

**ПРОВОДИМОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ ЭКСТРУДИРОВАННЫХ ОБРАЗЦОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  И  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  С РАЗЛИЧНЫМИ ОБЪЁМНЫМИ КОЭФФИЦИЕНТАМИ**

Г.З. БАГИЕВА, Н.Б. МУСТАФАЕВ, Н.Г. САДИГОВ

Институт Фотозелектроники АН Азерб. Республики

370141, г. Баку, ул. Ф. Агаева, 555 квартал.

Исследованы зависимости проводимости поверхности среза ( $\sigma_n$ ) от объемного сопротивления ( $\rho$ ) экструдированных образцов твердых растворов  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  и термоэлектрических свойств этих образцов от обработки их поверхности. Выяснено, что после удаления поверхностного нарушенного слоя термоэлектрическая эффективность образцов возрастает до ~20 %. На необработанных поверхностях с ростом удельного сопротивления  $\sigma_n$  падает, а на обработанных поверхностях  $\sigma_n$  не зависит от  $\rho$ . Экспериментальные результаты объясняются на основе представлений о нарушении стехиометрии, происходящем в поверхностных слоях образцов при резке.

Твердые растворы  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  являются наиболее распространенными материалами из используемых в термоэлектрических охладителях [1]. При изготовлении из слитков указанных материалов ветвь термоэлементов на поверхности среза возникает нарушенный слой толщиной до ~20 мкм, значительно отличающийся по структуре от объема ветвей [2,3]. Поэтому, в термоэлектрических свойствах термоэлементов с малыми сечениями, свойства поверхностного нарушенного слоя могут играть решающую роль. Кроме того, электрические свойства поверхностного слоя могут определяться электрическими свойствами исходных кристаллов, из которых изготовлены термоэлементы.

В настоящей работе изучались влияние нарушенного поверхностного слоя, возникающего при изготовлении образцов, на электропроводность и коэффициент термоэ.д.с. экструдированных образцов твердых растворов  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ , а также зависимость проводимости поверхностного слоя от объемной проводимости кристаллов.

Образцы вырезались методом электронной резки из экструдированных брусков указанных твердых растворов, которые были получены в следующей технологической последовательности: синтез твердых растворов из исходных компонентов в откаченных до ~ $10^{-3}$  Па кварцевых ампулах; размельчение сплава и изготовление из него методом холодного прессования заготовок; экструзия (выдавливание нагретого до пластического материала через отверстие определенного размера) мелкодисперсных заготовок. Синтез проводился при температуре ~975 K ( $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ ) и ~1050 K ( $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ ) в течение одного часа. В процессе синтеза ампулу с веществом постоянно покачивали. Технологические параметры экструзии (температуру, давление, скорость и др.) выбирались такими, чтобы формирование брусков происходило в условиях сверхпластичности без макро- и микронарушений. Экструдированные образцы подвергались послезаводскому отжигу при температурах ~650 K ( $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ ) и ~750 K ( $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ ) в откаченных до давления ~ $10^{-3}$  Па кварцевых ампулах в течение двух часов.

Удельное сопротивление экструдированных брусков изменилось от ~ $5 \cdot 10^{-4}$  до  $1.5 \cdot 10^{-3}$  Ом $^{-1}$ ·см $^2$ . Удельное сопротивление брусков варьировалось введением в них, в

процессе синтеза, примесей свинца, олова,  $\text{CdCl}_2$  до ~0,1 ат.%, а также внесением в расплав до ~4 ат.% теллура и до ~1 ат. % селена по сравнению с расчетной стехиометрией компонентов твердых растворов.

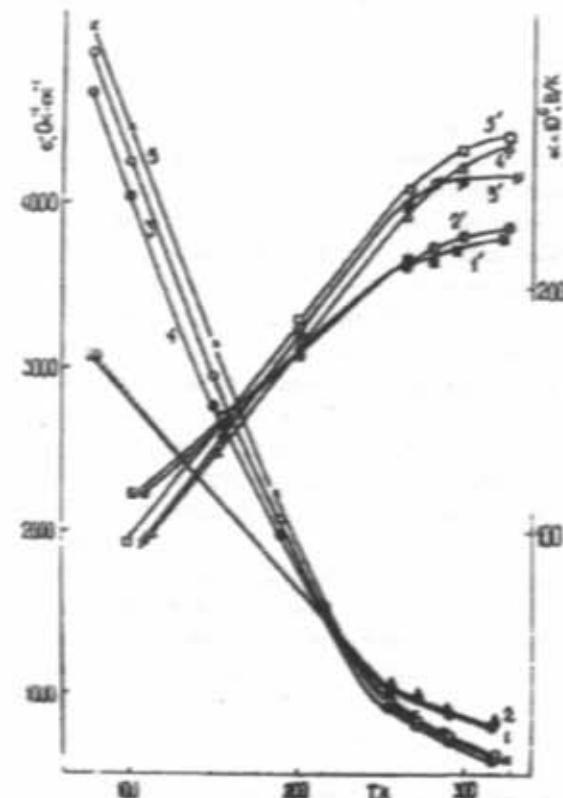


Рис. 1. Температурные зависимости коэффициентов термоэ.д.с. (1'-5') и электропроводности (1-5) образцов  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  (3, 4, 5, 3', 4', 5') и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  (1, 2, 1', 2') до (1, 3, 1'3') и после (2, 4, 5, 2', 4', 5') обработки их поверхности. Кривые 2, 4, 2', 4' получены после обработки поверхностей образцов в течение 45 сек., а кривые 5 и 5' — после обработки в течение 105 сек.

На рис. 1 представлены температурные зависимости коэффициентов термоэ.д.с. и электропроводности образцов до и после обработки их поверхности электрохимическим травлением. Эти данные показывают, что обработка поверхности существенно влияет на  $\alpha$  и  $\sigma$  образцов. Рас-

чес показали, что термоэлектрическая эффективность образцов после обработки возрастает до ~ 20 %.

На рис.2 представлена зависимость проводимости поверхности слоя от объемной проводимости, измеренная по методике [4]. Видно, что в образцах, поверхность которых не обрабатывалась после их вырезки из экструдированных брусков, наблюдается существенная зависимость поверхностной проводимости от объемной, а с ростом объемной проводимости проводимость поверхностного слоя также растет. После обработки поверхностей образцов электрохимическим травлением [2] проводимость поверхностного слоя уменьшается и становится независимой от объемной проводимости.

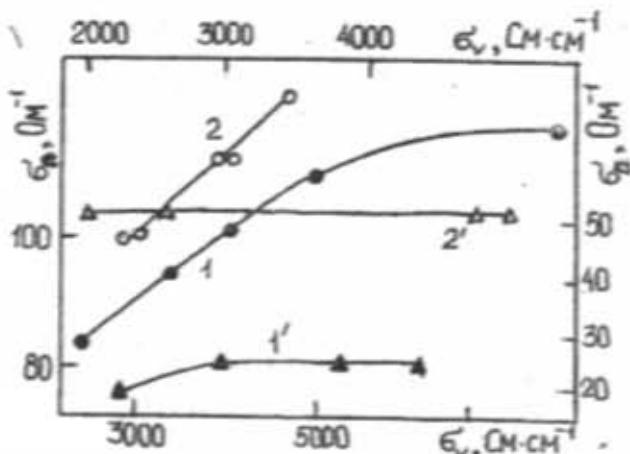


Рис. 2. Зависимость поверхностной проводимости образцов  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  (кривые 1 и 1') и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  (кривые 2 и 2') от объемной проводимости до (1 и 2) и после (1' и 2') обработки их поверхностей электрохимическим травлением.

При электроизационной резке, в поверхностном слое может произойти разложение составов  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  и испарение легколетучих компонентов - теллура и селена. Поэтому в поверхностном слое образцов будет значительный недостаток атомов теллура и селена.

Такие слои по структуре сходны с квазистехническими образцами с избытком Bi и Sb [1]. Избыточные атомы висмута и сурьмы могут располагаться в решетке  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  в междоузлиях, в нормальных местах решетки с образованием вакансий в местах Te или замещать места Te (антиструктурный тип дефекта). Два последних замещения могут привести к образованию в  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  большой концентрации дырок. Избыточные атомы Bi в твердом растворе  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  в междоузлиях дают три электрона на атом, и, тем самым, приводят к образованию большой концентрации электронов [1].

Таким образом, как в  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ , так  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  поверхностный слой толщиной ~20 мкм, возникающий при электроизационной резке, по стехиометрии существенно отличается от самого кристалла и имеет концентрацию носителей тока значительно большую, чем в объеме кристалла. Так как поверхностный слой при резке формируется на базе кристалла, концентрация носителей тока и проводимость слоя также будут зависеть от электрических параметров самого кристалла. Кроме того измеренная поверхностная проводимость в образцах не прошедших обработку поверхности, будет относиться к поверхностной проводимости слоя толщиной ~ 20 мкм, возникающей при электроизационной резке. Результаты измерений после снятия поверхностного слоя ~ 20 мкм (методом электрохимического травления или механической шлифовки [2]) можно отнести к поверхностной проводимости кристаллов  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ , которая определяется, в основном, поверхностными состояниями. Об этом свидетельствуют и измерения проводимые на поверхностях, полученных раскальванием образцов кристаллов. Из рис.2 следует, что данная проводимость почти не зависит от объемной проводимости кристаллов. Наши эксперименты показали, что поверхностная проводимость кристаллов  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  не зависит также от температуры. Это свидетельствует о том, что концентрация поверхностных состояний, определяющих поверхностную проводимость значительно превосходит концентрацию объемных носителей тока, и они при ~ 77 K полностью ионизированы.

- [1] В.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов. В кн. "Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ " М., Наука, 1972, 320 с.
- [2] Т.Д. Алиева, Д.Ш. Абдинов, Э.Ю. Салаев. Изв. АН СССР, Неорганические материалы, 1981, т.17, №10, с. 1773-1776.

- [3] М.Г. Дик, Л.Н. Рыбина, А.Н. Дубровина, Д.Ш. Абдинов. Изв. АН СССР, Неорганические материалы, 1988, т. 24, № 4, с. 688-690.
- [4] Р.Н. Рубинштейн, В.А. Фистуль. Докл. АН СССР, 1959, т.125, № 3, с. 542-545.

G.Z. Bağıyeva, N.B. Mustafayev, N.Q. Sadıqov

## МÜХТƏLİF HƏCMİ MÜQAVİMƏTLİ EKSTRUZİYA OLUNMUŞ $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ -VƏ $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ BƏRK MƏHLULU NÜMUNƏLƏRDƏ SƏTH KEÇİRİCİLİYI

$\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  və  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  berk möhlulu ekstruziya nümunelerinde səth keçiriciliyinin ( $\sigma_s$ ) həcmi müqavimetdən ( $\rho$ ) həmin nümunelerin termoelektrik xassələrinin səth işləmələrindən asılılığı tədqiq olunmuşdur. Müyyənen edilmişdir ki, səth pozuntuları aradan götürüldükden sonra nümunelerin termoelektrik effektiviliyi ~20 % artır. Səthi işləməmiş nümunelərdə xüsusi müqavimetin artması ilə  $\sigma_s$  azalır, səthi işləmədən sonra isə  $\sigma_s$ ,  $\sigma_s/\rho$ -dan asılı olur. Ahanlıq eksperimental nticələr keşilən zamanı səth tebeqesinde baş verən stekiometrik pozuntular əsasında izah olunur.

G.Z. Bagiyeva, N.B. Mustafayev, N.G. Sadigov

SURFACE CONDUCTIVITY OF EXTRUDED SAMPLES OF  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  AND  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  SOLID SOLUTIONS WITH DIFFERENT BULK RESISTIVITY.

A dependence of cutting surface conductivity ( $\sigma_s$ ) on bulk conductivity ( $\rho$ ) of extruded samples of  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  and  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  solid solutions and thermoelectrical properties of these samples on the surface treatment have been investigated. It is shown that after the removing of distorted surface layer thermoelectrical efficiency increases up to ~ 20 %. For untreated surfaces  $\sigma_s$  decreases with increasing of  $\rho$  while for treated surfaces  $\sigma_s$  is independent  $\rho$ . Experimental results are explained on the suggestions of stoichiometry disturbances originated in surface layer of the samples under the crystal cutting.

Дата поступления: 09.04.97

Редактор: Д.Ш. Абдисов