

На правах рукописи



Акрамова Рухшона Ятимовна

**ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ $Bi_2B_3^{VI}$ И $Sb_2B_3^{VI}$ ($B^{VI} - Se, Te$)
С ЗАДАННЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ ПРИМЕСЕЙ**

Специальность: 01.04.07- физика конденсированного состояния.

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук.

Куляб- 2019

Работа выполнена на кафедре общей и теоретической физики Кулябского государственного университета имени Абуабдуллох Рудаки.

Научный руководитель: Каримов Самариддин Каримович - доктор химических наук, профессор кафедры общей и теоретической физики Кулябского государственного университета имени А.Рудаки.

Официальные оппоненты: Ахмедов Хаким Мунавварович - академик АН РТ, доктор химических наук, профессор, зам. директора государственного научного учреждения «Центр инновационного развития науки и новых технологий» при АН РТ;

Кадыров Абдулахат Лакимович - кандидат физико-математических наук, доцент кафедры электроники Худжандского государственного университета имени Академика Б.Г.Гафурова.

Ведущая организация: Таджикский технический университет имени Академика М.С.Осими.

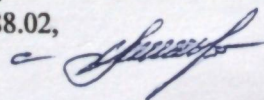
Защита состоится « 9 » июля 2019 года в 13⁰⁰ часов на заседании объединенного диссертационного совета Д 999.188.02 по защите докторских и кандидатских диссертаций при Таджикском национальном университете по адресу: 734025, Республика Таджикистан, г. Душанбе, проспект Рудаки, 17, факс (992-372)217711, Зал заседаний Ученого совета ТНУ.

Отзывы направлять по адресу: 734025, г. Душанбе, проспект Рудаки, 17, ТНУ, диссертационный совет Д 999.188.02, E-mail: tgnu@mail.tj.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке и на сайте Таджикского национального университета <http://www.tnu.tj> (734025, г. Душанбе, проспект Рудаки, 17).

Автореферат разослан « 07 » июля 2019 г.

Ученый секретарь объединенного диссертационного совета Д999.188.02, кандидат физ.-мат. наук, СНС



Табаров С.Х.

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Одним из интенсивно развивающихся направлений физики твердого тела, в особенности физики полупроводников, является поиск и исследование новых термоэлектрических материалов, демонстрирующих уникальные электрофизические, термоэлектрические, термодинамические, оптические и др. свойства. Основные требования, определяющие высокую термоэлектрическую эффективность материалов, были сформулированы ещё на заре 20 века А.Ф.Иоффе [1]. Использование таких материалов в высокотехнологических отраслях науки и техники позволяет создавать приборы нового поколения, обладающие более высокими по сравнению с существующими характеристиками. В частности, к таким материалам относится класс узкозонных полупроводников с инвертированной запрещенной зоной.

С точки зрения практического применения наиболее перспективными и подходящими являются соединения типа $Bi_2B_3^{VI}$ и $Sb_2B_3^{VI}$ ($B^{VI} - Se, Te$), для успешного применения которых в качестве основных узлов термоэлектрогенераторов, бесспорно, требуется детальное исследование их свойств и характеристик в проводящем состоянии. Несмотря на интенсивное развитие исследований этих соединений в последние годы, работ, посвященных их целевому синтезу и последующему исследованию свойств до выполнения настоящего цикла, практически не существовало.

Наиболее эффективным и актуальным методом изучения свойств материалов этого класса является исследование электрофизических и термоэлектрических свойств с помощью первопринципных экспериментальных и теоретических методов, что и является основной целью настоящей диссертационной работы.

Объекты исследования. Исходным объектом исследования был выбран компонент Bi-00, который после дополнительной очистки дистилляцией и многократной зонной перекристаллизации содержал не менее 99,999% Bi и Sb марки Су-00 чистотой 99,999%. Для синтеза использовали селен марки ОС-19-5 (99,999% Se) и теллур марки ТА-1 (99,9% Te).

Цель работы заключалась в исследовании термоэлектрических, теплофизических и термодинамических свойств, а также за-

кономерностей поведения коэффициентов электропроводности, термоэлектродвижущей силы и коэффициента Холла полупроводниковых соединений типа $A_2^V B_3^{VI}$ ($A^V - Bi, Sb, B^{VI} - Se, Te$) в широком интервале температур.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие задачи:

-разработка и создание установки для выращивания монокристаллов $Bi_2 B_3^{VI}$ и $Sb_2 B_3^{VI}$ ($B^{VI} - Se, Te$) методами Бриджмена, Чохральского и зонной плавки;

-исследование фазовых равновесий в системах $Bi_2 B_3^{VI}$ и $Sb_2 B_3^{VI}$ ($B^{VI} - Se, Te$) с целью поиска новых полупроводниковых соединений технического назначения;

-определение оптимальных условий синтеза монокристаллов бинарных соединений $Bi_2 B_3^{VI}$ и $Sb_2 B_3^{VI}$ ($B^{VI} - Se, Te$);

-исследование физико-химических, электрических и термодинамических свойств монокристаллов соединений $Bi_2 B_3^{VI}$ и $Sb_2 B_3^{VI}$ ($B^{VI} - Se, Te$) в широком интервале температур;

-исследование влияния легирования на электрофизические и термоэлектрические свойства соединений $Bi_2 B_3^{VI}$ и $Sb_2 B_3^{VI}$ ($B^{VI} - Se, Te$);

-определение областей практического применения соединений $Bi_2 B_3^{VI}$ и $Sb_2 B_3^{VI}$ ($B^{VI} - Se, Te$) в электронной технике.

Научная новизна работы заключается в том, что в ней впервые:

-проведено комплексное исследование широкого круга физико-химических, термоэлектрических и термодинамических свойств бинарных соединений $Bi_2 B_3^{VI}$ и $Sb_2 B_3^{VI}$ ($B^{VI} - Se, Te$) в широком интервале температур;

-установлены условия фазовых равновесий в системах $Bi_2 B_3^{VI}$ и $Sb_2 B_3^{VI}$ ($B^{VI} - Se, Te$);

-доказано существование индивидуальности соединений типа $A_2^V B_3^{VI}$ и показано, что в системе $Bi_2 B_3^{VI}$ и $Sb_2 B_3^{VI}$ ($B^{VI} - Se, Te$) образуется непрерывный ряд твердых растворов с определёнными типами кристаллической структуры и пространственной группой;

-разработаны разновидности методов Бриджмена, Чохральского и перекристаллизации, позволяющие получать монокристаллы соединений типа $A_2^V B_3^{VI}$;

-определены составляющие и установлены пределы экспоненциального закона температурной зависимости теплоемкости соединений $A_2^V B_3^{VI}$, по которым рассчитаны температурные зависимости термодинамических функций этих соединений;

-установлены вклады электронной, биполярной и молярной составляющих теплопроводности бинарных соединений $Bi_2 B_3^{VI}$ и $Sb_2 B_3^{VI}$ ($B^{VI} - Se, Te$) в общую теплопроводность в широком интервале температур;

-рассчитаны температурные зависимости коэффициента термоэлектрической добротности (эффективности) соединений $Bi_2 B_3^{VI}$ и $Sb_2 B_3^{VI}$ ($B^{VI} - Se, Te$) и сформулированы предложения об их практическом применении;

-выявлено, что легированием соединений $Bi_2 B_3^{VI}$ и $Sb_2 B_3^{VI}$ ($B^{VI} - Se, Te$) можно регулировать их электрофизические свойства путем компенсации носителей заряда;

Практическая значимость работы подтверждается тем, что полученные в работе фазовые диаграммы, комплекс термодинамических, тепло- и электрофизических параметров бинарных полупроводниковых соединений позволяют осуществлять направленный синтез кристаллов, необходимых для производства высокоэффективных термоэлектрических элементов. Теоретические выводы работы могут быть использованы при чтении специальных курсов по физике конденсированного состояния и физике полупроводников.

Достоверность полученных результатов подтверждается использованием общепринятых физических методик, сертифицированного оборудования, воспроизводимостью результатов в широком диапазоне внешних условий, хорошим качественным и количественным соответствием результатов с данными других авторов.

Личный вклад автора заключается в анализе научной литературы по тематике диссертации, постановке задач исследования, непосредственном участии при получении опытных данных и их об-

работке, систематизации и обобщении результатов и подготовке материалов к публикации.

Публикации: Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 10 научных трудах, в том числе 7 в изданиях из Перечня ВАК РФ и 3 статьи в материалах международных конференций

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались на: международной научно-теоретической конференции «Физика конденсированного состояния и экологических систем». ФТИ им. С.У. Умарова АН РТ (Душанбе, 2006); научно-теоретической конференции «Современные проблемы физики конденсированных сред». Таджикский государственный национальный университет (Душанбе, 2007); VI-й международной научно-теоретической конференции «Физико-химические основы получения и исследования комплекса свойств полупроводниковых, композиционных и диэлектрических материалов». Кулябский государственный университет им. Абуабдуллох Рудаки (Куляб, 2014).

Структура и объем диссертации: диссертация состоит из введения, 4 глав, выводов, списка литературы из 102 наименований и 1 приложения. Диссертация изложена на 139 страницах, содержит 61 рисунок и 39 таблиц.

Ключевые слова: термоэлектрический материал, кристалл, электропроводность, теплопроводность, добротность, теплоёмкость, фаза, структура, легирование, эффект Холла, термо-эдс, энтропия, энтальпия.

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и основные задачи работы, научная новизна и практическая значимость результатов, основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена обзору литературных данных по физико-химическим, электрофизическим, термоэлектрическим и термодинамическим свойствам соединений типа $Bi_2B_3^{VI}$ и $Sb_2B_3^{VI}$ ($B^{VI} - Se, Te$), формулировке направления научного исследования, постановке задач диссертационного исследования.

Вторая глава посвящена методике выращивания и исследования свойств моно- и поликристаллов $Bi_2B_3^{VI}$ и $Sb_2B_3^{VI}$ ($B^{VI} - Se, Te$). Приводится описание аппаратуры и экспериментальных методов измерения их электрофизических, термоэлектрических и термодинамических параметров посредством численного интегрирования кривых температурных зависимостей теплоемкости $C_p \sim f(T)$. Тепловое расширение монокристаллических образцов было исследовано методом высокотемпературной дилатометрии [2-4,7]. Для измерения электропроводности, коэффициентов Холла и термо-эдс образцов при низких температур пользовались методикой, описанной в работе [2], а при комнатных и высоких температурах пользовались методикой из работ [5,6]. Коэффициенты теплопроводности измерялись по методике, разработанной в [2,3,7].

Третья глава посвящена исследованию диаграмм состояния систем $Bi_2B_3^{VI}$ и $Sb_2B_3^{VI}$ ($B^{VI} - Se, Te$), на основании которых были определены оптимальные условия синтеза, гомогенизации и выращивания поли- и монокристаллов этих соединений.

Диаграммы состояния $Bi - Se, Bi - Te, Sb - Se, Sb - Te$ ранее были изучены Хансенем М. и Андерко Е. [8]. Результаты наших исследований хорошо согласуются с результатами [8], согласно которой диаграммы состояния $Bi - Se, Bi - Te, Sb - Se, Sb - Te$ в области соединений $A^V - B^{VI}$ ($A - Bi, Sb, B - Se, Te$) являются типичными диаграммами систем, образующих химическое соединение. Частные диаграммы указывают на то, что системы $A^V - B^{VI}$ ($A - Bi, Sb, B - Se, Te$) относятся к эвтектическим типам, а сплавы $A_2^V B_3^{VI}$ ($A^V - Bi, Sb, B^{VI} - Se, Te$) в области 50-100 ат.% представляют собой бинарные соединения, кристаллизующиеся в сравнительно узком интервале температур.

По фазовым диаграммам были определены области существования соединений типа $A_2^V B_3^{VI}$ ($A^V - Bi, Sb, B^{VI} - Se, Te$), подобраны оптимальные режимы синтеза поликристаллических и монокристаллических образцов бинарных соединений типа $A_2^V B_3^{VI}$ ($A^V - Bi, Sb, B^{VI} - Se, Te$) (см. рис. 1-4).

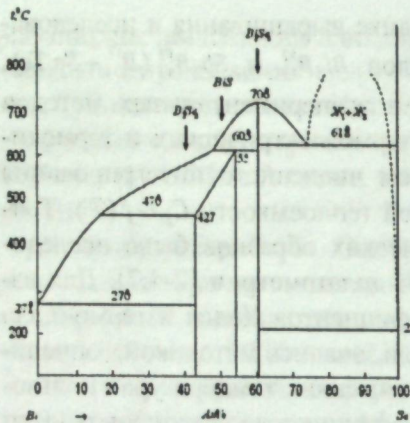


Рис.1. Диаграмма состояния системы $Bi - Se$.

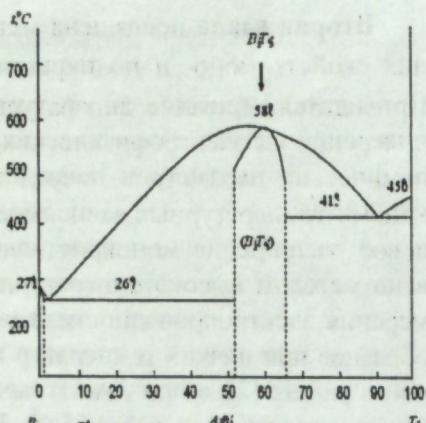


Рис.2. Диаграмма состояния системы $Bi - Te$.

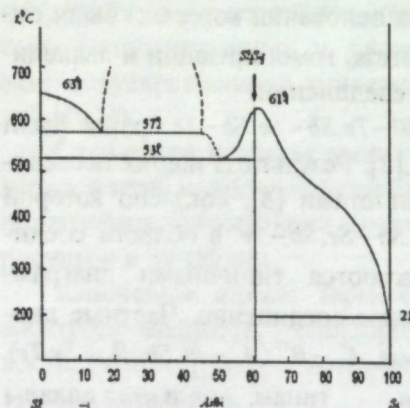


Рис.3. Диаграмма состояния системы $Sb - Se$.

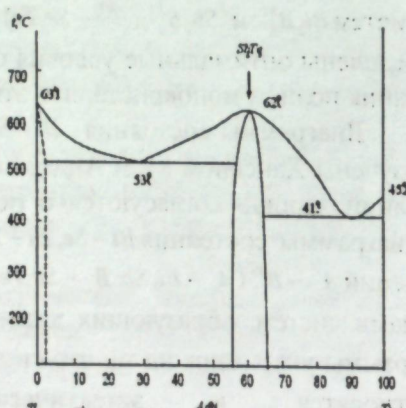


Рис.4. Диаграмма состояния системы $Sb - Te$.

Для успешного синтеза гомогенных монокристаллических образцов бинарных соединений $A_2^V B_3^{VI}$ необходимо знать характер фазового равновесия в соответствующих системах. В этой связи нами была предпринята попытка экспериментального построения диаграммы состояния бинарных систем $Bi - Se, Bi - Te, Sb - Se, Sb - Te$.

Микроструктура сплавов была исследована на микрошлифах, предварительно протравленных реактивом СР-4 при температуре 300-340 К в течении 5-15 сек. На рис. 5 приведена зависимость параметра решетки \bar{a} от состава, а на рис. 6 и 7 приведены зависимости микротвердости и ширины запрещенной зоны от состава для систем $Bi - Se$ и $Bi - Te$ соответственно. Как видно, для получения соединений $Bi_2 B_3^{VI}$ и $Sb_2 B_3^{VI}$ ($B^{VI} - Se, Te$) наиболее приемлемым является прямой синтез из компонентов, взятых в стехиометрическом соотношении в вакуумированных до $1,3 \cdot 10^{-3}$ Па или заполненных инертным газом кварцевых ампулах при температуре плавления. Нагрев ведут до температуры, на 50-80 градусов выше температуры плавления синтезируемых соединений, с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры.

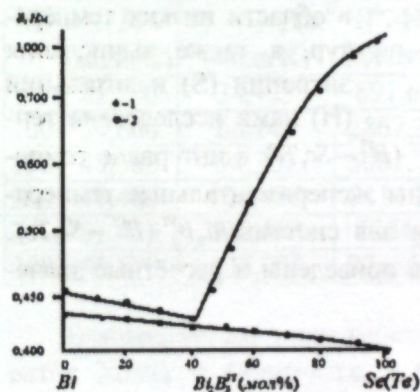


Рис. 5 Зависимость параметра кристаллической решетки \bar{a} от состава системы: 1- $Bi - Se$, 2- $Bi - Te$.

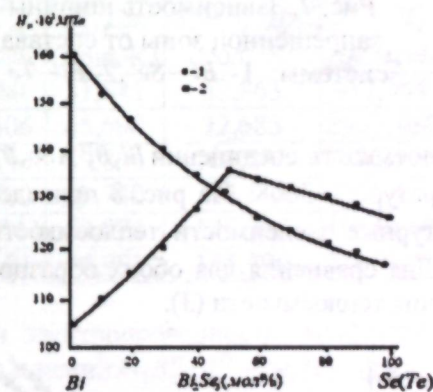


Рис. 6. Зависимость микротвердости от состава системы: 1- $Bi - Se$, 2- $Bi - Te$.

При работе по синтезу соединений $Bi_2 B_3^{VI}$ и $Sb_2 B_3^{VI}$ ($B^{VI} - Se, Te$) было установлено, что использование исходных материалов без специальной очистки приводит к сильному различию электрических свойств сплавов стехиометрического состава. В свою очередь, это оказывает различное влияние на материалы вводимых затем примесей.

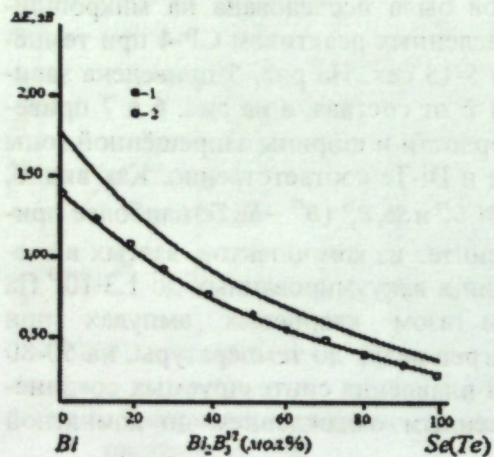


Рис. 7. Зависимость ширины запрещённой зоны от состава системы: 1- $Bi-Se$, 2- $Bi-Te$.

Для физических исследований применяют монокристаллы или направленные поликристаллы соединений $Bi_2B_3^{VI}$ и $Sb_2B_3^{VI}$ ($B^{VI}-Se, Te$), получаемые кристаллизацией из расплава модифицированными методами Бриджмена [9], зонной плавкой [10] и Чохральского [11,12].

Для определения решеточной теплоемкости C_p в области низких температур, а также вычисления энтропии (S) и энтальпии (H) нами исследована теплоемкость соединений $Bi_2B_3^{VI}$ и $Sb_2B_3^{VI}$ ($B^{VI}-Se, Te$) в интервале температур $2 \div 300K$. На рис. 8 приведены экспериментальные температурные зависимости теплоемкости для системы $Bi_2B_3^{VI}$ ($B^{VI}-Se, Te$). Для сравнения для обоих образцов приведены и расчётные значения теплоемкости (3).

Для определения абсолютных значений энтропии и изменения энтальпии в интервале температур $0 \div 300K$ ниже 12 K экспериментальные кривые $C_p \sim f(T)$ соединений $Bi_2B_3^{VI}$ ($B^{VI}-Se, Te$) экстраполировали к 0 K. Результаты вычисления энтропии и энтальпии $Bi_2B_3^{VI}$ ($B^{VI}-Se, Te$) приведены в табл. 1.

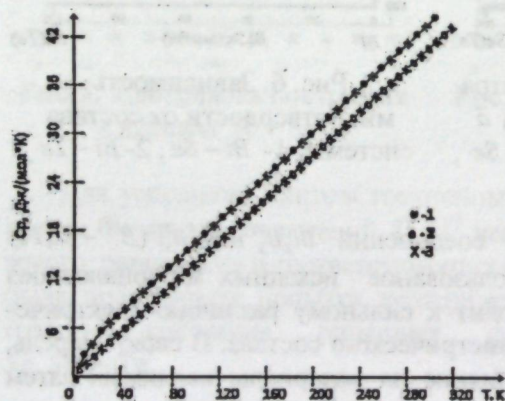


Рис.8. Температурная зависимость теплоемкости $Bi_2B_3^{VI}$ ($B^{VI}-Se, Te$): 1- Bi_2Se_3 ; 2- Bi_2Te_3 ; 3- теоретические расчеты.

Как видно из рисунка, во-первых, имеет место практически полное совпадение экспериментальных кривых с расчётными, во-вторых, за исключением небольшого начального участка, наблюдается чисто линейная зависимость теплоёмкости от температуры.

Для определения абсолютных значений энтропии и изменения энтальпии в интервале температур $0 \div 300K$ ниже 12 K экспериментальные кривые $C_p \sim f(T)$ соединений $Bi_2B_3^{VI}$ ($B^{VI}-Se, Te$) экстраполировали к 0 K. Результаты вычисления энтропии и энтальпии $Bi_2B_3^{VI}$ ($B^{VI}-Se, Te$) приведены в табл. 1.

Таблица 1.

Выравненные значения теплоёмкости, энтропии и энтальпии соединения $Bi_2B_3^{VI}$ ($B^{VI}-Se, Te$)

T, K	Bi_2Se_3			Bi_2Te_3		
	C_p^o , Дж/(моль·K)	$S_T^o - S_0^o$, Дж/(моль·K)	$H_T^o - H_0^o$, Дж/моль	C_p^o , Дж/(моль·K)	$S_T^o - S_0^o$, Дж/(моль·K)	$H_T^o - H_0^o$, Дж/моль
50	21,906	34,425	891,680	31,841	32,863	917,384
100	39,860	68,741	2867,306	45,690	72,685	2907,464
150	48,585	94,367	5081,546	49,894	104,843	5420,570
200	49,460	108,456	9114,300	52,740	126,690	9561,471
250	51,456	118,680	12864,342	53,974	146,765	19540,48
300	53,670	138,906	22486,81	54,981	155,790	31659,73

Температурные зависимости электропроводности, коэффициентов Холла и термо-эд.с. соединений $Bi_2B_3^{VI}$ ($B^{VI}-Se, Te$) свидетельствуют об инконгруэнтном характере этих соединений.

Величины рассматриваемых параметров сплавов состава $Bi_2B_3^{VI}$ ($B^{VI}-Se, Te$), полученные контактным методом, хорошо согласуются между собой. Температурные зависимости электропроводности, коэффициентов Холла и термо-эдс. являются зеркальным отображением между собой и хорошо коррелируют. На монокристаллических образцах $Sb_2B_3^{VI}$ ($B^{VI}-Se, Te$) с повышением температуры в области собственной проводимости наблюдается увеличение электропроводности Sb_2Se_3 (рис.9, кривая 1).

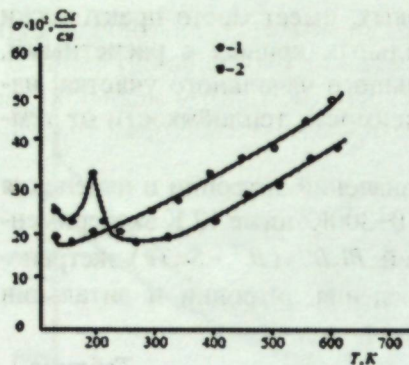


Рис.9. Температурная зависимость удельной электропроводности: 1- Sb_2Se_3 ; 2- Sb_2Te_3 .

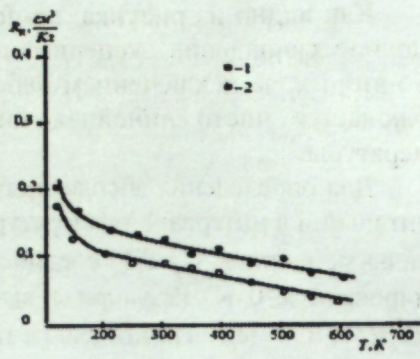


Рис.10. Температурная зависимость коэффициента Холла: 1- Sb_2Se_3 ; 2- Sb_2Te_3 .

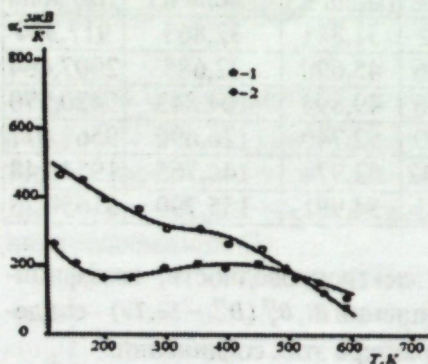


Рис.11. Температурная зависимость термо-э.д.с.: 1- Sb_2Se_3 ; 2- Sb_2Te_3 .

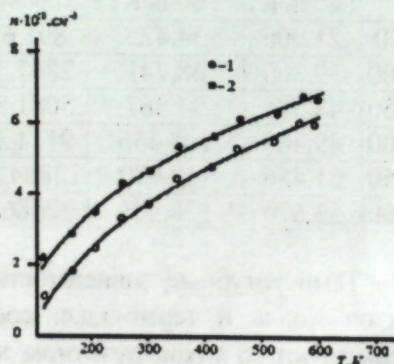


Рис.12. Температурная зависимость концентрации носителей заряда: 1- Sb_2Se_3 ; 2- Sb_2Te_3 .

На рис. 10-13, соответственно, представлены температурные зависимости коэффициента Холла, термо-эдс, концентрации и подвижности носителей заряда соединений Sb_2Se_3 и Sb_2Te_3 . Ко-

эффициент Холла соединения Sb_2Se_3 является обратной величиной электропроводности (рис.10, крив.1). Коэффициент термо-эдс сначала уменьшается до температуры 210 К, потом медленно увеличивается до 400К, а затем опять начинается его уменьшение (рис.11, крив.1).

Из рис.12 (крив.1) видно, что концентрация носителей заряда в соединении Sb_2Se_3 увеличивается, а подвижность, наоборот уменьшается (рис.13, крив.1). С изменением концентрации носителей заряда и их подвижности сильно изменяются электропроводность, коэффициент Холла и термо-э.д.с.

Соединение Sb_2Se_3 имеет p-тип проводимости. По нашим данным (рис.9, крив. 2) видно, что наблюдается плавное уменьшение электропроводности, затем некоторое увеличение ее вблизи области смешанной проводимости. Это происходит за счет того, что электропроводность становится функцией подвижности и концентрации носителей тока.

При дальнейшем увеличении температуры наступает смешанная проводимость, которая, в основном, носит металлический характер. Это, по-видимому, происходит за счёт избыточной сурьмы, образующейся при кристаллизации.

Другой важнейшей характеристикой изделий из полупроводниковых материалов является их теплопроводность, от которой существенно зависят их эксплуатационные качества. Несмотря на довольно длительную историю исследований соединений $Bi_2B_3^{VI}$ и $Sb_2B_3^{VI}$ ($B^{VI} - Se, Te$) многими исследователями [1] (начиная с 1960 г.), в литературе до настоящего времени очень мало сведений об их теплопроводящих свойствах, что и побудило нас к этим исследованиям.

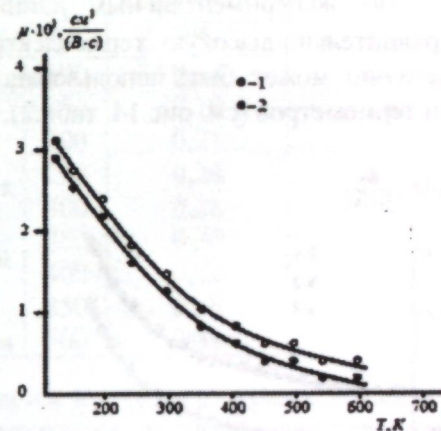


Рис.13. Температурная зависимость подвижности носителей заряда: 1- Sb_2Se_3 ; 2- Sb_2Te_3 .

На рис. 14, 15 и в табл. 2 представлены результаты исследования температурных зависимостей коэффициентов теплопроводности и термоэлектрической эффективности соединений $Bi_2B_3^{VI}$ ($B^{VI} - Se, Te$).

По экспериментальным данным, соединение Bi_2Se_3 имеет сравнительно высокую термоэлектрическую эффективность, из-за чего оно может быть использовано в качестве положительной ветви термометров (см. рис. 14, табл. 2).

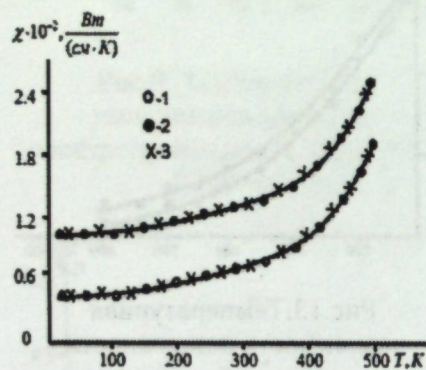


Рис. 14. Температурная зависимость коэффициента теплопроводности:
1 — Bi_2Se_3 ; 2 — Bi_2Te_3 ;
3 — теор. расчет.

Расчет составляющих теплопроводности показывает, что уже при относительно низких температурах в соединении $Bi_2B_3^{VI}$ ($B^{VI} - Se, Te$) вклад биполярного переноса тепла значителен, а при высоких температурах он становится доминирующим. Это означает, что в области высоких температур проявляются другие механизмы переноса тепла, прежде всего, излучательный. Теплопроводность Bi_2Se_3 при высоких температурах близка к теплопроводности соединения Bi_2Te_3 (рис. 14, табл. 2).

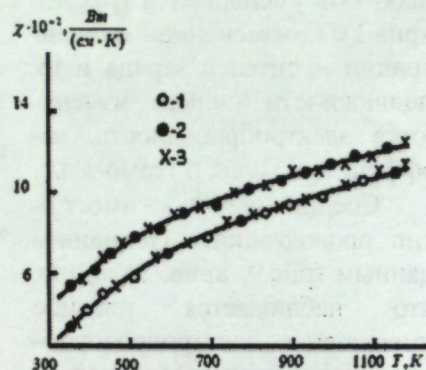


Рис. 15. Температурная зависимость коэффициента теплопроводности:
1 — Sb_2Se_3 ; 2 — Sb_2Te_3 ;
3 — теор. расчет.

Температурная зависимость коэффициента термоэлектрической эффективности соединения $Bi_2B_3^{VI}$ ($B^{VI} - Se, Te$).

Bi_2Se_3		Bi_2Te_3	
T, K	$Z \cdot 10^3, K^{-1}$	T, K	$Z \cdot 10^3, K^{-1}$
100	0,18	100	0,14
150	0,20	150	0,19
200	0,24	200	0,21
250	0,31	250	0,24
300	0,33	300	0,28
350	0,41	350	0,30
400	0,45	400	0,32
450	0,51	450	0,38
500	0,50	500	0,41

Подобное сходство наблюдается и в температурных зависимостях коэффициентов электропроводности σ и термо-эдс α при высоких температурах. Это свидетельствует о схожести механизмов переноса заряда и тепла в соединениях Bi_2Se_3 и при высоких температурах. Характерной особенностью этих соединений является малый коэффициент теплопроводности χ , что даёт высокое значение коэффициента термоэлектрической добротности при их использовании в качестве термоэлементов.

Эти соединения имеют высокую термоэлектрическую эффективность и поэтому можно их рекомендовать в качестве новых материалов для термоэлементов, термоэлектрогенераторов и различных оптических приборов, фотодиодов, фоторезисторов и т.д.

Четвертая глава посвящена исследованию влияния легирования на электрофизические свойства соединений $Bi_2B_3^{VI}$ и $Sb_2B_3^{VI}$ ($B^{VI} - Se, Te$). Исследования показали, что на изотермах микротвердости отчетливо проявляются переломы, по которым можно определять растворимость примесей Se, Te и Tm в соединениях $Sb_2B_3^{VI}$ ($B^{VI} - Se, Te$) при соответствующих температурах (табл. 3). Максимальные значения растворимости Se, Te и Tm в Sb_2Se_3 составляют 0,91; 0,92; 0,93 % (по массе), а в Sb_2Te_3 0,91, 0,93; 0,92% (по

массе) соответственно, что отвечает по ходу концентрационных зависимостей микротвердости соединений $Sb_2B_3^{VI}$ ($B^{VI} - Se, Te$) при легировании.

Таблица 3

Влияние температуры и времени отжига на микротвердость легированного соединения $Bi_2B_3^{VI}$ ($B^{VI} - Se, Te$) и растворимость Se, Tl, Tm в $Bi_2B_3^{VI}$ ($B^{VI} - Se, Te$)

примесь	Bi_2Se_3				примесь	Bi_2Te_3			
	$T_{отж}$, °C	$t_{отж}$, час	H_{μ} , МПа	Растворимость, масс. %		$T_{отж}$, °C	$t_{отж}$, час	H_{μ} , МПа	Растворимость, масс. %
Se	50	200	797	0,25	Se	50	200	822	0,28
	100	175	800	0,34		100	150	824	0,52
	150	150	802	0,55		150	100	825	0,73
	200	125	804	0,74		200	50	826	0,86
	250	100	806	0,86					
Te	50	200	805	0,22	Te	50	200	828	0,23
	100	175	807	0,40		100	150	830	0,54
	150	150	810	0,56		150	100	831	0,75
	200	125	812	0,72		200	50	833	0,88
	250	100	815	0,87					
Tm	50	250	824	0,24	Tm	50	250	827	0,26
	100	225	826	0,26		100	225	828	0,40
	150	200	827	0,55		150	200	830	0,57
	200	175	829	0,66		200	175	831	0,65
	250	150	830	0,67		250	150	833	0,70
	300	125	832	0,82		300	125	835	0,82
	350	100	833	0,86		350	100	836	0,87

Во втором разделе приводятся результаты исследований электрофизических свойств легированных примесями Se, Tl и Tm соединений $Bi_2B_3^{VI}$ и $Sb_2B_3^{VI}$ ($B^{VI} - Se, Te$).

Введение атомов названных примесей не меняет характер и тип проводимости $Bi_2B_3^{VI}$ и $Sb_2B_3^{VI}$ ($B^{VI} - Se, Te$) в широком интервале

температур. В области высоких температур наблюдается заметное уменьшение подвижности носителей заряда, что объясняется реализацией двух механизмов рассеяния заряда на ионизованных центрах и тепловых колебаниях решетки. Рост электропроводности, падение коэффициента Холла и термо-эдс при легировании указанных соединений вышеперечисленными примесями связано, по-видимому, с появлением новых разрыхленных уровней в запрещенной зоне при легировании, что являются дополнительным источником свободных зарядов.

ОБЩИЕ ВЫВООДЫ

1. Доказано существование химических соединений $A_2^V B_3^{VI}$ ($A - Bi, Sb, B - Se, Te$) и твердых растворов на их основе, что позволяет осуществлять направленный синтез и получение этих соединений.

2. Комплекс исследованных теплофизических свойств соединений $A_2^V B_3^{VI}$ ($A - Bi, Sb, B - Se, Te$) может быть использован при проектировании установок для синтеза и выращивания соответствующих кристаллов.

3. Определены области существования, подобраны оптимальные режимы синтеза поликристаллических и монокристаллических образцов бинарных соединений $Bi_2B_3^{VI}$ и $Sb_2B_3^{VI}$ ($B^{VI} - Se, Te$).

4. Экспериментально наблюдаемая теплопроводность соединений $Bi_2B_3^{VI}$ и $Sb_2B_3^{VI}$ ($B^{VI} - Se, Te$) может быть представлена как сумма электронной, молекулярной, биполярной и фононной составляющих теплопроводности.

5. Экспериментально установленные закономерности температурных зависимостей теплоемкости соединений $Bi_2B_3^{VI}$ и $Sb_2B_3^{VI}$ ($B^{VI} - Se, Te$) в виде $C_{p,v} = aT^3$, $C_{p,v} = aT^2$ и $C_{p,v} = aT$ указывают на справедливость теории теплоемкости Лифшица для слоистых и цепочечных кристаллов.

6. Установлено, что соединения $Bi_2B_3^{VI}$ и $Sb_2B_3^{VI}$ ($B^{VI} - Se, Te$) до 400 К имеют примесную проводимость, а выше 400 К переходят к собственной полупроводниковой проводимости. Температурные

зависимости электропроводности этих соединений в области собственной проводимости растут по экспоненте.

7. Расчётные значения термической ширины запрещенной зоны соединений $Bi_2B_3^{VI}$ и $Sb_2B_3^{VI}(B^{VI}-Se, Te)$ по данным температурных зависимостей электропроводности и коэффициента Холла дают совпадающие значения: $\Delta E = 0,35 \text{ эВ} (Bi_2Se_3)$; $\Delta E = 0,16 \text{ эВ} (Bi_2Te_3)$; $\Delta E = 0,36 \text{ эВ} (Sb_2Se_3)$ и $\Delta E = 0,39 \text{ эВ} (Sb_2Te_3)$ соответственно.

8. Показано, что подвижность дырок в области собственной проводимости сплавов состава $Bi_2B_3^{VI}$ и $Sb_2B_3^{VI}(B^{VI}-Se, Te)$ примерно на 20-25% больше, а эффективная масса дырок почти вдвое меньше, чем у электронов, что собственно и обуславливает дырочный характер проводимости этих сплавов во всем температурном интервале измерений.

9. Соединения $Bi_2B_3^{VI}$ и $Sb_2B_3^{VI}(B^{VI}-Se, Te)$ являются перспективными полупроводниковыми материалами для использования их в качестве активных материалов термоэлектрогенераторов и электронной техники.

10. Методом микротвердости изучены растворимость селена, таллия и туллия в соединениях $Bi_2B_3^{VI}$ и $Sb_2B_3^{VI}(B^{VI}-Se, Te)$. Построены соответствующие фазовые диаграммы типа основалегирующая примесь.

11. Проведено исследование электрофизических свойств легированных селеном, таллием и туллием соединений $Bi_2B_3^{VI}$ и $Sb_2B_3^{VI}(B^{VI}-Se, Te)$ и показано, что атомы названных примесей не меняют характер и тип проводимости этих соединений в широком интервале температур. В области высоких температур наблюдается заметное уменьшение подвижности носителей заряда, что объясняется реализацией двух механизмов рассеяния заряда - на ионизованных центрах и тепловых колебаниях решетки. Полагается, что увеличение электропроводности, уменьшение коэффициента Холла и термо-эдс соединений $Bi_2B_3^{VI}$ и $Sb_2B_3^{VI}(B^{VI}-Se, Te)$ при легировании селеном, таллием и туллием связано с появлением новых разрыхленных уровней в запрещенных зонах соединений.

Список цитируемой литературы

1. А.Ф.Иоффе. Полупроводниковые термоэлементы // М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1960.-187с.
2. С.К.Каримов. Физика и химия бинарных полупроводниковых халькогенидов таллия // Душанбе: «Дониш», 1998.-357с.
3. А. С. Пашинкин, М. С.Михайлова. Анализ термодинамических функций твердого теллурида висмута // Известия ВУЗов. Электроника, 2015.-Т.20.-№ 2.-С.198-200.
4. Каримов С.К. Физика и химия тройных и более сложных алмазоподобных полупроводниковых халькогенидов таллия // Душанбе: Дониш, 1999.-362с.
5. С. Гафоров. Исследование эффекта Холла в расплавах полупроводников с различным характером взаимодействия. // Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физ.-мат. наук. Москва, МИЭТ, 1982.-31с.
6. С. К. Каримов, С. Гафоров. Физика полупроводников и диэлектриков // Куляб: Сада, 2012.-307с. с. илл.
7. Каримов С.К. Линейное расширение, теплоемкость и термодинамические свойства $CdTe_4$ // Теплофизика высоких температур, 1979.-Т.17.-№4.-С.735-739.
8. Хансен М., Андерко Е. Структура бинарных сплавов. Перевод с англ. // М.: Металлургиздат, 1962.-т.1- 608с. с.илл.; т.2.-880с. с.илл.
9. Каримов С. К. Физика и химия полупроводниковых фосфидохалькогенидов таллия // Душанбе: Дониш, 2001.-274 с. с илл.
10. В. Дж. Пфани. Зонная плавка. Перевод с английского В. А. Алексеева // М.: ГНТИ литературы по черной и цветной металлургии, 1960.-272с.
11. Шилкин А. И., Кулиев А. А. Установка для выращивания монокристаллов теллура методом выращивания из расплава // Приборы и техника эксперимента, 1961.-№5.-С.172-174.
12. Стахира И. И. Выращивание монокристаллов In_2Se по методу Чохральского // В сб. «Рост кристаллов». М.: Наука, 1965.-Т.6.-С.284-287.

Основные публикации по теме диссертации

1. С. К. Каримов, Р. Я. Акрамова. Некоторые электрофизические свойства монокристаллов Sb_2Te_3 легированного тулнием, в зависимости от температуры // Вестник Таджикского национального университета, серия естественных наук, 2017.- № 1/3,- С.123-129.
2. С. К. Каримов, Р. Я. Акрамова. Особенности структуры и характера химической связи в $Bi_2B_3^{VI}$ и $Sb_2B_3^{VI}(B^{VI} - Se, Te)$ // Вестник Таджикского национального университета, серия естественных наук, 2017,- № 1/4, с.121-127.
3. С. К. Каримов., К. Кабутов., П. Н. Шеров., Р. Я. Акрамова. Теплопроводность и термоэлектрическая эффективность соединения $Bi_2B^{VII}(B^{VII} - Se, Te)$ // Вестник Таджикского национального университета. Серия естественных наук, 2015.-№1/5 (188).- С.123-127.
4. С. К. Каримов, Р. Я. Акрамова. Теплопроводность и термоэлектрическая добротность соединений $Sb_2B_3^{VII}(B^{VII} - Se, Te)$ // Вестник Таджикского национального университета. Серия естественных наук, 2015.- №1/4 (168).- С.106-110.
5. Каримов С. К., Кабутов К., Шеров П. Н., Акрамова Р. Я. Теплоемкость и некоторые термодинамические свойства соединения $Bi_2B^{VII}_3(B^{VII} - Se, Te)$ // Материалы VI международной научно-теоретической конференции «Физико-химические основы получения и исследования комплекса свойств полупроводниковых, композиционных и диэлектрических материалов». Кулябский государственный университет им. А.Рудаки. Душанбе: «Бухоро», 2014.- С.58-64.
6. С. К. Каримов, П. Н. Шеров, Р. Я. Акрамова. Тепловое расширение, теплоемкость и некоторые термодинамические свойства соединений $Sb_2B_3^{VII}(B^{VII} - Se, Te)$ // Вестник Таджикского национального университета. Серия ЕС-естественных наук, 2014.-№ 1/1 (126).- С.71-76.
7. С.К.Каримов, К.Кабутов, П.Н.Шеров, Р. Я. Акрамова. Определение растворимости легирующих элементов в Bi_2Se_3 и Bi_2Te_3 методом микротвердости и построение микродиограмм $Bi_2B^{VII}_3$ -

примесь // Вестник Таджикского национального университета. Серия естественных наук, 2014, №1/2(130).-С. 91-97.

8. П. Н. Шеров, Р. Я. Акрамова, М. Улughоджаева. Температурная зависимость удельного сопротивления монокристаллов теллурида сурьмы, легированного тулнием // Доклады АН Республики Таджикистан, 2007.-Т.50.-№6.-С.536-537.

9. Шеров П. Н., Кабутов К., Акрамова Р. Электрические свойства анизотропных кристаллов теллурида сурьмы, легированных таллием и селеном // Тезисы докладов научно-теоретической конференции «Современные проблемы физики конденсированных сред». Таджикский государственный национальный университет. Душанбе, 2007.-С.72-74.

10. Шеров П. Н., Кабутов К., Акрамова Р. Электрические свойства анизотропных кристаллов теллурида сурьмы, легированных селеном и таллием // Материалы международной конференции по физике конденсированного состояния и экологических систем. ФТИ им. С.У. Умарова АН РТ. Душанбе, 2006.-С.20-30.

Подписано в печать 16.05.2019. Формат 60x84^{1/16}.
Бумага офсетная. Печать офсетная. Гарнитура Times New Roman.
Усл. печ. л. 1,4. Тираж 100 экз. Заказ № 185.

ООО "ЭР-граф".
734036, г. Душанбе, ул. Р. Набиева, 218.
Тел.: (+992 37) 227-39-92. E-mail: rgraph.tj@gmail.com

