

ТЕКСТУРА ДЕФОРМАЦИИ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ЭКСТРУДИРОВАННЫХ ОБРАЗЦОВ $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ И $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ С РАЗЛИЧНЫМИ РАЗМЕРАМИ ЗЕРЕН

М.М. ТАГИЕВ

*Институт Физики НАН Азербайджана
AZ-1143, Баку, пр.Г.Джавида, 33*

Bi_2Te_3 əsasında olan bərk məhlulda ekstruziyada alınan tekstura tədqiq edilmiş və bu nümunələrin termoelektrik xüsusiyyətlərinin teksturanın dərəcəsiindən asılılığı öyrənilmişdir. Dənələrin ölçüləri, teksturanın dərəcəsi və nümunələrin termoelektrik parametrlərinin qiymətləri arasında əlaqələr müəyyən edilmişdir.

Исследованы особенности формирования текстуры в твердых растворах на основе Bi_2Te_3 при экструзии, а также зависимость термоэлектрических свойств этих образцов от степени текстуры. Установлены корреляции между размерами зерен, степенью текстуры и значениями термоэлектрических параметров образцов.

The features of formation of the texture in solid solutions on the basis of Bi_2Te_3 under extrusion, as well as the dependence of the thermoelectric properties of these samples on the texture degree have been investigated. The correlation between the grain sizes, a texture degree and values of thermoelectric parameters of samples have been established.

Получение текстурированных поликристаллов методом экструзии является одним из перспективных путей улучшения термоэлектрических и механических свойств полупроводниковых материалов [1,2]. Особенности формирования текстуры в прессованных термоэлектрических материалах на основе Bi_2Te_3 рассматривали в [3-6]. Установлено, что этим материалам свойственно некоторое упорядочение ориентации зерен: их плоскости спайности расположены преимущественно перпендикулярно направлению прессования [3]. Механизм образования ориентированной структуры обычно связывают с образованием текстуры укладки, когда неравновесные зерна, ограниченные по широкой стороне плоскостью скола, при засыпке в пресс-форму принимают преимущественно положение соответствующее устойчивому положению "пластинка"[4,5]. В [3] отмечается, что преимущественная ориентация зерен приводит к анизотропии свойств прессованного материала.

В ряде случаев указывается на отрицательное влияние текстуры на термоэлектрическую эффективность прессованных материалов. Так, из-за трения материала о стенки пресс-формы во время прессования $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ и $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ на поверхности образцов появляется слой, в котором зерна ориентируются неблагоприятно. Этот слой имеет толщину, равную одному-двум средним размерам зерен. После удаления поверхностного слоя толщиной 0,5 мм термоэлектрическая эффективность этого материала повышается на 10%.

Целью настоящей работы является исследование особенностей формирования текстуры и влияние текстуры на термоэлектрические свойства в экструдированных образцах $\text{p-Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ и $\text{p-Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$. Экструдированные образцы были получены из порошков синтезированного материала зерен 50; 100; 160; 200; 315; 630; 1000 мкм.

Были исследованы электропроводность (σ), коэффициенты термоэдс (α), Холла (R_x) и теплопроводности (χ) в интервале температур 77-300К образцов после экструзии и этих же образцов, прошедших отжиг в вакууме $\sim 10^{-3}$ Па при ~ 690 К. Измерение электрических и тепловых параметров проводились вдоль оси экструзии.

Результаты измерений представлены на рис.1-3. Из рисунков следует, что зависимости σ и α образцов от дисперсности исходных порошков носят немонотонный характер и немонотонность проявляется особенно при малых значениях размеров зерен (d). При этом отжиг образцов несколько меняет характер зависимости σ и α от d . На неотожженных образцах при 77 и 300К на кривых зависимости σ и α от d при $d=200$ мкм наблюдаются минимумы. После отжига на этих кривых минимумы при $d=200$ мкм фактически исчезают и на кривых появляются максимумы при $d=100$ мкм. При этом после $d=630$ мкм с ростом d в неотожженных образцах наблюдается тенденция к уменьшению σ , а в отожженных образцах, наоборот, к росту σ . Описанная зависимость σ от d удовлетворительно коррелируется с обратной зависимостью α от d в этих образцах. Удовлетворительно корреляция наблюдается и в зависимости σ и χ от d и отжига.

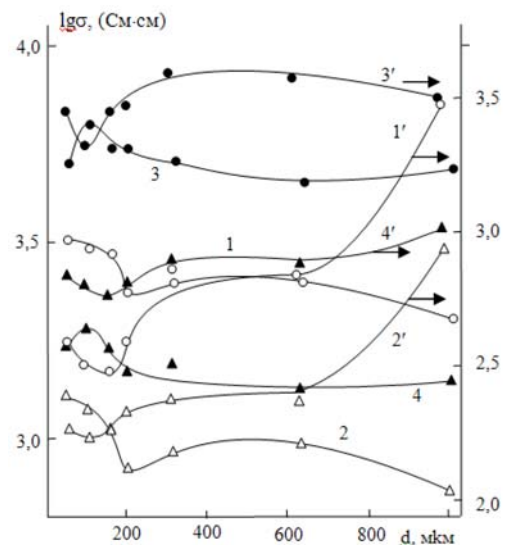


Рис.1. Зависимость электропроводности экструдированных образцов твердого раствора $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ (кривые 1; 2; 3 и 4) и $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ (кривые 1'; 2'; 3' и 4') при 77К (1, 3, 1', 3') и 300К (2, 4, 2', 4') до (1, 2, 1', 2') и после (3, 4, 3', 4') отжига от размеров зерен исходного порошка

При экструзии за счет пластической деформации в образцах твердого раствора $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ и $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ одновременно происходит образование текстуры и структурных дефектов. По-видимому, характер зависимости σ , α и χ от d также после экструзионного отжига на эти зависимости обусловлены вкладами, вносимыми текстурой и дефектами.

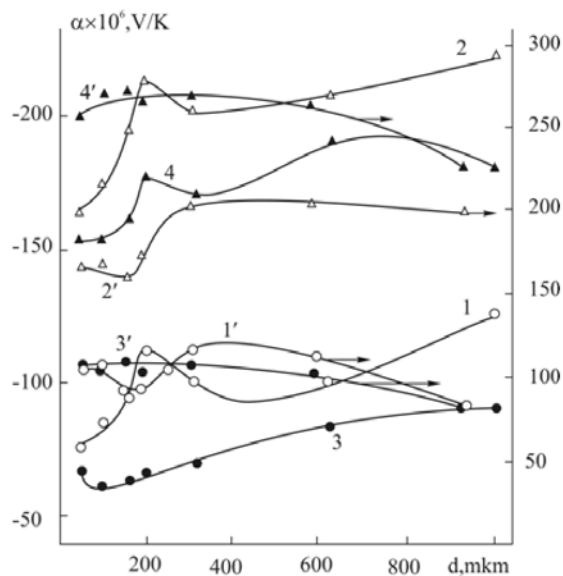


Рис.2. Зависимость коэффициента термо.э.д.с. α экструдированных образцов твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ (1,2,3,4) и $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ (1',2',3',4') при 77К (1,3, 1',3') и 300К (2,4, 2',4') до (1,2, 1',2') и после (3,4, 3',4') отжига от размеров зерен.

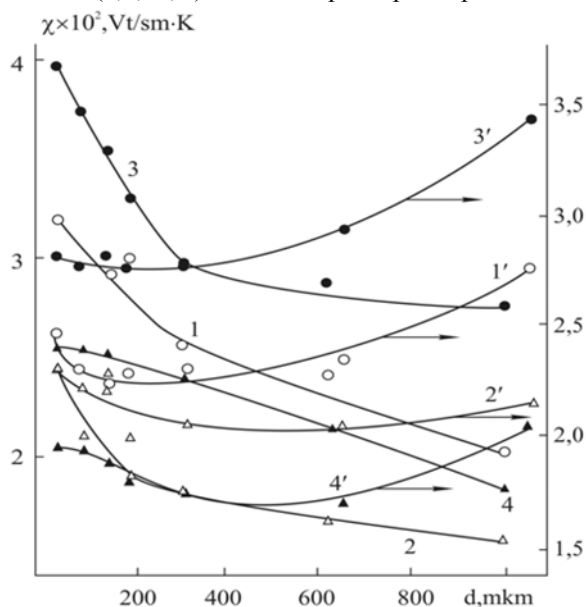


Рис.3. Зависимость коэффициента теплопроводности экструдированных образцов твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ (1,2,3,4) и $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ (1',2',3',4') при 77К (1,3, 1',3') и 300К (2,4, 2',4') до (1,2, 1',2') и после (3,4, 3',4') отжига от размеров зерен исходного порошка.

При этом степень текстуры образцов будет зависеть как от технологических параметров процесса экструзии,

так и после экструзионной термообработки. При термообработке текстурированных поликристаллических твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ и $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ совершается рекристаллизация, сопровождаемая, как правило, изменением характера текстуры. При термообработке может возникнуть и разориентация зерен за счет тепловой энергии, т.е. изменение степени текстуры экструдированного образца [1].

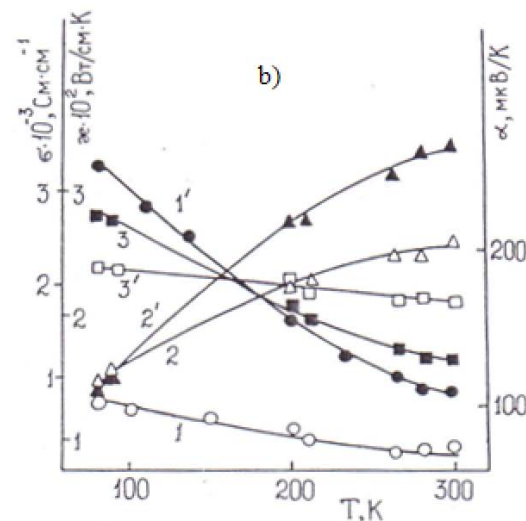
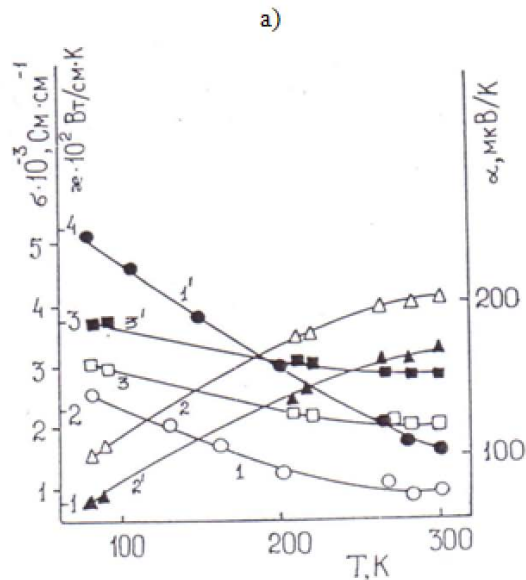


Рис.4. Температурная зависимость электропроводности (1,1'), коэффициента термо.э.д.с. (2,2') и теплопроводности (3,3') экструдированных образцов $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ (а) и $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ (б) с размерами зерен $\sim 315\text{мкм}$ до (1,2,3) и после (1',2',3') термообработки.

Результаты рентгеновских исследований зависимости степени текстуры в неотожженных и отожженных образцах от размеров зерен представлены в таблице 1.

При этом, степень текстуры на основе порошка с размерами зерен $\sim 50\text{мкм}$ была принята за единицу.

Из таблицы видно, что степень текстуры образцов в зависимости от размеров частиц также проходит через минимум при размере частиц $\sim 200\text{мкм}$. Кроме того,

отжиг приводит к уменьшению степени текстуры образцов.

Наиболее сильное уменьшение степени текстуры при отжиге происходит в образцах с размерами частиц ~50мкм. С ростом размеров частиц влияние отжига на

степень текстуры ослабляется и в случае образцов с размерами частиц ~1000мкм отжиг на степень текстуры не влияет.

Таблица 1

Зависимость степени текстуры экструдированных образцов $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$ и $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$ от размеров частиц исходного порошка

№	Размер частиц, мкм	Степень текстуры образца в отн. единицах			
		$Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$		$Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$	
		До отжига	После отжига	До отжига	После отжига
1	50	1,0	0,35	1,0	0,70
2	100	0,60	0,40	0,86	0,75
3	160	0,52	0,30	0,67	0,50
4	200	0,45	0,25	0,70	0,55
5	315	0,65	0,50	0,73	0,65
6	630	0,65	0,50	0,76	0,70
7	1000	0,55	0,55	0,75	0,72

Можно предполагать, что при минимальных размерах зерен ($d=50$ мкм) в брикетах, из-за малой энергии требуемой для ориентации зерен, происходит максимальная текстура в структуре образца при деформации. Из-за наиболее высокой дисперсности среди исследованных образцов, образцы с $d=50$ мкм обладают и высокой концентрацией носителей тока. Потому что, чем меньше зерно, тем больше доля случайных границ, т.е. тем больше структурных дефектов. Эти структурные дефекты, в свою очередь, могут создавать электроактивные центры в образце. С ростом размеров частиц растет и энергия, требуемая для ориентации зерен, т.е. образование текстуры. Вследствие того, что экструзия материала проводится при ~655K при экструзии одновременно происходит и тепловая разориентация зерен, т.е. частичное разрушение текстуры, происходящее за счет деформации. С ростом d превалирует процесс ослабления теплового разрушение текстуры и упорядоченность в структуре растет. В образцах с $d \approx 200$ мкм носители заряда обладают

относительно малой подвижностью и рассеиваются, в основном, от структурных дефектов. При отжиге происходит залечивание структурных дефектов и одновременно частичное разрушение текстуры. Это приводит к росту подвижности носителей заряда. Поэтому после отжига сильно увеличивается σ , несколько уменьшается α и зависимость α от d противоположна зависимости σ от d .

Отметим, что об увеличении концентрации носителей тока с уменьшением размеров зерен в образцах свидетельствует и полученные нами данные по коэффициентам Холла и термо э.д.с. при ~77K. (Табл.2)

Вышеприведенными соображениями удовлетворительно объясняются и зависимости теплопроводности образцов от дисперсности исходного порошка и от отжига.

Из таблицы 2 следует, что изменение теплопроводности образцов при отжиге и в зависимости от размеров зерен обусловлено изменением как электронной части (χ_s) так и фононной части (χ_p) теплопроводности.

Таблица 2

Зависимость решеточной (χ_p) и электронной (χ_s) составляющих теплопроводности, коэффициента термо-э.д.с. (α) и отношение R_x/R_{x0} при 77K от размеров зерен

№	Разм. зерен, мкм	$\chi_p \times 10^2$, Вт/см.К		$\chi_s \times 10^2$, Вт/см.К		α , мкВ/К		R_x/R_{x0}
		До отжига	После отжига	До отжига	После отжига	До отжига	После отжига	
		1	50	1,88	1,53	0,65	1,03	
2	100	1,51	1,24	0,61	1,31	85	62	2,3
3	160	1,77	1,35	0,57	1,18	94	64	2,7
4	200	1,46	1,39	0,45	1,13	112	67	3,1
5	315	1,38	1,36	0,45	1,04	100	70	3,7
6	630	1,23	1,31	0,46	0,85	100	83	3,9
7	1000	1,23	0,86	0,39	0,96	125	90	4,3

При этом, зависимости χ_s и χ_p от d и от отжига соответствуют зависимостям σ от степени текстуры (от d) и от отжига.

Исследованы также температурные зависимости σ , α и χ образцов. Такая зависимость на примере образцов с размерами зерен ~315мкм представлена на рис.4. Выяснено, что характер температурной зависимости

ТЕКСТУРА ДЕФОРМАЦИИ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ЭКСТРУДИРОВАННЫХ ОБРАЗЦОВ...

указанных параметров для порошков с различными размерами зерен одинаковый. Однако, во всех случаях после термообработки крутизна температурной зависимости σ значительно растет (до $\sim 1,3$ раза) и степень в зависимости $\sigma \sim T^{-n}$ и $\mu \sim T^{-n}$ приближается к -

1,5. Это еще раз подтверждает, что электроны при низких температурах рассеиваются от структурных дефектов. После термообработки структурные точечные дефекты залечиваются и в рассеянии электронов основную роль играют акустические колебания решетки.

-
- [1]. *С.С.Горелик, М.Я. Дашевский* Материаловедения полупроводников и диэлектриков. М.: Металлургия. 1988. 574с.
- [2]. *М.М.Тагиев, З.Ф.Агаев, Д.Ш. Абдинов* Термоэлектрические свойства экструдированных образцов $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$. Неорган. материалы. 1994. Т.30. №3.
- [3]. *Б.М.Гольцман, В.А.Кудинов, И.А. Смирнов* Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 . М.: Наука, 1972, 320с.
- [4]. *Л.Д.Дудкин, А.С.Каган, Б.К.Воронов и др.* Анизотропия электрических характеристик образцов, сформированных из порошка термоэлектрических материалов. Изв.АН СССР. Неорг. материалы. 1976. Т.12. №8 .
- [5]. *Л.Д.Дудкин, Н.П.Зыкова, С.Н. Люскин* Анизотропия электрических свойств низкотемпературных материалов Изв.АН СССР. Неорг. материалы. 1970. Т.6. №1
- [6]. *А.Ф.Семизоров, А.Б.Беликов, И.В.Мельничук, Ю.И.Маковичук* Особенности структуры и свойства прессованного материала $p\text{-Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$. Неорган. материалы. 1990. Т.26. №12.

Daxil olunub: 01.07.2007