

УДК 621.315.592

## ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЙ ЭКСТРУДИРОВАННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$ ДЛЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ ОХЛАДИТЕЛЕЙ

*М. М. Тагиев, Ф. С. Самедов, З. Ф. Агаев*

Институт фотоэлектроники АН Азербайджана, Баку, Азербайджанская Республика

*Получены высокоэффективные и прочные экструдированные материалы на основе твердого раствора  $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$  для низкотемпературных электронных охладителей. Термо- и магнитотермоэлектрическая добротности разработанного материала достаточно высокие и близки к монокристаллическим образцам, а прочность на изгиб в  $\sim 3$  раза превышает прочность монокристаллических образцов. Легированием образцов  $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$  с 0,0005 ат. % Те термоэлектрическая добротность растет и достигает значения  $6,2 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ . Магнитотермоэлектрическая добротность твердого раствора  $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$  легированного 0,0005 ат. % Те при температуре  $-77 \text{ K}$  и напряженности магнитного поля  $\sim 11 \cdot 10^4 \text{ A/m}$ , имеет значение, равное  $\sim 7,2 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ . Показано, что при легировании образцов  $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$  свинцом с концентрацией 0,05 ат. % и более происходит смена типа проводимости с электронного на дырочный при температурах ниже  $\sim 130 \text{ K}$ . Термоэлектрическая добротность образцов  $p$ -типа проводимости достигает значения  $\sim 0,84 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  при  $-77 \text{ K}$ .*

Твердые растворы систем Bi—Sb имеют рекордно высокую термоэлектрическую эффективность  $Z$  в области низких температур. Материалы на основе твердых растворов систем Bi—Sb применяются для создания низкотемпературных термо- и магнитотермоэлектрических, а также фотоэлектрических преобразователей и являются перспективными материалами в этом направлении. Однако из-за слоистности структуры монокристаллы систем Bi—Sb обладают низкой механической прочностью, что ограничивает их применение при создании низкотемпературных электронных преобразователей.

В данной работе получены высокоэффективные и прочные экструдированные материалы на основе твердого раствора  $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$  для низкотемпературных электронных охладителей. Термо- и магнитотермоэлектрическая добротности разработанного материала достаточно высокие и близки к монокристаллическим образцам, а прочность на изгиб в  $\sim 3$  раза превышает прочность монокристаллических образцов [1—3], что делает этот материал перспективным для применения в производстве низкотемпературных электронных охладителей.

Исследовано влияние донорного Те и акцепторного Pb примесей на электропроводность  $\sigma$ , коэффициенты термо-э. д. с.  $\alpha$ , Холла  $R_x$  и теплопроводности  $\chi$  экструдированных образцов твердого раствора  $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$  в интервале температур 77—300 K и при напряженностях магнитного поля до  $\sim 74 \cdot 10^4 \text{ A/m}$ .

Для получения экструдированных брусков сплава  $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$  выбрана следующая технологическая последовательность: синтез из исходных компонентов в откаченных до  $\sim 10^3 \text{ Па}$  кварцевых ампулах, размельчение сплава и изготовление из него методом холодного прессования заготовок, экструзия (выдавливание нагретого до пластического состояния материала через отверстие определенного размера) мелкодисперсных заготовок. В качестве исходных компонентов были использованы висмут марки "Ви-000" и сурьма "Су-000". Исходные компоненты и примеси взвешивали с точностью  $\pm 0,0001 \text{ г}$ . Образцы с малой концентрацией примесей получали путем сплавления образца с большей концентрацией Те с нелегированным образцом. Синтез проводили при  $\sim 675 \text{ K}$  в течение 2 ч. В процессе синтеза ампулу с веществом постоянно подвергали качанию. Затем ее рез-

ко охлаждали до комнатной температуры (опускали в воду с температурой  $\sim 295$  К). Технологические параметры процесса экструзии (температуру, давление, коэффициент вытяжки и др.) выбирали такими, чтобы формирование брусков проходило в условиях сверхпластичности без макро- и микроразрывов.

Полученные данные представлены в таблице.

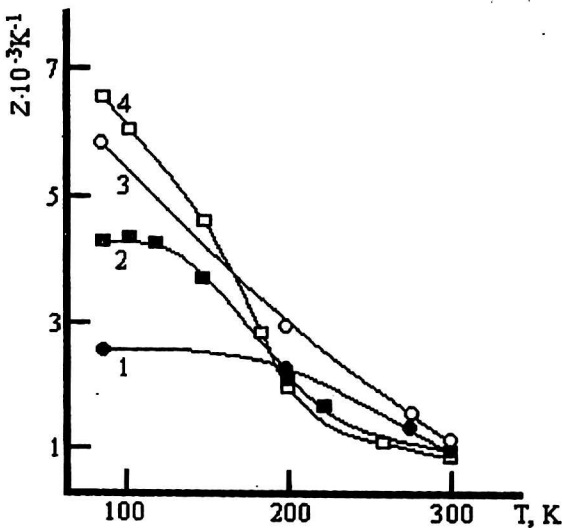
Параметры экструдированных образцов  $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$

$\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$	Образцы, не прошедшие термообработку						Образцы, прошедшие термообработку после экструзии при 503 К в течение 5 ч					
	$\sigma, \text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$		$\alpha \cdot 10^6, \text{В/К}$		$R_x, \text{см}^3/\text{К}$		$\sigma, \text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$		$\alpha \cdot 10^6, \text{В/К}$		$R_x, \text{см}^3/\text{К}$	
	77 К	300 К	77 К	300 К	77 К	300 К	77 К	300 К	77 К	300 К	77 К	300 К
	2414	6456	172	94	14,32	0,97	5230	7520	181	95	26,5	1,43

При экструзии за счет пластической деформации в образцах параллельно образованию текстуры образуются структурные дефекты [4]. Эти дефекты являются центрами рассеяния для носителей заряда и уменьшают их подвижность. Одновременно увеличивается концентрация носителей заряда, что вызвано образованием электрически активных центров на дефектах. Послеэкструзионный отжиг приводит к нормализации структуры, т. е. как бы "залечиванию" структурных дефектов. Незначительное влияние отжига на  $\alpha$  при существенном изменении  $\sigma$  (растет в  $\sim 3$  раза) показывает, что при термообработке растет подвижность носителей заряда, т. е. уменьшается концентрация центров рассеяния. Рост  $R_x$  при  $\sim 77$  К после термообработки, по-видимому, обусловлен изменением параметра характеризующего механизм рассеяния [5].

В образцах, не прошедших термообработку, при 77 К в рассеянии электронов преобладающим является рассеяние на дефектах. Малое изменение  $\alpha$  при термообработке дает основание предполагать, что эти дефекты в основном неионизированные. В пользу предлагаемого механизма свидетельствуют и данные зависимости электрических свойств экструдированных образцов от напряженности магнитного поля.

Рост электрической добротности образцов с отжигом обусловлен в основном ростом электропроводности. Теплоэлектрическая добротность экструдированных образцов  $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$  при  $\sim 77$  К достигает значений  $\sim 5,8 \cdot 10^{-3}$  К и намного превосходит значения, полученные в [6] для экструдированных образцов  $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,12}$  (рисунок).



Температурная зависимость термоэлектрической добротности образцов твердого раствора  $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$ :

- 1, 3 — без отжига и при отжиге в течение 2 ч, соответственно;  
2 — экструдированный образец  $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,12}$ ; 4 — монокристалл  $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$

Легированием образцов  $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$  с 0,0005 ат. % Те  $Z$  растет и достигает значения  $6,2 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ . Магнитотермоэлектрическая добротность ( $Z_{\text{MTE}}$ ) твердого раствора  $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$ , легированного 0,0005 ат. % Те при температуре  $\sim 77 \text{ K}$  и напряженности магнитного поля  $\sim 11 \cdot 10^4 \text{ A/m}$ , имеет значение, равное  $\sim 7,2 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ .

Показано, что при легировании образцов  $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$  свинцом с концентрацией 0,05 ат. % и более происходит смена типа проводимости с электронного на дырочный при температурах ниже  $\sim 130 \text{ K}$ , что приводит к инверсии знака коэффициентов  $\alpha$  и  $R_H$ ;  $Z$  образцов  $p$ -типа проводимости достигает значения  $\sim 0,84 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  при  $\sim 77 \text{ K}$ .

Значения  $Z = 6,2 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  и  $Z_{\text{MTE}} = 7,2 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  для экструдированных образцов  $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$ , легированных 0,0005 ат. % Те, а также значение  $Z = 5,8 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  для экструдированных образцов нелегированного твердого раствора  $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$ , полученные по разработанной нами технологии, позволяют рекомендовать эти материалы для создания низкотемпературных термо- и магнитотермоэлектрических электронных охладителей.

### Л и т е р а т у р а

1. Тагиев М. М., Агаев З. Ф., Абдинов Д. Ш. Термоэлектрические свойства экструдированных образцов твердого раствора  $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$  // Неорган. материалы. 1994. Т. 30. № 3. С. 375—379.
2. Тагиев М. М., Абдинов Д. Ш. Магнитотермоэлектрические свойства экструдированных образцов твердого раствора  $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$ , легированных свинцом // Там же. 1995. Т. 31. № 11. С. 1405—1407.
3. Земсков В. С., Гусаков В. П., Рослов С. П., Белая А. Д., Рождественская В. В. Магнитотермоэлектрическая добротность твердых растворов висмут—сурьма, легированных теллуром: Докл. АН СССР, 1975. Т. 222. № 2. С. 316—318.
4. Горелик С. С., Дашевский М. Я. Материаловедение полупроводников и диэлектриков. — М.: Металлургия. 1988. С. 499.
5. Киреев П. С. Физика полупроводников. — М.: Высшая школа. 1975. С. 337.
6. Банага М. П., Соколов О. Б., Бендерская Т. Э., Дудкин Л. Д., Иванова А. Б., Фридман И. И. Особенности структуры и термоэлектрических свойств экструдированных образцов  $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$  // Неорган. материалы. 1986. Т. 22. № 4. С. 619—622.

## HIGH EFFICIENT EXTRUDED MATERIAL FOR LOW TEMPERATURE ELECTRONIC COOLERS ON THE BASE OF $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$

*M. M. Tagiyev, F. S. Samedov, Z. F. Agayev*

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

*In present work are received high efficient and firm extruded material on the base of  $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$  solid solutions is obtained for low temperature coolers. Thermo and magnetothermoelectric figures of merit of developing material are sufficiently high and close to those for the monocrystalline samples, but firmness on bending in  $\sim 3$  times exceeds firmness of monocrystalline samples. When doping samples  $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$  with 0,0005 at. % Te  $Z$  grows and reaches values  $6,2 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ . Magnitothermoelectrical figure of merit ( $Z_{\text{MTE}}$ )  $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$  solid solutions, doped with 0,0005 at. % Te at the temperature  $\sim 77 \text{ K}$  and intensity of magnetic field  $\sim 11 \cdot 10^4 \text{ A/m}$ , has a value equal  $\sim 7,2 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ . It is shown that under doping of the samples  $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$  by atoms with the concentration 0,05 at. % and more, changing a type of conductivity from electronic to hole occurs at temperatures below  $\sim 130 \text{ K}$ , that leads to inversions of sign of factors coefficients  $\alpha$  and  $R_H$ .  $Z$  for the samples of  $p$ -type conductivity reaches values  $\sim 0,84 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  at  $\sim 77 \text{ K}$ .*