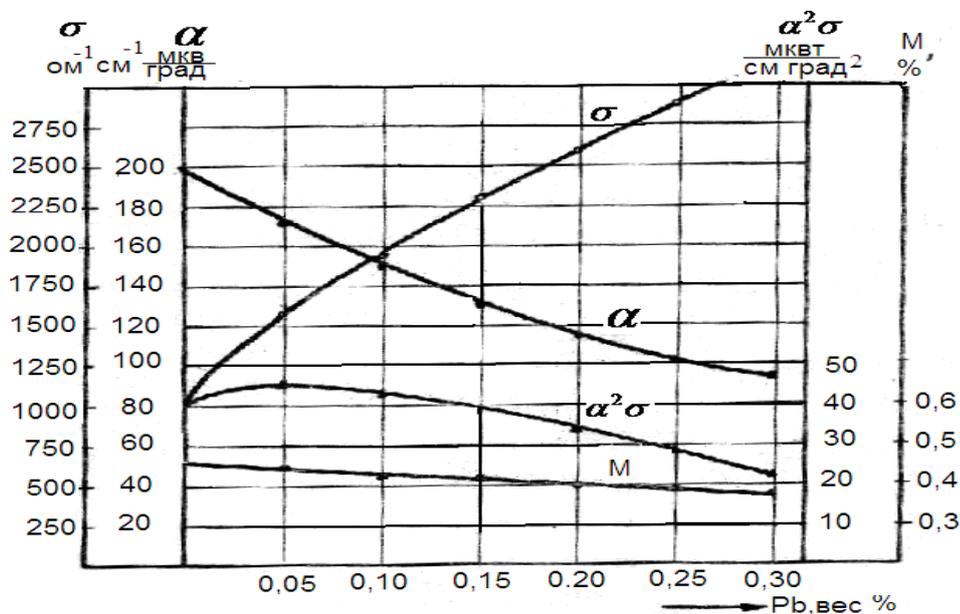


Рис-1. Исследование влияния концентрации легирующей добавки на изменение термоэлектрических свойств материала  $Bi_2Te_3-Sb_2Te_3Pb$  и количество потерь (без затвора)

С увеличением количества легирующей добавки электропроводность и коэффициент термоэдс меняются практически линейно. Линейно изменяется и концентрация дырок. Самой высокой термоэлектрической мощностью обладает сплав с добавкой  $Pb$  0,05 вес.%. При этом  $\sigma \approx 1500 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ,  $\alpha \approx 175 \text{ мкВ/К}$ ,  $p \approx 1,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ .

В связи с тем, что основным критерием для выбора основы в качестве полуэлементов в термопреобразователях является сдвиг рабочих температур вещества в сторону более высоких температур, нами исследованы температурные зависимости термоэлектрических параметров основы с различным содержанием свинца. Анализируя эти зависимости можно заключить, что наиболее оптимальными для получения основы являются добавки свинца в количествах от 0,05 до 0,20 вес.%.

Если при анализе данных от коэффициента термоэлектрической мощности  $\alpha^2\sigma$  перейти к коэффициенту добротности  $\alpha^2\sigma / \chi$ , можно убедиться, что последний параметр в интервале 300-500К остается практически неизменным. С учетом этого для синтеза полуэлементов  $p$ -типа была отобрана основа, легированная 0,05 вес.% свинца.

Для получения рабочего вещества, основа, сплавленная по технологии описанной выше, измельчалась до мелкой фракции, как описано в [1]. Помол после перемешивания последовательно подвергался холодному и горячему

прессованию и термоотжигу. Температура горячего прессования варьировалась от 300 до 400°C. Прессование продолжалось в течении 5 мин.

Разработанный материал *p*-типа, а также полуэлементы *n*-типа, технология получения которых дана в [2-3], могут составить эффективную пару при создании термопреобразователей для рабочего диапазона температур 300-500К.

**б) Температурные зависимости термоэлектрических свойств  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ - $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  легированного свинцом.**

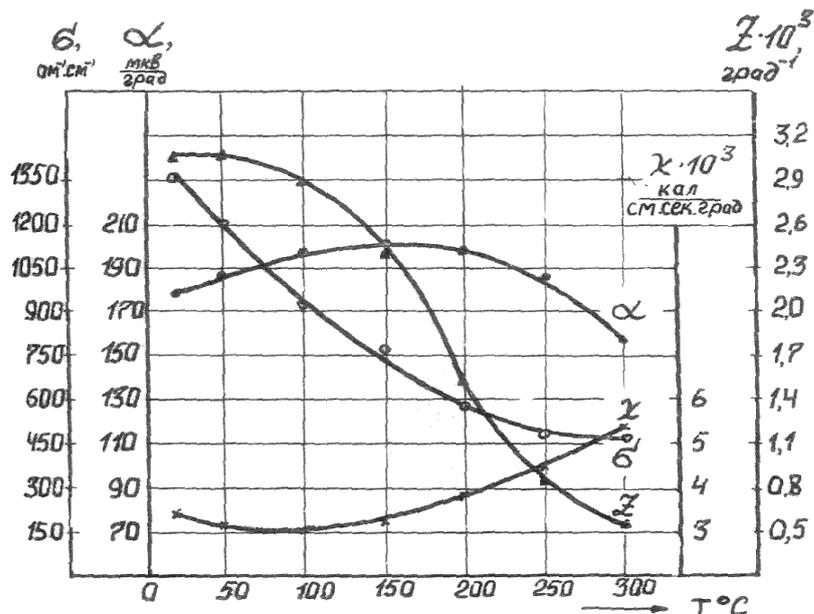


Рис.2. Изменение термоэлектрических свойств  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ - $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  легированного свинцом в зависимости от температуры.

Для исследования температурной зависимости термоэлектрических свойств легированного материала в основу ( $\sigma = 1000 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ,  $\alpha = 200 \text{ мкВ/град.}$ ) вводилось 0,05% вес свинца.

Из полученного слитка были изготовлены полуэлементы, в которых исследовалось изменение термоэлектрических свойств в интервале температур от 20°C до 300°C  $2,05 \cdot 10^{-3} \text{ град}^{-1}$ . рис. 2

**в) Исследование равномерность распределения термоэлектрических свойств вдоль длины слитка.**

При легировании  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ - $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  свинцом перемешивание не производилось. Поэтому следовало изучить изменение термоэлектрических свойств вдоль длины слитка.

Для определения равномерность было сплавлено 500 г сплава  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -26% мол и  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ - 74% мол, что соответствует следующему составу шихты: висмут- 80,8940 г, теллур- 284,9660 г, сурьма- 134,1400 г и свинец- 0,2500 г. Легирующая добавка- свинец помещалась между двумя слоями теллура. Шихта сплавлялась при температуре 750°C в течение 30 минут.

Полученный слиток представлял собой цилиндрический стержень длиной 9 см и диаметров 3,2 см. Потерь материала во время плавки за счет испарения составляли 0,04% вес. Слиток был разрезан на 10 равных частей, и из каждой такой части были изготовлены полуэлементы. Результаты

измерений термоэлектрических свойств вдоль длины слитка показывают хорошую равномерность, и перемешивание сплава в процессе плавки не требуется (рис.3).

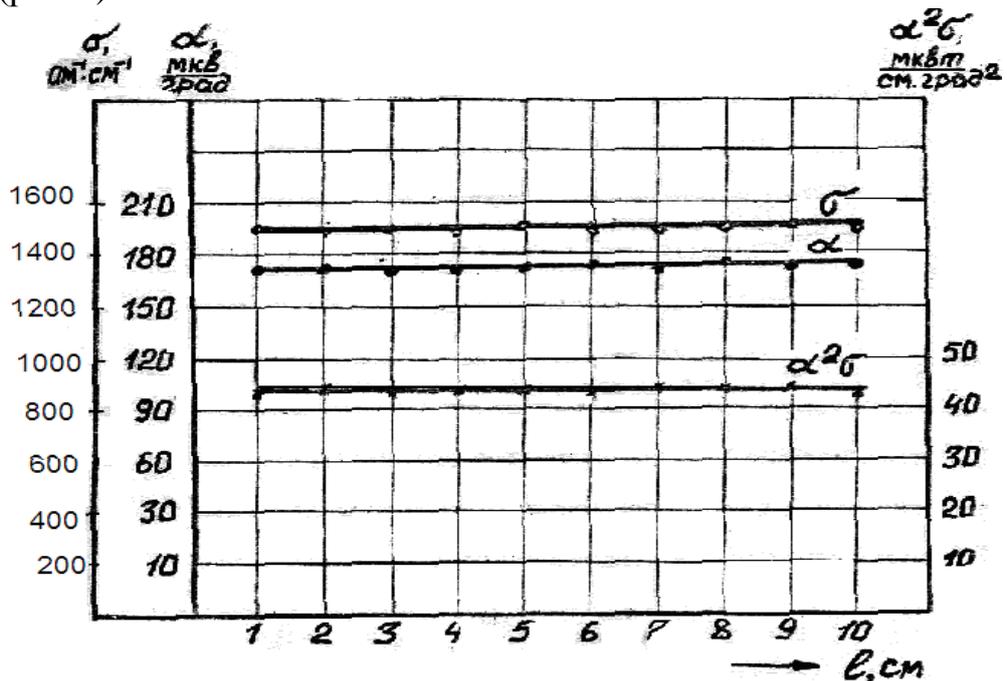


Рис. 3. Исследование однородности термоэлектрических свойств слитка  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3, \text{Pb}$  по его длине.

Исследовано влияние концентрации легирующей добавки- свинца на термоэлектрические свойства основы. С увеличением концентрации легирующей добавки удельная электропроводность растет, коэффициент термоэдс падает. Оптимальные термоэлектрические свойства материала для термогенераторов получаются при ведении в шихту легирующей добавки свинца в количестве 0,05% вес. При этом свойства материала при комнатной температуре соответствует  $\sigma = 1500 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ,  $\alpha = 175 \text{ мкВ/град}$ . Среднее интегральная добротность материала дырочной проводимости в интервале температур от  $20^\circ\text{C}$  до  $300^\circ\text{C}$  соответствует  $2,05 \cdot 10^{-3} \text{ град}^{-1}$ . Однородность термоэлектрических свойств слитков р-типа по длине вполне удовлетворяет практическим требованиям.

Воспроизводимость термоэлектрических свойств материалов р-типа на-ходится в пределах ошибки измерений и средне отклонение не превышает 3%.

(Работа выполнена по проекту гос. Грантом ИТД-12-56)

### Литературы

- [1] Абдуллаев Э.Т., Атакулов Ш.Б., Набиев М.Б и др. //Гелиотехника, 2008. № 1, с.76-82.
- [2] Гольцман Б.М., Кудинов В.А., Смирнов И.А. «Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ » М.: Наука, 1972. 320 с.
- [3] М.Набиев, Я.Усмонов и др. «Разработка р- ветвей термоэлектрообразователей на основе поликристаллов твёрдых растворов теллурида висмута»

УДК 05.04.06.

**Конструктивные особенности и выбор припоев для коммутации охлаждающих термоэлементов.**

Набиев.М.Б, Усмонов.Я, Курбонова.Ф\*, Усмонов.И\*, Ибрагимова.Ш.Х\*

Ферганский Государственный Университет e-mail: [fardu\\_info@mail.ru](mailto:fardu_info@mail.ru),

\* Ферганский Политехнический Институт

(Работа выполнена по проекту гос. Грантом ИТД-12-56)

В настоящее время коммутация ветвей термоэлементов на основе халькогенидов  $Bi$  и  $Sb$  осуществляется пайкой с предварительным залуживанием ветвей сплавами на основе висмута и сурьмы с последующей пайкой легкоплавкими припоями.

**1.Выбор припоев для коммутации охлаждающих термоэлементов работающих в условиях вакуума.**

Ряд авторов отмечают, что при пайке этими припоями в при контактных областях наблюдается образование промежуточных слоев. Дальнейшая термообработка преобразователя, например, с целью помещени его в вакуумный объем, приводит к увеличению диффузионных слоев, соответственно увеличивая тепловые и электрические потери на контакте, а в некоторых случаях и к его разрушению. Скорость роста образовавшихся слоев зависит как от температуры и времени обработки, так и от химической активности припоев, выбранных для коммутации по отношению к металлу токоведущей шины и материалу ветви термоэлементов.

С целью выявления припоя (на основе висмута или свинца) наиболее инертного как к металлу токоведущей шины, так и к ветвям термоэлемента, методом дифференциального термического анализа была проведена запись

нагревания смесей припоев  $Bi-Sb$  (содержание сурьмы 4 вес%  $T_{пл} = 280^\circ C$ ),  $Pb-Sb_{тв.р.}$  (содержание сурьмы 4 вес%  $T_{пл} \sim 260+290^\circ C$ ) эвтектики  $Pb-Sb$  (содержание сурьмы 11,1 вес%  $T_{пл} = 255^\circ C$ ) с термоэлектрическими материалами  $n$ - типа (99 мол%  $Bi_2Te_3 + 1$  мол%  $SnSe_3$ ),  $p$ - типа (68,5 мол%  $Sb_2Te_3 + 28,2$  мол%  $Bi_2Te_3 + 3,3$  мол%  $Bi_2Se_3$ ). а также с металлами- никель, медь, железо, молибден и соединением  $Ni-Sb$

Известно, что припои на основе свинца обладают высокой физической и химической стабильностью и совместимостью с паяемыми материалами. В связи с этим, изучение химической совместимости припоев на основе свинца с конструкционными материалами составляющими термоэлемент, представляет определенный интерес. Поэтому в работе исследовались при контактные области экспериментальных образцов, с коммутированных в эвтектических сплавом  $Pb-Sb$  до и после термообработки в вакууме

## **2. Конструктивные особенности и технология изготовления полупроводниковых термоэлементов.**

В качестве исходных термоэлектрических материалов использовались растворы: 85% (мол)  $Sb_2Te_3 + 25$ % (мол)  $Bi_2Te_3 + 4$ % (вес)  $Te + 1$ % (вес)  $Se$  для ветвей  $p$ -типа и 90% (мол)  $Bi_2Te_3 + 10$ % (мол)  $Bi_2Se_3 + 0,06$  (вес) для ветвей  $n$ -типа [1].

Типичные температурные зависимости  $\alpha$ ,  $\sigma$ ,  $\chi$  и  $\lambda$  этих материалов по данным изготовителя представлены на рис.1.

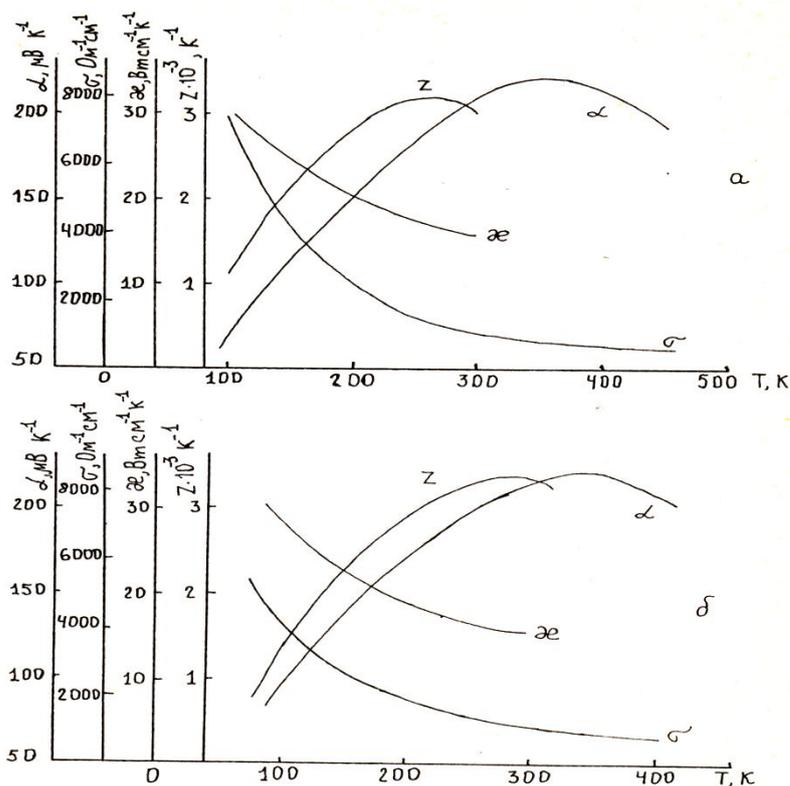


Рис.1. Типичные температурные зависимости параметров  $\alpha$ ,  $\chi$ ,  $\sigma$  и  $z$  образцов p-типа и n-типа. Предельные относительные погрешности при определении термоэдс не превышали 3%, удельного сопротивления – 3%, теплопроводность – 7%, добротности  $\lambda$  по T макс/стац – 2%

Слитки вещества представляли собой цилиндрические столбики длиной 30мм и диаметром 8 мм. На электроискровом станке из столбика вещества вырезались ветви требуемой геометрии и размеров. За тем ветви подвергали электрополировке в травителе следующего состава:

для n-типа	Na OH -83г	для p-типа	KOH -90г
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub> -67г		C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub> -55 г
	H <sub>2</sub> O -1л		H <sub>2</sub> O-1 л

После травления ветви промывались спиртом и залаживались сначала припоем состава  $Bi_{0,96} Sb_{0,04}$  ( $T_{пл}=573K$ ), а затем наносился коммутационный припой  $Bi_{0,58} Sh_{0,42}$  ( $T_{пл}=413K$ ). При этом были опробованы два варианта коммутации:

а) флюс, состоящий из 20% нашатыря ( $NH_4 Cl$ ), смешанного с глицерином, использовался с залуживающим и коммутационным припоями:

б) залуживающий припой использовался с флюсом, состоящим из раствора хлористого аммония (250г), (590г) и никеля (200г) в дистиллированной воде (1г), а коммутационный припой с нашатырно-глицериновым флюсом.

Плоскость торцов ветвей термоэлемента залуживалась паяльником с никелевым бойком.

Контроль контактных сопротивлений залуженных ветвей проводился зондовым методом по компенсационной схеме (обычно величина  $R_k$  не превышала  $10^{-5}$  ом  $см^2$ ).

#### Литературы.

1. Гольцман.Б.М, Кудинов.В.А, Смирной.И.А. Полупроводниковые термоэлектрические материала на основе  $Bi_2Te_3$  Наука 1972. 320
2. М.Б.Набиев канд.диссертация 1993 г