УДК 537.311.33;621.315.592

Термоэлектрическая эффективность эструдированных образцов твердых растворов $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$ и $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$ с различными размерами зерен

Э. Г. Джафаров, Т. Д. Алиева, Д. Ш. Абдинов
Институт фотоэлектроники АН Азербайджана, г. Баку, Азербайджан

Исследовано влияние размеров зерен исходного порошка и термообработки на термоэлектрическую эффективность Z экструдированных образцов твердых растворов $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$ и $Bi_2H_{2,7}Se_{0,3}$ в интервале температур от ~77 до 300 К. Выяснено, что в случае твердого раствора $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$ максимальная Z наблюдается в образцах с размерами зерен ~315 км и прошедших термообработку, в случае же твердого раствора $Bi_2H_{2,7}Se_{0,3}$ — в образцах с размерами зерен ~630 мкм, не прошедших термообработку, и в образцах с размерами зерен ~1000 мкм, прошедших термообработку. Показано, что полученные результаты удовлетворительно объясняются влиянием текстуры и структурных дефектов на концентрацию и подвижность носителей заряда, а также на механизм рассеяния фононов в экструдированных образцах исследованных твердых растворов.

Поликристаллические образцы твердых растворов $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$ и $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$, полученные методом горячей экструзии, обладают достаточно высокими и близкими к монокристаллическим образцам термоэлектрическими свойствами и высокой механической прочностью. При горячей экструзии

кристаллиты поликристалла постепенно закономерно изменяют свою форму и ориентировку относительно внешних деформирующих усилий, в результате чего возникает преимущественная кристаллографическая ориентировка зерен, т. е. текстура деформации. Степень текстуры деформации в образце во многом определяется размерами зерен порошка синтезированного твердого раствора, из которого изготовляются брикеты для экструзии. От размеров зерен зависит также концентрация структурных дефектов внутри зерен [1].

В настоящей работе исследовано влияние размеров исходного порошка и термической обработки на термоэлектрические свойства экструдированных образцов твердых растворов $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$ и $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$.

Экструдированные бруски твердых растворов были получены в следующей технологической последовательности: синтез твердого раствора из исходных компонентов (висмут марки Ви-000, сурьма марки Су-000, теллур марки Т-1, дополнительно очищенный зонной плавкой, и селен марки $В_4$); размельчение синтезированного материала и отбор фракций с размерами зерен 50, 100, 160, 200, 315, 630, 1000 мкм, соответственно; изготовление из каждой фракции методом холодного прессования заготовок (брикетов); экструзия брикетов.

Термоэлектрические параметры измерялись в направлении оси экструзии при температуре 77—300 К. Измерения приводили на образцах, не прошедших и прошедших при 690—700 К в вакууме в течение 5 ч термообработку после экструзии. Степень текстуры в образцах определялась рентгеновским методом.

Добротность Z твердых растворов была вычислена из данных измерений температурных зависимостей электропроводности σ, коэффициентов термоЭДС α и теплопроводности χ по следующему выражению [2]:

$$Z = \frac{\alpha^2 \sigma}{\chi}.$$

Была также рассчитана Z термоэлементов на основе указанных твердых растворов из измерений градиентов температуры ΔT_{max}, возникающей за счет эффекта Пельтье. Полученные данные представлены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Термоэлектрические параметры экструдированных образцов твердого раствора $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$

Диаметр зерен d, мкм	Параметры экструдированных образцов твердого раствора $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$							
	77 К				300 К			
	σ, См/см	$\alpha \cdot 10^6$, В/К	$\chi \cdot 10^2$, Вт/(см·К)	$Z \cdot 10^3$, $К^{-1}$	σ, См/см	$\alpha \cdot 10^6$, В/К	$\chi \cdot 10^2$, Вт/(см·К)	$Z \cdot 10^3$, $К^{-1}$
До термообработки								
50	3217	-77	3,20	0,60	1308	-165	2,53	1,40
100	3052	-85	3,70	0,60	1197	-175	2,12	1,73
160	2991	-94	2,91	0,90	1075	-196	2,34	1,80
200	2379	-112	3,02	0,99	846	-214	1,91	2,03
315	2558	-100	2,55	1,00	940	-202	1,83	2,10
630	2565	-100	2,55	1,00	978	-207	1,69	2,50
1000	2101	-125	2,01	1,63	741	-222	1,57	2,33
После термообработки								
50	5016	-67	3,97	0,57	1720	-154	2,56	1,59
100	6364	-62	3,74	0,65	1919	-154	2,55	1,78
160	5531	-64	3,54	0,64	1714	-162	2,53	1,78
200	5506	-67	3,30	0,75	1496	-179	2,52	1,90
315	5168	-70	2,96	0,86	1582	-171	2,40	1,93
630	4504	-83	3,34	0,93	1363	-191	2,16	2,30
1000	5002	-90	2,74	1,49	1423	-181	1,82	2,56

Таблица 2

Термоэлектрические параметры экструдированных образцов твердого раствора $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$

Диаметр зерен d, мкм	Параметры экструдированных образцов твердого раствора $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Se_3$							
	77 K				300 K			
	σ, См/см	$\alpha\cdot10^6$, В/К	$\chi\cdot10^2$, Вт/(см·К)	$Z\cdot10^3$, K^{-1}	σ, См/см	$\alpha\cdot10^6$, В/К	$\chi\cdot10^2$, Вт/(см·К)	$Z\cdot10^3$, K^{-1}
До термообработки								
50	389	105	2,58	0,17	185	165	2,32	0,22
100	300	107	2,20	0,17	172	167	2,25	0,21
160	295	92	2,21	0,11	181	159	2,28	0,20
200	389	92	2,31	0,14	209	173	1,94	0,32
315	721	118	2,38	0,42	247	206	2,07	0,51
630	654	113	2,35	0,36	216	203	2,08	0,43
1000	2817	83	2,80	0,69	828	213	2,09	1,80
После термообработки								
50	2787	105	2,81	1,10	703	257	1,95	2,40
100	2067	104	2,76	0,81	658	271	1,96	2,47
160	2842	109	2,84	1,20	594	286	1,91	2,54
200	2982	103	2,76	1,15	641	267	1,81	2,52
315	3297	109	2,80	1,67	780	269	1,77	3,20
630	3608	102	2,95	1,27	682	267	1,72	2,83
1000	2950	83	3,47	0,59	952	226	2,16	2,25

Из табл. 2 видно, что в случае твердого раствора $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$ максимальная Z наблюдается в образцах с размерами зерен ~315 мкм и прошедших термообработку в вакууме при 690 K в течение 5 ч. В случае же твердого раствора $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$ (см. табл. 1) максимальная Z наблюдается в образцах, не прошедших термообработку, с размерами зерен ~630 мкм и прошедших термообработку с размерами зерен ~1000 мкм.

Рентгенографические исследования показали, что наблюдается корреляция между термоэлектрической добротностью и степенью текстуры, происходящих в образцах в процессе экструзии за счет пластической деформации.

Показано, что полученные результаты удовлетворительно объясняются влиянием текстуры и структурных дефектов на концентрацию и подвижность носителей заряда, а также на механизм рассеяния фононов в экструдированных образцах исследованных твердых растворов.

Предполагается, что при минимальных размерах частиц ($d \approx 50$ мкм) исходного порошка, из-за малой энергии, требуемой для ориентации частиц, происходит максимальная текстура в структуре образца при деформации (в процессе экструзии). Поэтому в этих образцах структура более упорядоченная и подвижность носителей тока более высокая. Из-за высокой дисперсии образцы с $d \approx 50$ мкм обладают и высокой концентрацией носителей тока. С ростом размеров частиц растет и энергия, требуемая для образования текстуры. Вследствие того, что экструзия материала проводится при ~655 K, одновременно происходит и тепловая разориентация кристалликов, т. е. частичное разрушение текстуры, происходящей за счет деформации. По-видимому, до $d \approx 200$ мкм с ростом d степень текстуры экструдированных образцов уменьшается в основном за счет роста энергии образования текстуры. Одновременно уменьшается тепловое разрушение текстуры, образованной

при механической деформации. Поэтому в образцах с $d \approx 200$ мкм неупорядоченность в структуре наибольшая. В дальнейшем с ростом d превалирует процесс ослабления теплового разрушения текстуры и упорядоченность в структуре растет. Вследствие этого в образцах с $d \approx 200$ мкм носители заряда обладают наименьшей подвижностью носителей тока и рассеиваются в основном от структурных дефектов. При отжиге происходят залечивание структурных дефектов и частичное разрушение текстуры. Это приводит к изменению механизма рассеивания носителей заряда (в отожженных образцах они рассеиваются в основном от колебаний решетки) и росту подвижности носителей заряда. Поэтому после отжига сильно увеличивается σ и несколько уменьшается α.

Вышеприведенные соображения объясняются и зависимости теплопроводности образцов от степени дисперсности исходного порошка и от отжига. Расчеты показывают, что изменение теплопроводности при отжиге и при изменении размеров частиц обусловлено изменением как электронной части теплопроводности $\chi_{эл}$, так и фононной части $\chi_{ф}$. При этом зависимости $\chi_{эл}$ и $\chi_{ф}$ от d и от отжига хорошо коррелируются зависимостями σ и степени текстуры от d и от отжига, соответственно.

Полученные результаты могут быть использованы при изготовлении термоэлектрических преобразователей на основе твердых растворов $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$ и $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$.

Литература

1. *Горелик С. С., Дашевский М. Я.* Материаловедение полупроводников и диэлектриков. — М.: Металлургия, 1988. — 574 с.

2. *Иоффе А. Ф.* Полупроводниковые термоэлементы. — М.–Л.: Наука, 1960. — 160 с.

Thermoelectric efficiency of the extruded samples of $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$ and $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$ solid solutions with different grain size

E. G. Djafarov, T. D. Aliyeva, D. Sh Abdinov
Institute Photoelectronics Azerbaijan Academy of Sciences, Baku, Azerbaijan

The effect of grain size of a starting powder and heat treatment on thermoelectric efficiency (Z) of extruded samples of $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$ and $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$ solid solutions in temperature range from 77 up to 350 K. It is clarified, that in case of $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$ solid solution maximal Z is observed in samples with of grains 630 microns and passed heat treatment in vacuum at 690 K within 5 hours. In a case of $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$ solid solutions in samples with dimension of grans 630 microns, non-passed heat treatment. It is shown, that the obtained results are satisfactorily explained by effect of texture and structural imperfections on density and mobility of charge carriers, and also on the scattering mechanism of phonons in extruded samples of the investigated solid solutions.