

## ЭКСТРУДИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

### $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ , $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ И $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$

М.М. ТАГИЕВ

*Институт Физики им. академика Г.М.Абдуллаева*

*НАН Азербайджана*

*AZ - 1143 Баку, пр. Г. Джавида 33*

Ekstruziya rejiminin, dənəciklərin ölçülərinin, teksturanın, aşqar və modifikatorun, termik işlənmənin  $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ ,  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  və  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  bərk məhlullarının elektrik və istilik xassələrinə təsiri üzrə tədqiqatların nəticələri ümumiləşdirilmiş, bu sistemlərdə elektron və fononların daşınma mexanizmi müəyyən edilmişdir, onların tətbiq imkanları aşkar edilmişdir.

Обобщены результаты исследований по влиянию режима экструзии, размеров зерен, текстуры, примесей и модификаторов, термической обработки на электрические и тепловые свойства твердых растворов  $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ ,  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ . Установлены механизмы переноса электронов и фононов в этих системах, выявлены возможности их практического применения.

Results of researches on influence of the extrusion mode, grains size, structure, impurity and modifiers as well as thermal processing on electrical thermal properties of  $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ ,  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  and  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  solid solutions have been generalized. Mechanisms of electron and phonon transport in these systems have been established, opportunities of their practical application have been revealed.

Наиболее эффективными термо- и магнитотермоэлектрическими материалами в области температур 77- 200К и 200-350К являются монокристаллы твердых растворов на основе системы Bi-Sb и Bi-Sb-Te-Se соответственно. Недостатком таких монокристаллических материалов является малая механическая прочность из-за слоистости структуры, что ограничивает их практическое применение. Материалы с достаточно высокой прочностью можно получить методом экструзии [1-4].

В данной работе приводятся обобщенные результаты исследований структуры, электрических и тепловых свойств экструдированных образцов твердых растворов  $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ ,  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  с различными примесями. Экструдированные бруски твердого раствора были получены в следующей технологической последовательности: размельчение синтезированного материала и отбор фракции с размерами зерен 50; 100; 160; 200; 315; 630 и 1000мкм; механическое смешивание порошков ППВ и модификатора; изготовление из каждой фракции методом холодного прессования заготовок (брикетов); экструзия брикетов. В качестве модифицирующих фаз использовались частицы  $\text{ZrO}_2$  с размерами ~50нм и температурой плавления ~2950К.

Прессование велось при 300К и давлении ~ 3,5т/см<sup>2</sup> для твердого раствора  $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$  и ~ 4,0 т/см<sup>2</sup> для твердых растворов на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ; диаметр брикетов составлял ~30мм. Технологические параметры процесса экструзии (температура, скорость, давление, коэффициент вытяжки и др.) выбирали такими, чтобы формирование брусков проходило в условиях сверхпластичности без макро- и микронарушений. Экструзия проводилась на гидравлическом прессе марки МС-1000. Технологические параметры экструзии для:

а)  $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$  - температура  $T_3 = 475 \pm 3$  К, давление  $P_3 = 4,8$ т/см<sup>2</sup>; б)  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  - температура  $T_3 = 663 \pm 3$  К, давление  $P_3 = 8$ т/см<sup>2</sup>; в)  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  - температура  $T_3 = 653 \pm 3$  К; давление  $P_3 = 9$  т/см<sup>2</sup>.

Выяснено, что послеэкструзионный отжиг оказывает существенное влияние на электрофизические свойства экструдированных материалов. Установлен следующий оптимальный режим отжига образцов после экструзии при вакууме ~10<sup>-2</sup> Па: для  $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$  при температуре ~503К в течение 5 часов; для  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  при температуре ~690К; для  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  при температуре ~660К в течение 10 часов.

Измерения электрических и тепловых параметров проводились вдоль оси экструзии в интервале температур 77-300К и напряженности магнитного поля до ~74x10<sup>4</sup> А/м.

С помощью рентгеновской установки ДРОН-3 была исследована текстура экструдированных образцов твердых растворов  $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ ,  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  [5,6]. Выяснено, что при экструзии поликристаллического материала возникает аксиальная текстура вдоль оси экструзии. Одновременно, в результате пластической деформации возникают различные дефекты кристаллической решетки в отдельно взятых зернах. При этом, указанные структурные дефекты преимущественно сосредотачиваются между плоскостями спайности кристаллов.

Выяснено, что в образцах на основе твердого раствора  $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$  максимальная степень текстуры наблюдается в образцах с размерами зерен ~160-200 мкм (табл.1).

Отжиг при ~503К приводит к уменьшению степени текстуры образцов на 10±20%. Наиболее сильное уменьшение текстуры при отжиге происходит в образцах с размерами частиц ~50мкм. С ростом размеров частиц энергия, требуемая для ориентации зерен, растет и поэтому влияние отжига на степень текстуры ослабляется и в случае образцов с размерами частиц ~630мкм отжиг на степень текстуры почти не влияет.

В образцах твердого раствора  $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$  при 77К во всех случаях наблюдается значительное магнитосопрото-

тивление. При этом, при значениях размеров зерен до 160-200мкм наблюдается отклонение от монотонной зависимости магнитосопротивления от размеров зерен. После размеров зерен  $d \approx 160$  мкм с ростом  $d$  магнитосопротивления усиливается. Значения магнитосопротивления значительно зависят и от термообработки - с термообработкой магнитосопротивление образцов существенно растет.

Опыты показали, что характер зависимости удельного сопротивления (а также и коэффициентов термо э.д.с. и Холла) от напряженности магнитного поля как неотожженных, так и отожженных образцов сохраняется

и при  $\sim 300$ К. Однако при  $\sim 300$ К влияния термообработки и магнитного поля на кинетические параметры сильно ослаблено.

Видно, что при  $\sim 77$ К для всех образцов после термообработки  $\alpha$  несколько растет. Кроме того,  $\alpha$  существенно увеличивается с ростом  $H$ . При этом, зависимость  $\alpha$  от  $H$  для отожженных образцов сильнее, чем для неотожженных образцов. После термообработки растет и коэффициент Холла образцов. Однако  $R_x$  не имеет заметной зависимости от  $H$ .

Таблица 1  
Зависимости степени текстуры (при  $\sim 300$ К), магнитосопротивления ( $\Delta\rho/\rho$ ), коэффициента термоэ.д.с ( $\alpha$ ), коэффициента теплопроводности ( $\chi$ ) от размеров зерен и напряженности магнитного поля при  $\sim 77$ К

Размеры зерен, мкм	Степень текстуры в отн. едлин.	Без отжига					После отжига					
		H=16x10 <sup>4</sup> А/м		H=74x10 <sup>4</sup> А/м		H=0	H=16x10 <sup>4</sup> А/м		H=74x10 <sup>4</sup> А/м		H=0	
		$\Delta\rho/\rho$	$\alpha$ , мкВ/К	$\Delta\rho/\rho$	$\alpha$ , мкВ/К	$\chi \times 10^2$ , Вт/(смК)	$\Delta\rho/\rho$	$\alpha$ , мкВ/К	$\Delta\rho/\rho$	$\alpha$ , мкВ/К	$\chi \times 10^2$ , Вт/(смК)	
50	1,0	10	94	74	142	3,5	0,38	19	140	102	153	4,8
100	0,50	4	96	68	145	3,3	0,40	5	142	83	155	4,4
160	0,60	7	75	57	110	3,2	0,48	4	132	81	147	4,1
200	0,62	14	78	63	115	2,9	0,46	19	134	99	152	4,0
315	0,48	16	128	103	167	2,35	0,39	18	157	174	168	3,0
630	0,60	18	170	107	221	2,15	0,55	74	174	318	216	2,8

В неотожженных образцах при низких температурах носители заряда, в основном, рассеиваются от структурных дефектов и границ зерен. С ростом размеров зерен концентрация дефектов внутри зерен, а также границы зерен уменьшаются. Поэтому, с ростом размеров зерен подвижность носителей заряда в образце растет и их концентрация, обусловленная ионизированными дефектами, уменьшается. Это приводит к усилению магнитосопротивления с ростом размеров зерен.

При приложении к образцу магнитного поля происходит некоторое перераспределение ролей различных носителей в общем токе. Вклад в ток слаборассеивающихся носителей заряда уменьшается, ввиду увеличения сопротивления их движению, что при неизменном общем токе должно повлечь за собой увеличение вклада сильнорассеивающихся частиц. Такое перераспределение вклада носителей в ток приводит к изменению средней энергии носителей заряда. При термообработке в экструдированных образцах твердого раствора  $Bi_{0,85}Sb_{0,15}$  с различными размерами зерен начинает превалировать рассеяние на акустических фононах, которому быстрые носители заряда подвержены в большей мере, чем медленные. Поэтому в этих образцах, размещенных в магнитном поле, общий ток быстрых носителей возрастает, и следовательно, растет средняя энергия носителей заряда в образце. В результате, термоэдс в этих образцах в магнитном поле растет сильнее, чем в неотожженных образцах.

Расчеты показали, что с ростом размеров зерен и при термообработке значение  $n$  в зависимости  $\mu \sim T^{-n}$  растет. Значение  $n$  в образцах, не прошедших термообработку, в зависимости от размеров зерен меняется от 1,4 до 1,57. После термообработки значение  $n$  меняется в пределах 1,8÷2,6. Это свидетельствует о том, что при термообработке концентрация структурных дефектов уменьшается. Аналогичные результаты получены и для систем Bi-Sb-Te, Bi-Te-Se.

Выяснено, что зависимости  $\sigma$  и  $\alpha$  образцов от дисперсности исходных порошков носят немонотонный характер и немонотонность проявляется особенно при малых размерах зерен.

Отжиг образцов несколько меняет характер зависимости  $\sigma$  и  $\alpha$  от  $d$ . На неотожженных образцах при 77 и 300К на зависимости  $\sigma$  и  $\alpha$  от  $d$  при  $d=200$  мкм наблюдаются минимумы. После отжига минимумы при  $d=200$ мкм фактически исчезают и появляются максимумы при  $d=100$ мкм. После  $d=630$ мкм с ростом  $d$  в неотожженных образцах наблюдается тенденция к уменьшению  $\sigma$ , а в отожженных образцах, наоборот к росту  $\sigma$ . Описанная зависимость  $\sigma$  от  $d$  удовлетворительно коррелируется с обратной зависимостью  $\alpha$  от  $d$  в этих образцах. Удовлетворительная корреляция наблюдается и в зависимостях  $\sigma$  и  $\chi$  от  $d$  и отжига.

Зависимости степени текстуры в неотожженных и отожженных образцах от размеров зерен представлены в таблице 2.

Таблица 2.

Зависимости степени текстуры, решеточной ( $\chi_p$ ) и электронной ( $\chi_s$ ) составляющих теплопроводности и отношение  $R_x/R_{x0}$  при 77К от размеров зерен

Размер зерен, мкм	$\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$		$\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$		$\chi_p \times 10^2$ , Вт/см.К		$\chi_s \times 10^2$ , Вт/см.К		$R_x/R_{x0}$
	До отжига	После отжига	До отжига	После отжига	До отжига	После отжига	До отжига	После отжига	
50	1,0	0,35	1,0	0,70	1,88	1,53	0,65	1,03	1,0
100	0,60	0,40	0,86	0,75	1,51	1,24	0,61	1,31	2,3
160	0,52	0,30	0,67	0,50	1,77	1,35	0,57	1,18	2,7
200	0,45	0,25	0,70	0,55	1,46	1,39	0,45	1,13	3,1
315	0,65	0,50	0,73	0,65	1,38	1,36	0,45	1,04	3,7
630	0,65	0,50	0,76	0,70	1,23	1,31	0,46	0,85	3,9
1000	0,55	0,55	0,75	0,72	1,23	0,86	0,39	0,96	4,3

Из таблицы видно, что степень текстуры образцов в зависимости от размеров частиц также проходит через минимум при  $d=200$  мкм. Кроме того, отжиг приводит к уменьшению степени текстуры образцов. Наиболее сильное уменьшение степени текстуры при отжиге в этих системах также происходит в образцах с размерами частиц  $\sim 50$  мкм. С ростом  $d$  влияние отжига на степень текстуры ослабляется и в случае образцов с  $d=1000$  мкм отжиг на степень текстуры не влияет. Из-за наиболее высокой дисперсности 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.

Об увеличении концентрации носителей тока с уменьшением размеров зерен в образцах свидетельствует и данные коэффициентов Холла и термо э.д.с. при  $\sim 77$ К (табл.2).

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

Из таблицы также следует, что изменение теплопроводности образцов при отжиге и в зависимости от размеров зерен обусловлено изменением как электронной части ( $\chi_s$ ) так и фононной части ( $\chi_p$ ) теплопроводности. При этом, зависимости  $\chi_s$  и  $\chi_p$  от  $d$  и от отжига соответствуют зависимостям  $\sigma$  от степени текстуры (от  $d$ ) и от отжига.

Возникновение текстуры при экструзии приводит к анизотропии электрических и тепловых свойств  $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$ ,  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$  (табл.3).

Таблица 3

Анизотропия параметров  $\sigma, \alpha, \chi$  и  $\mu$  экструдированных образцов при температуре  $\sim 300$ К

Составы	$\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$	$\alpha_{\parallel}/\alpha_{\perp}$	$\chi_{\parallel}/\chi_{\perp}$	$\mu_{\parallel}/\mu_{\perp}$
$\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$	1,29	1,09	1,11	1,60
$\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$	1,4	--	--	1,3
$\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$	1,7	--	1,0	2,08

Введением акцепторных примесей Pb в  $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$  удалось получить высокопрочный материал, в котором анизотропия коэффициента термоэ.д.с.  $\Delta\alpha$  достигает  $\sim 72$  мкВ/К. Этот материал пригоден для изготовления анизотропных термоэлементов [7-9].

Были исследованы влияния различных донорных и акцепторных примесей, а также сложного легирования на электрические и тепловые свойства экструдированных образцов вышеуказанных твердых растворов. При этом опыты проводились в образцах с размерами зерен, в которых наблюдается наилучшая термоэлектрическая добротность [10-14].

Результаты для  $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$  с примесями гадолиния представлены на рисунках 1-2. Видно, что зависимость электрических свойств  $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$  от концентрации Gd немонотонна: с ростом концентрации Gd до 0,01 ат.%  $\sigma$  образца растет, достигает максимума, а затем монотонно падает. Такая концентрационная зависимость  $\sigma$  хорошо коррелируется с зависимостями  $\alpha$  и  $R_x$  от содержания примесей Gd. После термообработки значения  $\sigma$  и  $R_x$  для всех образцов растут, а  $\alpha$  уменьшается. Однако характер зависимости этих параметров от концентрации Gd остается таким же, что и для образцов, не прошедших термообработку.

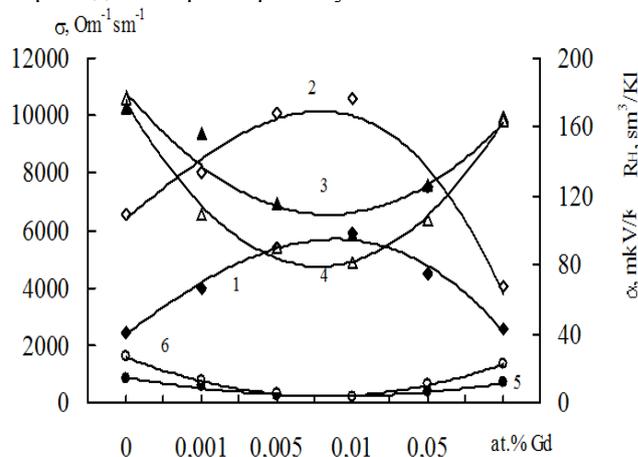


Рис.1. Зависимости электропроводности  $\sigma$  (1,2), коэффициента термо-э.д.с.  $\alpha$  (3,4) и коэффициента Холла  $R_x$  (5,6) экструдированных образцов  $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$  до (1,3,5) и после (2,4,6) термообработки от концентрации Gd.

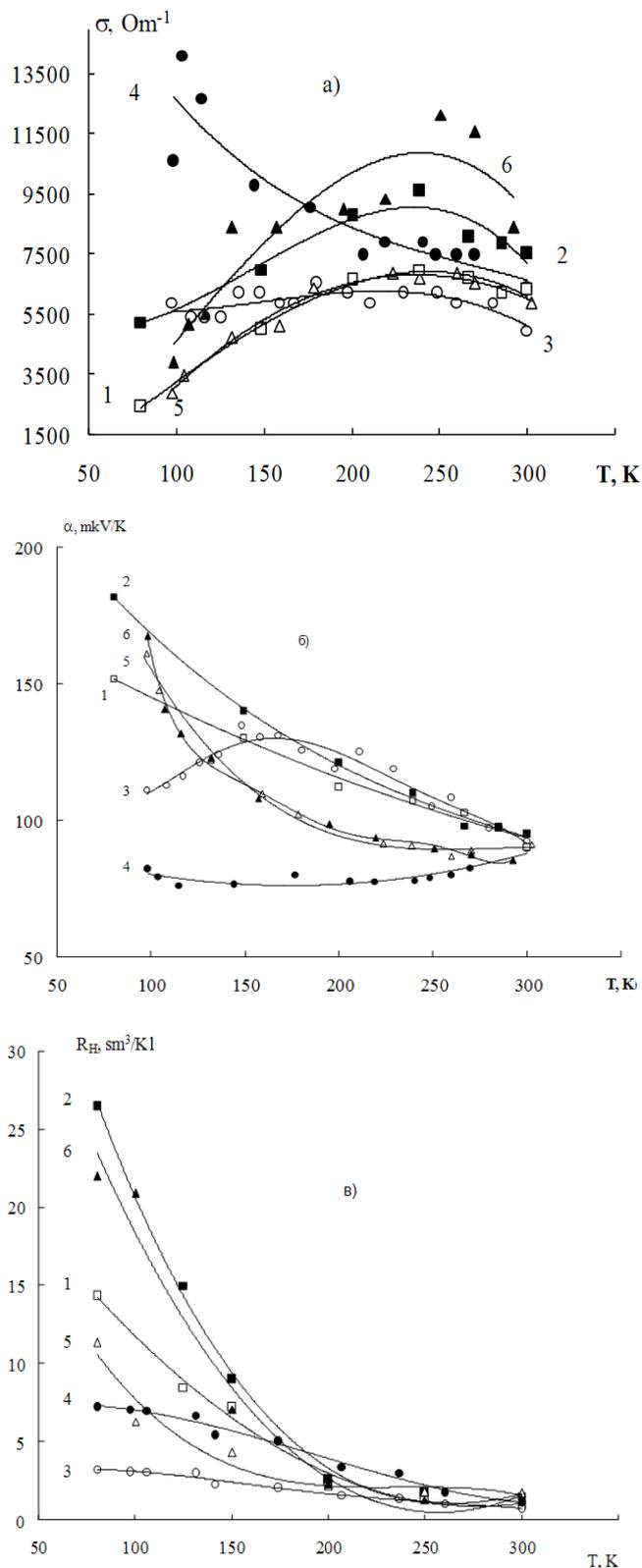


Рис.2. Зависимости электропроводности  $\sigma$  (а), коэффициентов термо-э.д.с. (б) и Холла (в) экструдированных образцов  $Bi_{0.85}Sb_{0.15}$  с примесью Gd до (1,3,5) и после (2,4,6) термообработки от температуры.

Кривые 1,2; 3,4; 5,6 относятся к нелегированным образцам и образцам, легированным 0,01; 0,1 ат.% Gd соответственно.

С ростом температуры  $\sigma$  чистого и примесных образцов до  $\sim 200\div 250K$  растет, а затем падает. Исключение составляют образцы, содержащие 0,005÷0,01 ат.% Gd и прошедшие термообработку, которые во всем интервале температур имеют металлический характер  $\sigma(T)$ . Коэффициент Холла как чистых, так и легированных примесью Gd образцов с ростом температуры монотонно падает. Падения наблюдаются и в зависимости  $\alpha$  от температуры для чистых образцов и в образцах с примесью Gd выше  $\sim 0,01$  ат.%. В неотожженных образцах с 0,05÷0,01 ат.% Gd на кривой  $\alpha(T)$  наблюдается максимум при  $140\div 150K$ , а в случае отожженных образцов  $\alpha(T)$  почти постоянна.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что примеси гадолиния создают донорные центры в  $Bi_{0.85}Sb_{0.15}$ . По-видимому, до 0,01 ат.% примесные атомы гадолиния, распределяясь по образцам  $Bi_{0.85}Sb_{0.15}$  равномерно, приводят к росту концентрации электронов в нем и, следовательно, росту  $\sigma$  и уменьшению  $\alpha$  и  $R_x$ . Выше 0,01 ат.% атомы гадолиния либо не растворяются в  $Bi_{0.85}Sb_{0.15}$ , либо создают электронейтральные группы, состоящие из нескольких атомов. Экстремумы на кривых зависимости  $\sigma$ ,  $\alpha$  и  $R_x$  от концентрации Gd, а также приближение значений этих параметров при больших концентрациях Gd к значениям  $\sigma$  и  $\alpha$  нелегированных образцов  $Bi_{0.85}Sb_{0.15}$  делает второе предположение более вероятным.

Зависимость холловской подвижности ( $\mu=R_x \cdot \sigma$ ) экструдированных образцов  $Bi_{0.85}Sb_{0.15}$  с примесью Gd до и после термообработки показывает, что выше  $110\div 140K$  в образцах превалирует рассеяние электронов от колебаний решетки. При этом, для 0,01 ат.% подвижность наименьшая и превалирующее рассеивание носителей тока от колебаний решетки начинается от  $140K$  и в этом случае значение  $n$  в зависимости  $\mu \sim T^{-n}$  меньше, чем в чистых и содержащих 0,1 ат.% Gd образцах. Для образцов с 0; 0,01 и 0,1 ат.% Gd, не прошедших и прошедших отжиг, значения  $n$  составляют 1,9; 1,45; 1,51 и 2,40; 1,84; 1,91 соответственно. Эти данные показывают, что при концентрациях больше, чем 0,01 ат.% атомы гадолиния в  $Bi_{0.85}Sb_{0.15}$  все больше и больше объединяются в электронейтральные группы.

Отжиг приводит к уменьшению концентрации структурных дефектов в экструдированных образцах  $Bi_{0.85}Sb_{0.15}$ , увеличению подвижности электронов и усилению превалирования рассеивания носителей тока от колебаний решетки.

Эти предположения подтверждаются и зависимостями магнитосопротивления ( $\Delta\rho/\rho_0$ ) и коэффициента термо-э.д.с. ( $\Delta\alpha/\alpha$ ) от напряженности магнитного поля (табл.4).

Поперечное магнитосопротивление в слабых полях пропорционально квадрату магнитной индукции  $B$  и квадрату подвижности носителей тока  $\mu$  [15].

$$\Delta\rho/\rho_0 = A \mu^2 B^2$$

где коэффициент  $A$  зависит от механизма рассеяния носителей тока и при рассеянии на колебаниях решетки

$A=1,18$ . Экспериментальные результаты по зависимости  $\Delta\rho/\rho_0$  от  $B^2$  хорошо согласуются со значением  $A$  для рассеяния электронов в  $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$  с примесями Gd. Об этом свидетельствуют и закономерности зависимости коэффициента Холла в образцах  $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$  с примесями гадолиния от индукции магнитного поля.

Аналогичные зависимости получаются и при высоких (до ~300K) температурах. Однако, вследствие уменьшения подвижности носителей тока с ростом температуры, эти зависимости несколько ослабляются.

Таким образом, выяснено, что примеси Gd в экструдированных образцах  $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$  создают донорные центры, а электроны в области ~100÷300K рассеиваются, в основном, на колебаниях решетки.

Термо- и магнитотермоэлектрическая добротности материалов определяются, в первую очередь, отношением подвижности носителей тока ( $\mu$ ) к решеточной

составляющей теплопроводности ( $\chi_p$ ). Поэтому определение  $\chi_p$  имеет важное значение.

Для определения решеточной и электронной составляющих теплопроводности в твердом растворе  $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$  исследованы их экструдированные образцы, легированные донорными и акцепторными примесями.

В таблице 5 представлены зависимости общей и решеточной теплопроводностей экструдированных образцов  $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$  от содержания примесей свинца и гадолиния при ~90K. Решеточную составляющую теплопроводности  $\chi_p$  определяли методом подавления электронной составляющей теплопроводности промежуточным магнитным полем [16].

Из таблицы следует, что при малых концентрациях примесей (до ~0,01 ат.%)  $\chi_p$  образцов остается примерно равной  $\chi_p$  нелегированного образца  $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$ . Этот факт справедлив для образцов, как непрошедших, так и прошедших послеэкструзионный оптимальный отжиг.

Таблица 4

Зависимости магнитосопротивления ( $\Delta\rho/\rho_0$ ), коэффициента термо-э.д.с. ( $\Delta\alpha/\alpha$ ) от напряженности магнитного поля и от термообработки экструдированных образцов  $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$  с примесью гадолиния при ~77K

Составы, ат.%	До отжига				После отжига			
	$H=16 \times 10^4 \text{ A/m}$		$H=74 \times 10^4 \text{ A/m}$		$H=16 \times 10^4 \text{ A/m}$		$H=74 \times 10^4 \text{ A/m}$	
	$\Delta\rho/\rho$	$\Delta\alpha/\alpha$	$\Delta\rho/\rho$	$\Delta\alpha/\alpha$	$\Delta\rho/\rho$	$\Delta\alpha/\alpha$	$\Delta\rho/\rho$	$\Delta\alpha/\alpha$
-	0,3	0,03	1,8	0,14	1,5	0,13	5,5	0,31
0,01Gd	0,1	0,05	0,4	0,2	0,2	0,22	0,9	0,63
0,1Gd	0,2	0,02	1,6	0,08	0,8	0,18	4,3	0,32

Таблица 5

Электропроводность ( $\sigma$ ), коэффициенты общей ( $\chi$ ) и решеточной ( $\chi_p$ ) составляющих теплопроводности экструдированных образцов  $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$  с различными примесями при ~90K

Примесь, ат.%	До отжига			После отжига		
	$\sigma, \text{ См/см}$	$\chi \times 10^2, \text{ Вт/(см}\cdot\text{K)}$	$\chi_p \times 10^2, \text{ Вт/(см}\cdot\text{K)}$	$\sigma, \text{ См/см}$	$\chi \times 10^2, \text{ Вт/(см}\cdot\text{K)}$	$\chi_p \times 10^2, \text{ Вт/(см}\cdot\text{K)}$
Примесь свинца						
0	3602	2,44	2,10	5250	3,02	2,41
0,0005	3460	2,40	2,09	5010	2,98	2,40
0,001	3310	2,37	2,09	4938	2,94	2,38
0,0025	2170	2,27	2,08	3241	2,77	2,41
0,05	860	2,18	2,10	1518	2,53	2,38
0,01	490	2,14	2,09	933	2,51	2,39
Примесь гадолиния						
0,005	3805	2,67	2,09	6417	3,15	2,38
0,001	4003	2,71	2,11	8010	3,27	2,37
0,0025	4605	2,83	2,08	9110	3,44	2,39
0,005	5400	2,98	2,10	10050	3,50	2,41
0,01	5918	3,01	2,08	10595	3,60	2,40
Примесь гадолиния ( образцы предварительно легированы 0,001 ат. %Te)						
0	-	-	-	14053	5,85	2,42
0,0005	-	-	-	9600	4,80	2,38
0,001	-	-	-	7500	4,27	2,40
0,0025	-	-	-	4890	3,61	2,39
0,005	-	-	-	4320	3,60	2,41
0,01	-	-	-	4030	3,40	2,39

Данный экспериментальный результат позволяет предложить следующий метод определения  $\chi_p$  экструдированных образцов  $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ . При температуре 90К общая теплопроводность  $\chi$  образцов  $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$  состоит из решеточной  $\chi_p$  и электронной  $\chi_s$  составляющих, т.е.

$$\chi = \chi_p + \chi_s = \chi_p + L\sigma T$$

здесь L –число Лоренца.

При введении в  $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$  малого количества электроактивных примесей с концентрацией N значения  $\sigma$  меняется в несколько раз. При этом  $\chi_p$  остается почти постоянной. Тогда

$$\chi(N) = \chi_p + \chi_s(N) = \chi_p + L\sigma(N)T$$

Поэтому, если построить зависимость  $\chi(N)$  от  $\sigma(N)$ , то путем экстраполяции  $\sigma(N)$  к нулю можно определить  $\chi_p$  для нелегированного образца. Для нелегированных экструдированных образцов  $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ , не прошедших и прошедших оптимальный отжиг при ~90К получены значения  $\chi_p$  2,12; 2,38 Вт/( м·К) соответственно. Эти величины хорошо согласуются со значениями  $\chi_p$ , полученными при измерениях в магнитном поле ( 2,10 и 2,41 Вт/м·К ). Послеэкструзионный отжиг приводит к росту  $\chi_p$ , что обусловлено залечиванием структурных дефектов, возникающих при экструзии.

При температурах 90-300К длины волн фононов, переносящих тепловую энергию, равны всего нескольким межатомным расстояниям. Известно, что нарушения периодичности на расстоянии порядка четверти длины волны наиболее сильно рассеивают эти волны. Следовательно, переносящие тепло фононы, в основном, рассеиваются на нарушениях ближнего порядка в решетке. Такие нарушения происходят при образовании твердого раствора. Поэтому при образовании твердого раствора  $\chi$  сильно снижается.

Вследствие вышесказанных соображений в твердых растворах ( в том числе в  $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$  ) малые концентрации примесей почти не влияют на  $\chi_p$ , т.е. тепловое сопротивление, обусловленное рассеянием фононов от примесных центров малой концентрации, значительно меньше, чем тепловое сопротивление, обусловленное рассеянием фононов от нарушений, возникающих при образовании твердого раствора. В этом случае изменение  $\chi$  почти целиком обусловлено изменением электронной составляющей  $\chi_s$ .

Отметим, что при введении электроактивных примесей в  $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$  может меняться и число Лоренца L. Однако расчеты показали, что изменение L в случае примесей Gd и Pb составляет максимум ~4 и 15% соответственно, тогда как  $\sigma$  этих образцов меняется соответственно в ~1,6 и 5,5 раза, т.е. изменение  $\chi_s$  при изменении  $\sigma$  материала значительно и число Лоренца по сравнению с изменением  $\sigma$  можно считать постоянным.

Таким образом, определено, что при малых концентрациях примеси (до~ 0,01ат.%) значения решеточной составляющей теплопроводности не зависят от концентрации примеси. На основе этого факта показано, что при легировании твердых растворов с

достаточно существенным значением электронной составляющей теплопроводности электроактивными примесями в малых концентрациях можно определить решеточную составляющую их теплопроводности [17].

На рис. 3 и 4 показаны концентрационные и температурные зависимости термоэлектрической добротности экструдированных образцов  $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$  с различными примесями. Видно, что введением примесей можно получить прочные экструдированные материалы с Z близкой к Z монокристаллических образцов, т.е. материалы, пригодные к практическому применению.

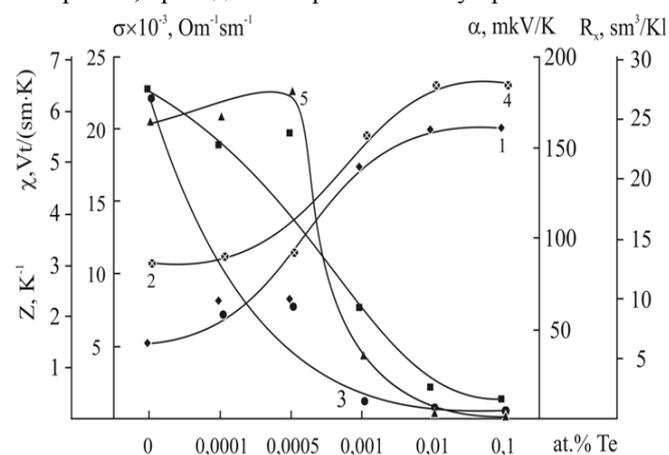


Рис.3. Зависимости электропроводности  $\sigma$  (1), коэффициентов термо-э.д.с.  $\alpha$  (2), Холла  $R_x$  (3), теплопроводности  $\chi$  (4), термоэлектрической добротности Z (5) экструдированных образцов  $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$  от концентрации Te.

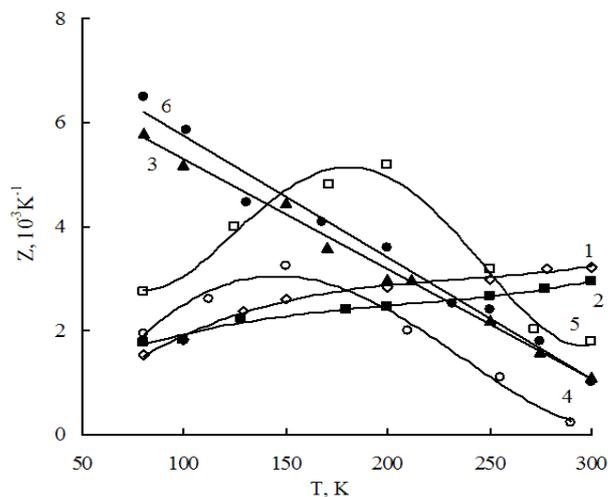


Рис.4. Температурные зависимости термоэлектрической добротности (Z) экструдированных образцов  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  (1),  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  (2),  $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$  (3),  $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}+0,01\text{ат.}\% \text{Gd}$  (4),  $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}+0,005\text{ат.}\% \text{Pb}$  (5),  $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}+0,0005\text{ат.}\% \text{Te}$  (6).

На основе  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и  $\text{Gd}_2\text{Te}_3$  синтезированы твердые растворы  $(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.74}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.24}(\text{Gd}_2\text{Te}_3)_{0.02}$ ;  $(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.72}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.26}(\text{Gd}_2\text{Te}_3)_{0.02}$ ;  $(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.74}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.20}(\text{Gd}_2\text{Te}_3)_{0.06}$ , исследованы их термоэлектрические параметры и выяснены особенности механизма переноса электрического заряда в этих материалах [18](табл.6).

Зависимости электропроводности ( $\sigma$ ), коэффициентов термо э.д.с. ( $\alpha$ ) и теплопроводности ( $\chi$ ) составов от температуры

Составы	77К			300К		
	$\sigma$ , См/см	$\alpha$ , мкВ/К	$\chi \times 10^2$ , Вт/(см·К)	$\sigma$ , См/см	$\alpha$ , мкВ/К	$\chi \times 10^2$ , Вт/(см·К)
$(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.72}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.26}(\text{Gd}_2\text{Te}_3)_{0.02}$	1240	82	2,50	650	200	1,70
$(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.74}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.24}(\text{Gd}_2\text{Te}_3)_{0.02}$	1100	69	2,25	255	165	1,50
$(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.74}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.20}(\text{Gd}_2\text{Te}_3)_{0.06}$	220	40	1,35	110	105	1,27

Из таблицы видно, что для всех трех составов,  $\sigma$  образцов с уменьшением температуры растет и  $\sigma$  (Т) носит металлический характер. Такой вид  $\sigma$  (Т) характерен для частично вырожденных полупроводников, где участвуют два механизма рассеяния носителей заряда: на заряженных примесях и тепловых колебаниях решетки. Температурные зависимости коэффициентов термо э.д.с. для образцов всех составов носят одинаковый характер - с уменьшением температуры их значения уменьшаются. По знаку термо э.д.с. все три образца обладают р-типом проводимости. Коэффициенты теплопроводности  $\chi$  с уменьшением температуры растут.

Значения коэффициента Холла для всех составов очень близки и составляют соответственно 0,23 и  $0,25\text{см}^3/\text{Кл}$ , а для образца  $(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.72}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.26}(\text{Gd}_2\text{Te}_3)_{0.02}$  он значительно больше и равен  $2,58\text{см}^3/\text{Кл}$ . Концентрация и подвижность дырок при комнатной температуре, вычисленные из коэффициента Холла составляют соответственно  $2,7 \cdot 10^{19}\text{см}^{-3}$  и  $\sim 61\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$  для образца  $(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.74}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.24}(\text{Gd}_2\text{Te}_3)_{0.02}$ ,  $2,4 \cdot 10^{18}\text{см}^{-3}$  и  $\sim 1580\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$  для образца  $(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.72}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.26}(\text{Gd}_2\text{Te}_3)_{0.02}$  и  $2,5 \cdot 10^{19}\text{см}^{-3}$  и  $\sim 32\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$  для образца  $(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.74}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.20}(\text{Gd}_2\text{Te}_3)_{0.06}$ .

С целью изучения влияния легирования, модифицирования и послеэкструзионного отжига на свойства композиционных материалов на основе  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  было изготовлено несколько партий материалов. Изготовление и термическая обработка брикетов, экструзия и отжиг прутков всех сплавов проведены в идентичных условиях. Выяснено, что макроскопическая однородность свойств экструдированных образцов существенно повышается при модифицировании. Максимальные значения электропроводности, коэффициента термо э.д.с. и мощности достигаются при температуре  $\sim 660\text{К}$ .

Термообработка при температурах между ликвидусом и солидусом и последующая экструзия приводят к такому перераспределению компонентов сплава, что концентрация электронов в зоне проводимости существенно повышается; эффект является термически устойчивым и сохраняется после длительных высокотемпературных отжигов материала.

Для компенсации избыточной, по сравнению с оптимальной концентрацией электронов, было проведено легирование  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  свинцом.

В этих образцах коэффициент термо э.д.с. с увеличением концентрации свинца уменьшается, а при 0,06% свинца меняет знак. Послеэкструзионный отжиг в течение 2 часов повышает одновременно термо э.д.с.,

электропроводность и, соответственно, коэффициент мощности экструдированного материала.

Анализ приведенных результатов показывает, что изменение коэффициента термо э.д.с. после отжига определяется составом сплава (по легирующим компонентам) и структурным состоянием собственных и примесных точечных дефектов после экструзии. Во всех модифицированных сплавах изменение свойств после отжига меньше, чем в немодифицированных. Это свидетельствует об активном влиянии дисперсных непрозрачных для дислокации частиц модификатора на процессы структурообразования и массопереноса в ходе экструзии и послеэкструзионного отжига.

Исследованы сплавы на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  модифицированные частицами  $\text{ZrO}_2$ .

Ориентационные отношения во всех образцах описываются текстурами  $(0001)$  и  $/11\bar{2}0/$  ( $\nu_{\text{hi}}$ ). Модифицирование во всех случаях увеличивает долю текстуры множественного  $/11\bar{2}0/$ . Присутствие крупных частиц слабо изменяет количество аксиальной текстуры и степень прецессии в направлении  $/11\bar{2}0/$  относительно оси экструзии, малые частицы приводят к существенному увеличению доли аксиальной текстуры и уменьшению прецессии относительно оси  $(0001)$  и направлений  $/11\bar{2}0/$ .

Таким образом, модифицирование активизирует пирамидальные системы скольжения. Создавая микроскопически однородное распределение стопоров для движущихся дислокаций, модифицирование повышает степень распределения деформации.

Отжиг заметно увеличивает долю аксиальной текстуры в немодифицированном и модифицированном материале. В немодифицированном материале аксиальная текстура отжига характеризуется меньшей прецессией плоскостей  $(0001)$  и направлений  $/11\bar{2}0/$  относительно оси экструзии.

Проведены также исследования текстуры сплава  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  и композиционных сплавов на его основе, содержащих 1 и 3% модифицирующих частиц  $\text{ZrO}_2$  диаметром  $\sim 50\text{нм}$ . Анализ распределения интенсивности вдоль линии на рентгенограммах неподвижных образцов показал, что экструзия сопровождается динамическим отжигом и формированием центров рекристаллизации, а послеэкструзионный отжиг приводит либо к полной, либо к почти полной (в модифицированных образцах) первичной рекристаллизации.

Текстурный анализ показал, что во всех исследованных образцах основной является аксиальная или коническая текстура, а существенно меньшую долю объема занимает материал с кольцевой текстурой  $(0001)$ . Отжиг

немодифицированного материала способствует увеличению доли кольцевой текстуры и прецессии плоскостей (0001) и направлений  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  относительно оси текстуры компонентов.

Модифицирование влияет на текстурообразование при экструзии и отжиге.

Во всех исследованных образцах  $\bar{1}\bar{1}$  – компоненты тензоров  $\sigma$  и  $\chi$ , рассчитанные для эквивалентных схем последовательного и параллельного соединения проводимостей и проводимость вдоль оси прутков, различаются не более чем на погрешность измерений;  $\sigma_{33}$  и  $\chi_{33}$  компоненты рассчитаны по эквивалентной схеме параллельного соединения. Во всех сплавах р-типа проводимости, кроме легированных селеном, послеэкструзионный отжиг увеличивает  $\sigma_{11}$  по сравнению с неотожженным материалом, слабо изменяет  $\sigma_{33}$  и большинство случаев увеличивает анизотропии электропроводности.

Модифицирование  $ZrO_2$  незначительно увеличивает  $\sigma_{11}$  деформированного материала, и почти не изменяет  $\sigma_{33}$  образцов. В отожженных модифицированных образцах  $\sigma_{11}$  выше, чем в немодифицированных, причем максимальный параметр  $\mu_0(m^*/m_0)^{3/2}$  вдоль оси прутка и вдоль  $11$  имеет материал, модифицированный 1%  $ZrO_2$ . Рассеяние носителей заряда на дислокациях и дислокационных стенках больше вдоль базисных плоскостей, чем вдоль главной оси симметрии, в деформированном материале. Анизотропия подвижностей деформированного материала меньше или близка к нижней границе анизотропии подвижности, а отожженного – в интервале значений  $\mu_{11}/\mu_{33}$  (для монокристаллов).

Тепловое сопротивление  $(\chi_0 - \chi_3)^{-1}$  гетерогенных материалов выше, чем полупроводниковой основы, несмотря на то, что теплопроводность механической смеси полупроводник-диэлектрик выше, чем у полупроводника.

Легирование  $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$  свинцом для компенсации избыточной концентрации электронов существенно снижает анизотропии макро- и микроэлектропроводности. Имеется слабо выраженная тенденция к возрастанию анизотропии электропроводности при уменьшении концентрации электронов в зоне проводимости. Анизотропия электропроводности увеличивается в ряду немодифицированный материал- модифицированный  $ZrO_2$ . Как и в материале р-типа проводимости, подвижность носителей заряда в значительной мере определяется

рассеянием на дефектах структуры деформационного происхождения. Эти результаты свидетельствуют о том, что модифицирование, создавая большое количество стопоров для движущихся дислокаций, способствует формированию дислокационных структур с меньшим масштабом пространственной неоднородности, а степень деформации при экструзии композиционных прутков существенно выше, чем в случае деформации полупроводниковой матрицы. Отжиг увеличивает  $\bar{1}\bar{1}$  – компонент проводимости и слабо изменяет 33-компонент. Влияние модифицирования на параметр  $\mu_0(m^*/m_0)^{3/2}$  в материалах п-типа проводимости выражено меньше, чем в материалах р-типа.

Легирование свинцом повышает теплопроводность материалов п-типа проводимости. Модифицирование слабо изменяет тепловое сопротивление  $(\chi_0 - \chi_3)^{-1}$ , но существенно увеличивает ортогональную компоненту сопротивления.

Таким образом, на основе комплексного исследования влияния технологических процессов экструзии, размеров зерен, степени текстуры, термической обработки, примесей и модификаторов на электрические и тепловые свойства твердых растворов  $Bi_{0.85}Sb_{0.15}$ ,  $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ ,  $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$  удалось:

- Получить механически прочные экструдированные материалы с термо- и магнитотермоэлектрическими эффективностями, достигающие  $Z \sim 6.2 \cdot 10^{-3} K^{-1}$  и  $Z_{нт} \sim 7.2 \cdot 10^{-3} K^{-1}$  при  $\sim 77K$ , и  $\sim (2.8 \div 3.0) \cdot 10^{-3} K^{-1}$  при  $\sim 300K$  которые могут успешно применяться в производстве различных электронных преобразователей.
- Получить материал, пригодный для изготовления анизотропных термоэлементов.
- Установить механизмы переноса электронов и фононов в этих материалах.
- Предложить новый, более простой и удобный метод определения решеточной и электронной составляющих теплопроводности полупроводниковых твердых растворов.

Для подтверждения достоверности полученных результатов на основе указанных материалов были изготовлены и испытаны различные одно-, двух-, трех- и четырехкаскадные термоэлектрические и магнитотермоэлектрические охладители на уровень температуры до  $\sim 190K$ , а также анизотропные термоэлементы [19].

[1]. М.М. Тагиев, Ф.С. Самедов, З.Ф. Агаев. Прикладная физика. 1999. №3. с.123.  
 [2]. М.М. Тагиев. Новые технологии 21 век. 1999. №2. с.56.  
 [3]. Л.Д. Иванова, Л.И. Петрова, Ю.В. Гранаткина, В.С. Земсков. Неорг. материалы. 2008. v.44. No 7. p.789.  
 [4]. Л.Д. Иванова, Ю.В. Гранаткина. Неорг. материалы. 2000. т.36. №7. с.810.  
 [5]. М.М. Тагиев. Fizika. 2007. cild XIII. №4. s.206.  
 [6]. М.М. Тагиев. Fizika, 2007, cild XIII, №4, s.25.

[7]. М.М. Тагиев, Ф.С. Самедов, Д.Ш. Абдинов. Неорг. материалы. 1999. т.35. №3. с.296.  
 [8]. М. Tagiyev, F. Samedov and S. Samedov USA. International Journal of Infrared and Millimeter Waves. 1997. v.18/ №9. p.1813.  
 [9]. З.Ф. Агаев, Г.Д. Абдинова, М.М. Тагиев. АМЕА Хəбərləri, Fizika-riyaziyyat və texnika elmləri seriyası. 2003. №2. s.111.  
 [10]. М.М. Тагиев, Д.Ш. Абдинов. Неорг. Материалы. 1995. т.31. №11. с.1405..

- [11]. *Ф.С.Самедов, М.М.Тагиев, Д.Ш.Абдинов.* Неорг материалы. 1998. т.34. №7. с.847.
- [12]. *M. Tagiyev, Z.Agayev, B.Barkhalov, E.Salayev, J.Abdinov* Turkish Journal of Physics. 1994. v.18. p.1349.
- [13]. *Г.Д.Абдинова, Г.З.Багиева, М.М.Тагиев.* Неорг. Материалы. 2008. т.44. №3. с.474.
- [14]. *G.Z.Vağiyeva, G.C.Abdinova, M.M.Tağiyev.* АМЕА Хəбərləri. Fizika-riyaziyyat və texniki elmləri seriyası, fizika və astronomiya. 2006. №5. s.94-97.
- [15]. *П.С.Киреев.* Физика полупроводников. М.:Высшая школа. 1975. 584с.
- [16]. *И.А.Смирнов, В.И.Томарченко.* Электронная теплопроводность в металлах и полупроводниках. Л.:Наука. 1977. 151с.
- [17]. *З.Ф.Агаев, Г.Д.Абдинова, Г.З.Багиева, М.М.Тагиев, Д.Ш.Абдинов.* Неорг. Материалы. 2008. т.44. №2. с.137.
- [18]. *Р.А.Исмайлова, И.Б.Бахтиярлы, Б.Ш.Бархалов, М.М.Тагиев, Р.Ю.Алиев.* Fizika. 2007. cild XIII. №4. с.132.
- [19]. *М.М.Тагиев, Н.Э.Гасанов, Г.Д.Абдинова.* Прикладная физика. 2004. №5. с.106.