

УДК 621.315.592

## Высокотемпературный магнитотермоэлектрический экструдированный материал на основе твердого раствора $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$

М. М. Тагиев

Институт фотоэлектроники АН Азербайджана, г. Баку

*Получены и исследованы высокоэффективные и достаточно прочные материалы на основе твердого раствора  $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$ , легированные примесями Pb. Показано, что с ростом степени легирования значение добротности  $Z$  сперва растет до 0,005 ат. % Pb и при этой концентрации достигает значения  $\sim 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  при  $\sim 200 \text{ K}$ , а затем уменьшается. В магнитном поле наибольшее значение  $Z$  р-типа имеет образец, легированный 0,05 ат. % Pb,  $Z$  которого достигает значений  $\sim 0,84 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  при  $\sim 80 \text{ K}$ .*

Кристаллы твердых растворов систем Si—Sb имеют высокую термо- и магнитотермоэлектрическую эффективность в области низких температур [1, 2]. Однако низкая механическая прочность, обусловленная слоистой структурой, ограничивает их практическое применение.

В данной работе получены высокоэффективные и достаточно прочные экструдированные материалы на основе твердого раствора  $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$ , легиро-

ванные акцепторными примесями Pb, и исследованы их электропроводность  $\sigma$ , коэффициенты термоЭДС  $\alpha$ , Холла  $R_x$  и теплопроводности  $\chi$  в интервале температур 77—300 К и напряженностях магнитного поля до  $\sim 74 \cdot 10^4$  А/м.

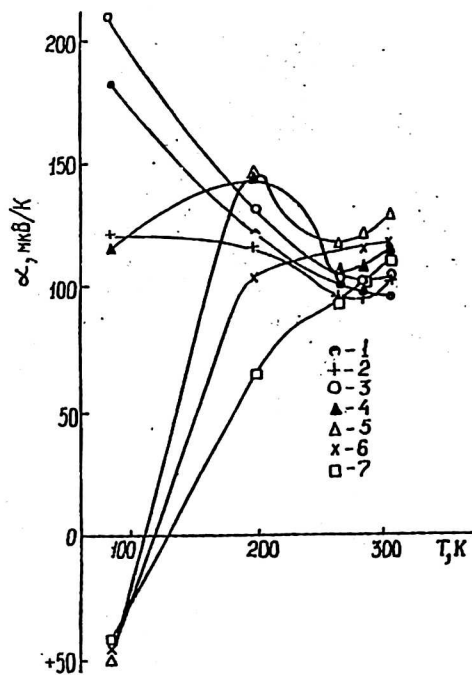
Экструдированные прутки диаметром  $\sim 6$  мм твердого раствора  $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$  были получены в следующей технологической последовательности: синтез сплава из исходных компонентов (висмут марки Ви-000 и сурьма марки Су-0000) в откачанных до  $\sim 10^3$  Па кварцевых ампулах; размельчение сплава; изготовление из смеси методом холодного прессования заготовок; экструзия (выдавливание нагретого до пластического состояния материала через отверстие определенного размера) мелкодисперсных заготовок.

Технологические параметры процесса экструзии (температура, давление, коэффициент вытяжки и др.) выбирали так, чтобы формирование брусков проходило в условиях сверхпластичности без макро- и микронарушений. Исходные компоненты и примеси взвешивали с точностью  $\pm 0,0001$  г. Образцы с малой концентрацией Pb получали путем сплавления образца с концентрацией Pb 0,1 ат. % с нелегированным образцом. Синтез проводили при  $\sim 675$  К в течение 2 ч. В процессе синтеза ампулу с веществом постоянно подвергали качанию. Затем ее резко охлаждали до комнатной температуры путем опускания в воду. Теплопроводность измеряли абсолютным стационарным, а электрические параметры — обычным компенсационным методом при постоянном токе, вдоль оси экструзии.

Из рис. 1 видно, что  $\alpha$  нелегированного образца монотонно падает с ростом температуры и имеет отрицательное значение во всем исследованном интервале температур. Легирование Pb в малых количествах (0,005 ат. %) приводит к росту абсолютной величины отрицательных значений  $\alpha$ , превышающей  $\alpha$  для чистого сплава. С дальнейшим ростом степени легирования абсолютная величина термоЭДС уменьшается, и при концентрациях 0,05 и более ат. % Pb при температурах ниже  $\sim 130$  К наблюдается смена знака термоЭДС с отрицательного на положительный. Рост степени легирования приводит к смещению температуры перехода на  $p$ -тип проводимости в область более высоких температур.

Рис. 1. Температурная зависимость коэффициентов термоЭДС экструдированных образцов твердых растворов  $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$ , легированных атомами свинца:

1 — нелегированный; 2—7 — легированные свинцом 0,001; 0,005; 0,01; 0,05; 0,075 и 0,1 ат. %, соответственно



Магнитное поле не только увеличивает положительные значения  $\alpha$  при низких температурах, но и повышает отрицательные величины термоЭДС при высоких температурах. В промежуточной области температур магнитное поле уменьшает термоЭДС, и, как следствие, точки инверсии знака термоЭДС в магнитном поле смещаются в сторону высоких температур (таблица).

Содержание Pb, ат. %	Параметры экструдированных образцов $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$				
	$H = 0$		$H = 74 \cdot 10^4$ А/м		
	$\sigma, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$\alpha \cdot 10^6, \text{В/К}$	$\sigma, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$\alpha \cdot 10^6, \text{В/К}$	$R_x, \text{см}^3/\text{Кл}$
0	5250	-182	1095	-240	-26,5
0,001	4938	-121	1578	-174	-9,2
0,005	1513	-209	610	-192	-29,3
0,01	933	-115	440	+67	+6,98
0,05	1788	+50	1480	+115	+3,4
0,075	2258	+46	2040	+86	+1,13
0,1	2536	+42	2460	+73	+0,81

В образцах  $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$ , легированных 0,01 ат. % Pb, при  $\sim 80$  К знак  $\alpha$  при отсутствии магнитного поля и знак  $R_x$  при магнитных полях до  $\sim 9,6 \cdot 10^4$  А/м отрицательны. С ростом напряженности магнитного поля  $\alpha$  и  $R_x$  после  $H \sim 9,6 \cdot 10^4$  и  $\sim 24 \cdot 10^4$  А/м, соответственно, меняют знак с отрицательного на положительный. Коэффициенты  $\alpha$  и  $R_x$  образца с 0,05 ат. % Pb положительны как при отсутствии магнитного поля, так и во всем интервале изменений  $H$ . При температурах  $\sim 200$  К в образцах, легированных различными концентрациями свинца, знак и характер зависимостей  $\alpha$  и  $R_x$  от  $H$  соответствуют аналогичным зависимостям для нелегированного образца [3].

Атомы свинца создают в твердых растворах  $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$  акцепторные центры, и эти центры, компенсируя донорные центры, приводят к уменьшению концентрации электронов. Вследствие этого с ростом концентрации Pb электропроводность  $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$  сильно падает (рис. 2). При малых концентрациях Pb (до  $\sim 0,005$  ат. %) образцы  $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$  при  $\sim 80$  К остаются чисто примесными с одним типом носителей заряда (электронами). Поэтому в них за счет уменьшения концентрации электронов значения коэффициентов  $\alpha$  и  $R_x$  по сравнению с нелегированным образцом несколько увеличиваются (см. рис. 1 и 3). С дальнейшим ростом концентрации Pb из-за сильной компенсации донорных центров образцы приближаются к состоянию собственной проводимости при  $\sim 80$  К, что сопровождается уменьшением значений  $\alpha$  и  $R_x$ . Образцы с концентрацией 0,05 ат. % Pb и более имеют дырочный тип проводимости при  $\sim 80$  К.

Для нелегированного образца коэффициент теплопроводности растет с ростом температуры (рис. 4). Легирование свинцом не влияет на характер температурной зависимости  $\chi$ , однако уменьшает теплопроводность во всем интервале температур исследования относительно теплопроводности нелегированного образца.

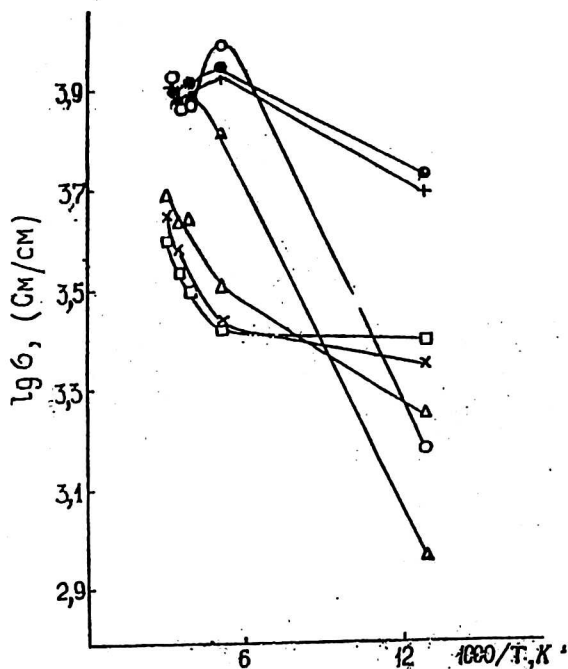
На основании зависимостей  $\sigma(T)$ ,  $\alpha(T)$  и  $\chi(T)$  рассчитано значение термоэлектрической добротности исследованных образцов.

$$Z = (\alpha^2 \sigma) / \chi.$$

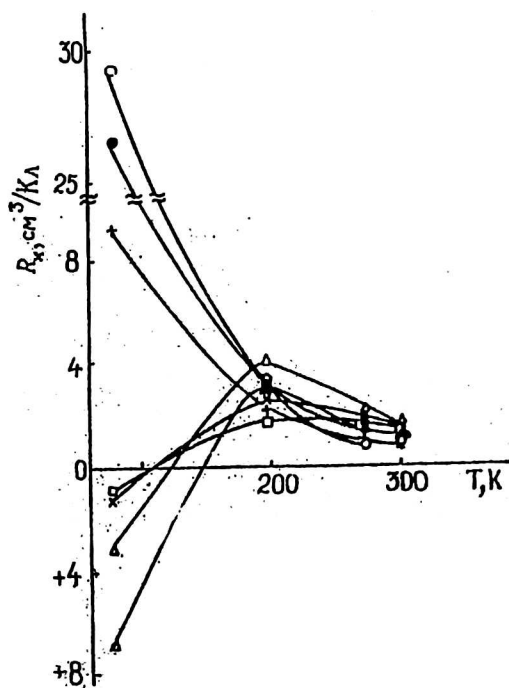
Для нелегированного образца  $Z$  с ростом температуры падает от  $\sim 5,8 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$  при  $\sim 80$  К до  $\sim 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$  при  $\sim 300$  К. Для нелегированных образцов в области электронной проводимости  $Z$  с ростом температуры сначала растет,

а затем падает. С ростом степени легирования значение  $Z$  растет до 0,005 ат. % Pb и при этой концентрации достигает значения, равного  $\sim 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  при  $\sim 200 \text{ K}$ , а затем уменьшается.

**Рис. 2.** Температурная зависимость коэффициентов электропроводности экструдированных образцов твердых растворов  $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$ , легированных атомами свинца. (Обозначения те же, что на рис. 1)



**Рис. 3.** Температурная зависимость коэффициента Холла экструдированных образцов твердых растворов  $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$ , легированных атомами свинца. (Обозначения те же, что на рис. 1)



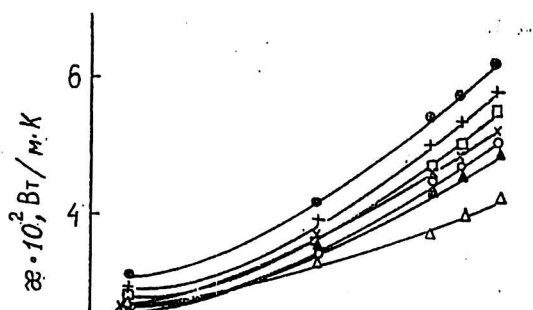


Рис. 4. Температурная зависимость коэффициентов теплопроводности экструдированных образцов твердых растворов  $Bi_{85}Sb_{15}$ , легированных атомами свинца. (Обозначения те же, что на рис. 1)

В магнитном поле наибольшее значение добротности  $p$ -типа имеет образец, легированный 0,05 ат. % Pb,  $Z$  которого достигает значений  $\sim 0,84 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  при напряженности магнитного поля  $\sim 35 \cdot 10^4 \text{ A/м}$ . С повышением температуры магнитотермоэлектрическая добротность  $Z_{\text{MTЭ}}$  уменьшается, и в результате смены знака термоЭДС тип  $Z_{\text{MTЭ}}$  меняется. С увеличением содержания свинца в сплаве  $Bi_{85}Sb_{15}$  значения  $Z$ -образцов, легированных Pb, уменьшаются, и температура перехода в область  $p$ -типа проводимости сдвигается в область более высоких температур. Уменьшение термоэлектрической и магнитотермоэлектрической добротности с температурой связано в основном с уменьшением абсолютного значения термоЭДС.

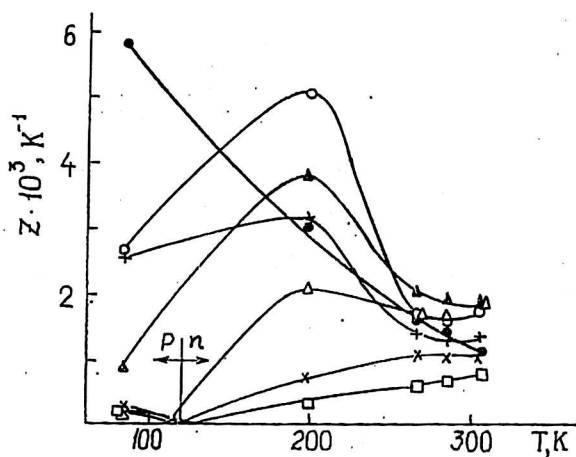


Рис. 5. Температурная зависимость термоэлектрической добротности экструдированных образцов твердых растворов  $Bi_{85}Sb_{15}$ , легированных атомами свинца. (Обозначения те же, что на рис. 1)

Полученные данные позволяют рекомендовать экструдированный материал  $Bi_{85}Sb_{15}$  с 0,005 ат. % Pb в качестве  $n$ -ветвей термоэлементов при  $\sim 200 \text{ K}$  и  $Bi_{85}Sb_{15}$  — с 0,05 ат. % Pb в качестве  $p$ -ветвей при  $\sim 80 \text{ K}$  в составе электронных охладителей.

### Литература

1. Земсков В. С., Гусаков В. П., Рослов С. А. и др. Магнитотермоэлектрическая добротность твердых растворов висмут — сурьма, легированных теллуrom//Докл. АН СССР. 1975. Т. 222. № 2. С. 316—318.

2. Гаджиева Э. А., Бархалов Б. Ш., Земсков В. С., Абдинов Д. Ш. Магнитотермоэлектрические свойства термоэлементов на основе кристаллов твердых растворов висмут — сурьма и теллурид-висмута//ФТП. 1983. Т. 17. № 1. С. 185.

3. Тагиев М. М., Абдинов Д. Ш. Магнитотермоэлектрические свойства экструдированных образцов твердого раствора  $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$ , легированного свинцом//Неорганические материалы. 1995. Т. 31. № 11. С. 1405—1407.

## High-temperature magnetothermoelectrical extruded material on the basis of $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$ solid solution

*M. M. Tagiyev*

Institute of Photoelectronics of the Azerbaijan Academy of Sciences, Baku, Azerbaijan

*High effective and sufficiently firm materials on the basis of the  $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$  solid solution doped by Pb impurities have been obtained and investigated. It is shown, that with growth of a doping degree values of thermoelectrical figure of merit ( $Z$ ) at first grows up to 0,005 at. % Pb of and at this concentration reaches value equal  $\sim 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  at  $\sim 200 \text{ K}$ , and then decreases. In a magnetic field the greatest values of  $Z$  for the samples of p-type has one doped by 0,05 at. of % Pb, and  $Z$  reaches value  $\sim 0,84 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  at  $\sim 80 \text{ K}$ .*