

УДК 621.315.592

## Поверхностная проводимость и объемные термоэлектрические свойства термоэлементов на основе 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, Н. Б. Мустафаев, Д. Ш. Абдинов  
Институт фотоэлектроники АН Азербайджан, г. Баку, Азербайджан

*Исследованы поверхностная проводимость термоэлементов на основе экструдированных образцов твердых растворов  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$  и влияние нарушенного поверхностного слоя, возникающего при изготовлении термоэлементов на их объемные термоэлектрические свойства в интервале температур 77—470 К. Расчет термоэлектрической эффективности до и после обработки поверхности термоэлементов выявил, что эффективность после обработки растет на 10—20 %. Полученные результаты объясняются возникновением нарушенного слоя толщиной до ~20 мкм на поверхности термоэлементов при их изготовлении.*

Твердые растворы  $p\text{-Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  и  $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$  — наиболее распространенные материалы, используемые в термоэлектрических преобразователях энергии [1]. При этом наиболее высокие результаты получаются в достаточно однородных по структуре термоэлементах. При изготовлении из слитков указанных материалов термоэлементов на поверхности среза возникает нарушенный слой, структура которого отличается от структуры объема ветвей.

В данной работе были исследованы электрические свойства поверхности ветвей, а также влияние нарушенного поверхностного слоя, возникающего при изготовлении термоэлементов на основе экструдированного материала на их объемные термоэлектрические свойства.

Технологические схемы получения экструдированных образцов указанных твердых растворов были одинаковые, отличались лишь режимы их экструзии и послеэкструзионной обработки.

Технология получения экструдированных образцов состояла из следующих последовательных операций: дробление синтезированного материала и отбор фракции с необходимым размером зерен порошка; получение брикетов из исходного порошка; экструзия материала; термообработка экструдированного материала.

В качестве исходных компонентов использовали висмут марки Ви-000, сурьму Су-0000, селен В-4 и теллур Т-1. Синтез  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  проводили при температуре ~975 К, а  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$  — при ~1050 К в течение 1 ч. В процессе экструзии технологические параметры выбирали так, чтобы формирование брусков проходило без макро- и микронарушений. Полученные бруски подвергали послеэкструзионному отжигу при температурах ~650 К для  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  и ~750 К — для  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$  в кварцевых ампулах, в течение 2 ч, при давлении  $\sim 10^{-3}$  Па.

Образцы для исследования были вырезаны из слитков с помощью электроэрозионной резки.

Удельное сопротивление экструдированных брусков изменялось от  $\sim 5 \cdot 10^{-4}$  до  $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  введением в бруски в процессе синтеза примесей свинца, олова,  $\text{CdCl}_2$  0,1 ат. % и внесением в расплав до  $\sim 4$  ат. % Te и до  $\sim 1$  ат. % Se по сравнению с расчетной стехиометрией компонентов твердых растворов.

На рис. 1 показана температурная зависимость поверхностной проводимости экструдированных образцов  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  (а) и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$  (б). Для сравнения на этом же рисунке представлена и температурная зависимость  $\sigma_S$  для монокристаллических образцов указанных твердых растворов. Как видно, значение поверхностной проводимости  $\sigma_S$  необработанных экструдированных образцов во всем интервале температур меньше, чем на монокристаллических образцах (см. кривая 1). Однако характер температурной зависимости  $\sigma_S$  в обоих случаях почти одинаковый.

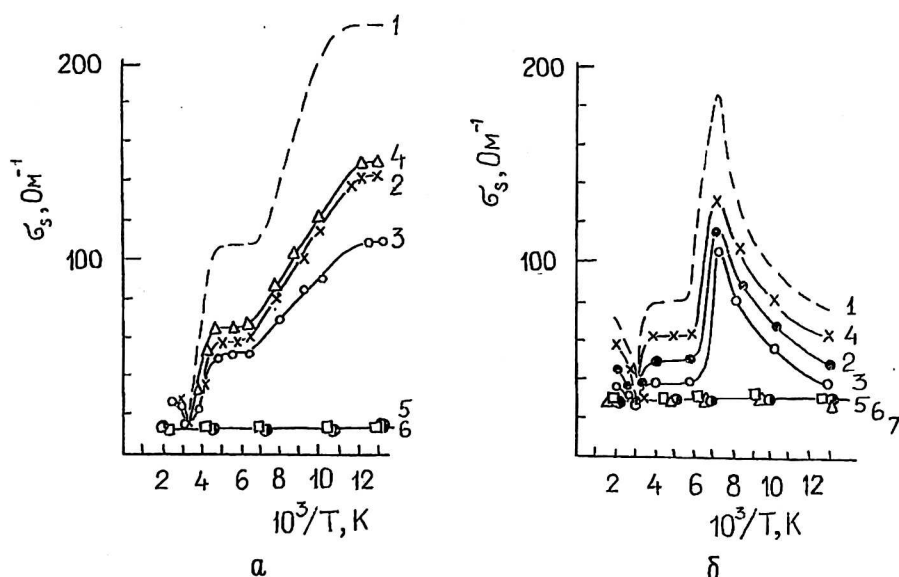


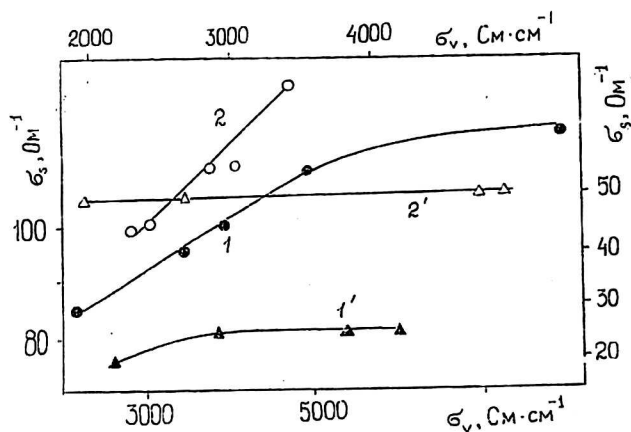
Рис. 1. Температурная зависимость поверхностной проводимости экструдированных образцов  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  (а) и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$  (б):

1 — монокристалл в вакууме; 2—4 — измерения на необработанных образцах в вакууме, в воздухе и в атмосфере кислорода; 5—6 — образцы, поверхности которых обработаны электрохимическим травлением и механической шлифовкой

После обработки поверхности реза образцов значения и температурная зависимость  $\sigma_S$  монокристаллических и экструдированных образцов приближаются друг к другу (см. кривые 5 и 6) и почти не зависят от температуры.

На рис. 2 представлены зависимости поверхностной проводимости  $\sigma_S$   $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$  от их объемной проводимости  $\sigma$  до и после обработки поверхностей образцов электрохимическим травлением. Наблюдается существенная зависимость  $\sigma_S$  от  $\sigma$  в образцах, необработанных после их резки из экструдированных брусков. С ростом объемной проводимости проводимость поверхностного слоя также увеличивается. После обработки поверхностей образцов электрохимическим травлением проводимость поверхностного слоя уменьшается и становится независимой от  $\sigma$ .

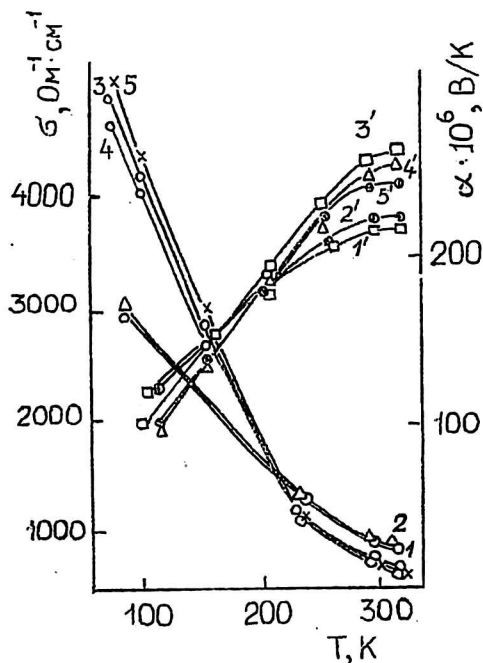
Рис. 2. Зависимость поверхностной проводимости образца  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  (кривые 1 и 1') и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$  (кривые 2 и 2') от объемной проводимости до (1 и 2) и после (1' и 2') обработки их поверхностей электрохимическим травлением



На рис. 3 представлены температурные зависимости коэффициентов термоЭДС и объемной электропроводности образцов  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$  до и после обработки их поверхности. Как видно, обработка поверхности существенно влияет на  $\alpha$  и  $\sigma$  образцов. Термоэлектрическая эффективность образцов после обработки возрастает на ~20 % при ~300 К.

Рис. 3. Температурные зависимости коэффициентов термоЭДС (1'–5') и электропроводности (1–5) образцов  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  (3, 4, 5, 3', 4', 5') и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$  (1, 2, 1', 2') до ((1, 3, 1', 3') и после (2, 4, 5, 2', 4', 5') обработки их поверхности.

Кривые 2, 4, 2', 4' — после обработки поверхностей образцов в течение 45 с; 5 и 5' — после обработки в течение 105 с



При изготовлении образцов из брусков 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 нарушенный слой толщиной ~20 мкм [3]. Электрические свойства этого слоя и зависимость от внешних факторов коренным образом отличаются от электрических свойств естественной поверхности этих твердых растворов.

Рентгеновские данные показали, что нарушенный поверхностный слой состоит из двух подслоев.

В первом подслое при электроэрозионной резке в результате сгорания может произойти разложение составов  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$  и испарение легколетучих компонентов Te и Se. В поверхностном слое будет значительный недостаток атомов Te и Se. Такие слои по структуре сходны с квазисте-

хиометрическими образцами с избытком Bi и Sb, могут располагаться в решетке  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  в междоузлиях и в нормальных местах решетки с образованием вакансий в местах Te или замещать их [2]. Это может привести к образованию большой концентрации дырок. Избыточные атомы Bi в  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$  приводят к образованию большой концентрации электронов.

Содержащиеся в слое структурные дефекты создают в запрещенной зоне энергетические уровни и влияют на температурную зависимость проводимости слоя.

Из температурной зависимости  $\sigma_S$  термоэлементов выявлены уровни с энергиями активации  $\sim 0,14$  эВ в  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  и  $0,07; 0,28$  эВ — в  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ . В экструдированных образцах глубина первого нарушенного слоя  $\sim 8\text{--}12$  мкм. Второй нарушенный слой состоит из сильнодеформированного поликристаллического слоя данного состава.

После травления в течение  $30\text{--}40$  мин выявляется собственная структура материала. Важным является тот факт, что на проводимость освобожденной от нарушенного слоя поверхности образцов не влияют состав окружающей среды и температура.

В собственной поверхности образцов вдоль слоев связи сильные и насыщенные. Это исключает диффузию атомов и молекул окружающей среды в слой и влияние окружающей среды на  $\sigma_S$  образцов.

Рентгеновские данные также показывают, что первый нарушенный слой в случае  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  снимается электрохимическим травлением в  $3\text{--}4$  раза быстрее, чем в случае  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ . Первый нарушенный подслой на поверхности реза твердого раствора  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$  более рыхлый и дисперсный, чем на поверхности твердого раствора  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ . Поэтому  $\sigma_S$  образцов  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ , не подвергавшихся обработке, в  $2\text{--}3$  раза меньше, чем  $\sigma_S$  твердого раствора  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ .

Механическая прочность экструдированных образцов твердых растворов в  $3\text{--}4$  раза превышает прочность монокристаллических образцов. Поэтому поверхность среза образцов из экструдированных прутков нарушается в меньшей степени, чем в случае монокристаллических образцов.

Таким образом, поверхностный слой толщиной  $\sim 20$  мкм, возникающий при электроэрозионной резке в  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ , по стехиометрии отличается от самого кристалла и имеет концентрацию носителей тока значительно большую, чем в объеме кристалла.

Поэтому измеренная поверхностная проводимость в образцах, не прошедших обработку, будет относиться к поверхностной проводимости нарушенного слоя толщиной  $\sim 20$  мкм, возникающего при электроискровой резке.

После снятия нарушенного слоя методом электрохимического травления измеренная поверхностная проводимость  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$  определяется в основном поверхностными состояниями, о чем свидетельствуют измерения, проводимые на поверхностях, полученных раскалыванием образцов кристаллов (см. рис. 1, б, кривая 7).

Как следует из рис. 2, данная проводимость почти не зависит от объемной проводимости кристаллов. Независимость  $\sigma_S$  кристаллов  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$  от температуры свидетельствует о том, что концентрация поверхностных состояний, определяющих  $\sigma_S$ , значительно превосходит концентрацию объемных носителей тока, и при  $\sim 77$  К они полностью ионизированы.

Расчеты показали, что в термоэлементах на основе  $p\text{-Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  и  $n\text{-Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$  удаление первого нарушенного подслоя с поверхности реза

ветвей приводит к увеличению их термоэлектрической добротности на 10—20 % в интервале температур 77—300 К. Это обусловлено в основном ростом термоЭДС на ветвях, вызванным тем, что в необработанных образцах высокопроводящий поверхностный слой, шунтируя горячие и холодные спаи ветвей, приводит к уменьшению термоЭДС в них.

Эти результаты были применены в изготовлении трех- и четырехкаскадных термоэлектрических охладителей с потребляемой мощностью ~4—6 Вт на уровень температуры 195—200 К.

### Л и т е р а т у р а

1. Вайнер А. Л. Каскадные термоэлектрические источники холода. — М.: Сов. радио, 1976. — 136 с.
2. Гольцман Б. М., Кудинов В. А., Смирнов И. А. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . — М.: Наука, 1972. — 320 с.
3. Алиева Т. Д., Абдинов Д. Ш., Салаев Э. Ю. Влияние обработки поверхностей термоэлектрических материалов на свойства термоэлементов, изготовленных из твердых растворов систем  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  —  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  —  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ //Изв. АН СССР. Сер. Неорг. материалы. 1981. Т. 17. № 10. С. 1773—1776.

## Surface conductivity and bulk thermoelectric properties of thermoelements on the basis of extruded samples of $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ and $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ solid solutions

G. Z. Bagiyeva, N. B. Mustafayev, D. Sh. Abdinov  
Institute of Photoelectronics, Azerbaijan Academy of Sciences, Baku, Azerbaijan

*Surface conductivity of the thermoelements on a basis of the extruded samples of  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  and  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$  solid solutions and influence of the distorted surface layer, arising at manufacturing thermoelements on their bulk thermoelectric properties have been investigated over 77—470 K temperature range. It is found that thermoelectrical efficiency of thermoelements after treatment of a surface increases by 10—20 %. The obtained results are explained by creating of the distorted layer of ~20  $\mu\text{m}$  thickness on a surface of thermoelements in the course of their manufacturing.*