

ПОВЕРХНОСТНАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ЭКСТРУДИРОВАННЫХ ОБРАЗЦОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ И $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$

Г.З. БАГИЕВА, Д.З. АХМЕДОВА, Н.Б. МУСТАФАЕВ, Г. Д.АБДИНОВА, Н.Г. САДИГОВ

Институт Фотозлектроники АН Азерб. Республики

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

Исследована поверхностная проводимость σ_s экструдированных образцов твердых растворов $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ и $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ в вакууме, открытом воздухе и в атмосфере кислорода в интервале температур 77 - 470 К. Выяснено, что поверхность среза экструдированных образцов нарушена меньше, чем монокристаллических образцов. Однако характер изменения σ_s с температурой и от состава окружающей среды в экструдированных и монокристаллических образцах почти одинаковые.

Учитывая существенную роль поверхности ветвей с малыми геометрическими размерами (≤ 1 мм) в формировании термоэлектрических свойств термоэлементов на их основе и тенденцию к микроминиатюризации термоэлементов, а также перспективы применения экструдированного термоэлектрического материала, в данной работе была исследована поверхностная проводимость экструдированных образцов твердых растворов $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ и $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ в интервале температур 77 - 470 К.

Технологические схемы получения экструдированных образцов для указанных твердых растворов были одинаковые. Однако, режимы их экструзии и послеекструзионной обработки отличались и были установлены экспериментально. Технология получения экструдированных брусков состоит из следующих последовательных операций: дробление синтезированного материала и отбор фракции с необходимым размером зерен порошка; получение брикетов из исходного порошка; подплавление брикетов; экструзия материала (брикетов); термообработка экструдированного материала.

Образцы для исследования поверхностной проводимости вырезались с помощью электроэрозионной или струнной резки из слитков в форме параллелепипеда, а затем разрезались по плоскости диагонали на две идентичных клинообразных образца.

На полученных диагональных плоскостях клинообразных образцов методом клина [1] была исследована температурная зависимость поверхностной проводимости. Измерения проводились в вакууме $\sim 1,33 \cdot 10^{-2}$ Па, на воздухе при атмосферном давлении и в атмосфере кислорода давлением $\sim 1,03 \cdot 10^5$ Па.

Температурная зависимость поверхностной проводимости экструдированных образцов $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ и $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ представлена на рис. 1-3.

Видно, что во всем интервале температур значения поверхностной проводимости необработанных экструдированных образцов в несколько раз меньше, чем монокристаллических [2] образцов. Однако, характер температурной зависимости σ_s в обоих случаях почти одинаковый.

После обработки поверхности среза образцов значения температурной зависимости σ_s для монокристаллических и экструдированных образцов приближаются друг к другу и почти не зависят от температуры и состава окружающей среды.

При изготовлении образцов из слитков монокристаллов или экструдированных твердых растворов $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ и $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ на поверхности среза возникает нарушен-

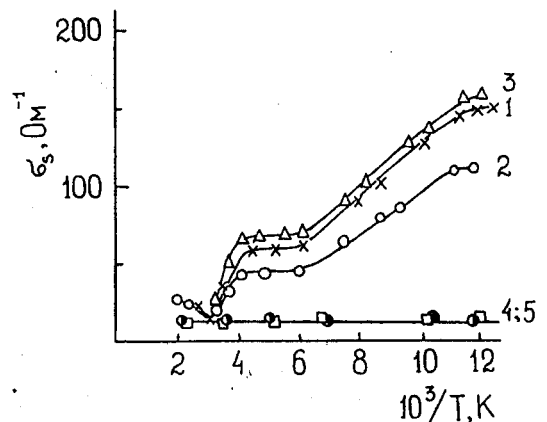


Рис. 1. Температурная зависимость поверхностной проводимости экструдированных образцов $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$. 1-3 соответствуют измерениям на необработанных образцах в вакууме, в воздухе и в атмосфере кислорода; 4-5 соответствуют образцам, поверхности которых обработаны электрохимическим травлением и механической шлифовкой.

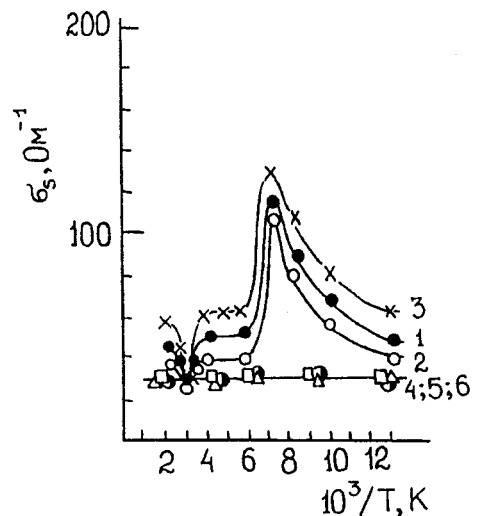


Рис. 2. Температурная зависимость поверхностной проводимости экструдированных брусков $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$, вырезанных электроэрозионной резкой. 1-3 соответствуют измерениям на необработанных образцах в вакууме, в воздухе и в атмосфере кислорода; 4-5 соответствуют образцам, поверхности которых обработаны электрохимическим травлением и механической шлифовкой; 6 - соответствует измерению на естественном поверхности образца.

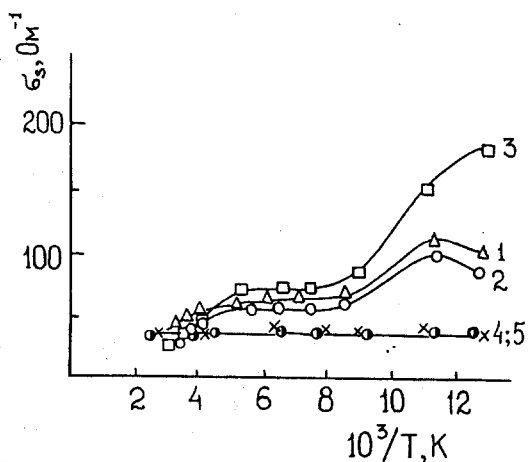


Рис.3. Температурная зависимость поверхностной проводимости экструдированных брусков $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$, вырезанных струнной резкой. Обозначения те же как на рис.2.

ный слой толщиной ~10-20 мкм [3]. Электрические свойства этого слоя и их зависимость от внешних факторов, в том числе от температуры, коренным образом отличаются от электрических свойств естественной поверхности этих твердых растворов.

Кривые травления и рентгеновские данные [3] показывают, что нарушенный поверхностный слой состоит из двух подслоев. Первый наружный поликристаллический слой содержит ненасыщенные связи (из-за частичного нарушения стехиометрии в результате сгорания и улетучивания легколетучего компонента теллура и селена при резке), легко взаимодействующие с компонентами окружающей среды. Кроме того, нарушенный слой содержит в себе многочисленные структурные дефекты, создающие в запрещенной зоне различные энергетические уровни и влияющие на значение и температурные зависимости проводимости слоя. Из температурной зависимости σ_s первого подслоя на поверхности твердого раствора $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ выявлен уровень с энергией активации ~0,14 эВ, а в случае твердого раствора $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ - уровни с энергиями активизации 0,07 и 0,28 эВ. Эта часть нарушенного слоя существенно рыхлая и пористая. Вследствие этого, слой является хорошим абсорбентом, атомы и молекулы окружающей среды легко диффундируют в него.

В экструдированном материале глубина первого нарушенного слоя имеет размер 3-5 зерен (т.е. 8-12 мкм).

Второй нарушенный слой состоит из сильно деформированного поликристаллического слоя данного состава.

После травления в течение 30-40 мин. выявляется собственная структура материала, т.е. истинная поверхность твердого раствора $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ или $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$. Важным является тот факт, что на проводимость освобожденной от нарушенного слоя поверхности образцов твердого раствора $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ не влияют состав окружающей среды и температура.

В собственной поверхности образцов твердых растворов $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ и $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ вдоль слоев, связи сильные и насыщенные. Это исключает диффузию атомов и молекул окружающей среды в слой, и, тем самым, влияние окружающей среды на поверхностную проводимость образцов. В собственном поверхностном слое концентрация носителей тока значительно ниже, чем в нарушенном слое. Поэтому проводимость собственной поверхности кристаллов и экструдированных образцов твердых растворов $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ и $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ меньше, чем поверхности среза образцов до обработки.

Кроме того, кинетика травления поверхности совместно с рентгеновскими данными показывают, что первый нарушенный подслоем в случае твердого раствора $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ снимается электрохимическим травлением в ~3-4 раза быстрее, чем в случае твердого раствора $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$. С другой стороны, скорость травления второго подслоя (поликристаллического стехиометрического слоя) в случае монокристаллических образцов больше, чем в случае экструдированных образцов. Эти данные говорят о том, что первый нарушенный подслоем на поверхности среза твердого раствора $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ более рыхлый, чем на поверхности твердого раствора $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$. Поэтому поверхностная проводимость образцов $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$, не подвергавшихся обработке, в 2-3 раза меньше, чем поверхностная проводимость твердого раствора $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$.

Опыты также показывают, что в случае поверхности, полученной струнной резкой, кривые температурной зависимости σ_s экструдированных образцов твердого раствора $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ существенно сглажены, и пикообразные максимумы и минимумы на этих кривых отсутствуют.

Механическая прочность экструдированных образцов твердого раствора $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ в 3-4 раза превышает прочность монокристаллических образцов. Это приводит к тому, что при изготовлении образцов из экструдированных прутков способом струнной резки, поверхность среза нарушается в меньшей степени, чем в случае монокристаллических образцов. Вследствие этого, в таком поверхностном слое отсутствуют дефекты, создающие уровни в запрещенной зоне, а кривые температурной зависимости σ_s сглажены по сравнению с кривыми температурной зависимости σ_s для поверхностного слоя монокристаллических образцов.

Приведенные экспериментальные данные показывают, что для стабилизации параметров термоэлементов на основе твердых растворов систем $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ и $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ и исключения влияния внешних факторов на характеристики этих термоэлементов, их поверхность должна быть освобождена от нарушенного слоя. При этом электрические и рентгеновские данные показывают, что при резке элементов экструдированных слитков твердых растворов $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ и $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ как электроэрозионным, так и струнным способами, поверхность среза нарушается меньше, чем при резке элементов монокристаллических слитков.

[1] Р.Н. Рубинштейн, В.И. Фистуль. Докл. АН СССР, 1959, т. 125, № 3, с. 542-545.

[2] Г.З. Багиева, Н.Б. Мустафаев, Н.Г. Садигов, Д.Ш. Абдинов. Неорг. материалы, 1998, т. 34, № 7, с. 808-810.

[3] М.Г. Дик, Л.Н. Рыбина, А.Н. Дубровина, Д.Ш. Абдинов. Изв. АН СССР, Неорг. материалы, 1988, т. 24, № 4, с. 688-690.

G.Z. Bağiyeva, C.Z. Əhmədova, N.B. Mustafayev, G.C. Abdinova, N.Q. Sadıqov

**Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te₃ VƏ Bi₂Te_{2,7}Se_{0,3} BƏRK MƏHLULLARI EKSTRUZIYA OLUNMUŞ NÜMUNƏLƏRİNDƏ SƏTH
KEÇİRİCİLİYİ**

Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te₃ və Bi₂Te_{2,7}Se_{0,3} bərk məhlullarını ekstruziya üsulu ilə alınmış nümunələrinin müxtəlif mühitlərdə 77-470 K intervalında səth keçiriciliyi tədqiq edilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, ekstruziya üsulu ilə alınmış nümunələrin kəsilmə səthi monokristal nümunələrə nisbətən daha az pozulur. Lakin hər iki halda σ_s -in temperatur və ətraf mühitdən asılılığı eyni xarakterdə olur.

G.Z. Bagiyeva, D.Z. Akhmedova, N.B. Mustafayev, G.D. Abdinova, N.G. Sadigov

SURFACE CONDUCTIVITY OF THE EXTRUDED SAMPLES OF Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te₃ AND Bi₂Te_{2,7}Se_{0,3}SOLID SOLUTION

Surface conductivity σ_s of the extruded samples of Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te₃ and Bi₂Te_{2,7}Se_{0,3} solid solutions have been investigated in vacuum, open air and oxygen atmosphere over 77 - 470 K temperature range. It is ascertained that cutting surface of the extruded samples are distorted less in comparison to monocrystalline ones. However, character of variations of σ_s depending on temperature and composition of ambient atmosphere are approximately same one for extruded samples and monocrystalline ones.

Дата поступления: 20.09.99

Редактор: Д.Ш. Абдинов