

## Термоэлектрические свойства экструдированных образцов твердого раствора $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ с различными размерами зерен

Б. Ш. Бархалов, М. М. Тагиев, Г. З. Багиева, Р. Ю. Алиев, Г. Д. Абдинова, Т. Д. Алиева, Н. М. Ахундова, К. И. Магеррамова

*Исследовано влияние размера зерен исходного порошка и термообработки на термоэлектрические свойства экструдированных образцов твердого раствора  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ . Показано, что особенности зависимостей степени текстуры и термоэлектрических свойства твердого раствора  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$  от размера зерен исходного порошка и термообработки можно объяснить одновременным образованием текстуры и его термической деструкции, образованием структурных дефектов в процессе горячего прессования образцов, а также залечиванием структурных дефектов и частичным разрушением текстуры в процессе термической обработки образцов.*

*Ключевые слова:* монокристалл, экструзия, зерно, электропроводность, термоЭДС, теплопроводность, электроны, фононы, межзеренные границы.

### Введение

Поликристаллические образцы твердого раствора  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ , полученные методом горячей экструзии, обладают достаточно высокими и близкими к монокристаллическим образцам термоэлектрическими свойствами и высокой механической прочностью [1–3].

Экструзия представляет собой технологический процесс, заключающийся в выдавливании нагретого до пластического состояния брикета, изготовленного из синтезированного материала, через фильеру (отверстие определенного диаметра) с целью получения материала с поперечным сечением нужной формы.

При горячей экструзии кристаллиты поликристалла постепенно закономерно изменяют свою форму и ориентировку относительно внешних деформирующих усилий, в результате чего возникает преимущественная ориентировка зерен, которую называют текстурой деформации [4].

Степень текстуры деформации, т. е. доля преимущественно ориентированных зерен, во многом определяется размерами зерен порошка синтезированного твердого раствора, из которого получают экструдированные образцы. От размеров зерен зависит также концентрация структурных дефектов внутри зерен [5–10]. Структурные состояния и, соответственно, свойства экструдированных материалов также зависят от термической обработки.

В материалах, получаемых экструзией, очень распространена аксиальная или осевая текстура [4, 11], характеризующаяся тем, что большинство или заметная группа зерен поликристалла ориентированы под определенным кристаллографическим направлением, параллельно оси экструзии. Это направление называется *осью экструзии*.

В настоящей работе исследовано влияние размеров зерен исходного порошка и термической обработки на термоэлектрические свойства экструдированных образцов твердого раствора  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ .

### Методика эксперимента

Для получения образцов были использованы теллур марки «ТВ-Ч», висмут – «Ви-0000», селен –

Бархалов Бархал Шабан оглу<sup>1</sup>, профессор, д.ф.-м.н.  
 Тагиев Майил Мясим оглу<sup>1,2</sup>, профессор, д.ф.-м.н.  
 Багиева Гюландам Зал гызы<sup>1</sup>, доцент, к.ф.-м.н.  
 Алиев Рагиб Юнис оглу<sup>1</sup>, доцент, к.ф.-м.н.  
 Абдинова Гюлю Джавад гызы<sup>1</sup>, доцент, к.ф.-м.н.  
 Алиева Тунзала Джавад гызы<sup>1</sup>, доцент, к.ф.-м.н.  
 Ахундова Наиля Мубин гызы<sup>1,2</sup>, доцент, к.ф.-м.н.  
 Магеррамова Кенуль Ильяс гызы<sup>1</sup>, научный сотрудник.

<sup>1</sup> Институт физики НАНА.

Азербайджан, 1143, Баку, пр. Г. Джавида, 131.

<sup>2</sup> Азербайджанский государственный экономический университет.

Азербайджан, AZ-1001, Баку, ул. Истиглалият, 6.  
 Тел. (+99455) 331-89-86. E-mail: bbarhal@mail.ru

Статья поступила в редакцию 16 февраля 2017 г.

© Бархалов Б. Ш., Тагиев М. М., Багиева Г. З., Алиев Р. Ю., Абдинова Г. Д., Алиева Т. Д., Ахундова Н. М., Магеррамова К. И., 2017

«СВЧ-1». Реакция синтеза проводилась в откачанном объеме с остаточным давлением  $\sim 10^{-2}$  Па. Компоненты твердого раствора, взятые в расчетных соотношениях, сплавлялись при температуре  $\sim 900$  К в откачанных кварцевых ампулах в течение 6 ч при непрерывном перемешивании вещества в ней с помощью качания.

Экструдированные прутки твердого раствора были получены в следующей производственной последовательности: синтез твердого раствора из исходных компонентов; размельчение синтезированного материала и отбор фракций с размерами зерен 50, 100, 160, 200, 315, 630, 1000 мкм. Для получения экструдированного материала с размерами зерен меньше 50 мкм проводилось дальнейшее измельчение полученного порошка с размерами зерен 50 мкм в планетарной шаровой мельнице марки АГО-2У. Из отобранных фракций при комнатной температуре под давлением 4 Тс/см<sup>2</sup> прессовали брикеты с размерами, удобными для

последующей экструзии материала. Высота и диаметр брикетов составляли  $\sim 20$  и  $\sim 30$  мм соответственно. Экструзия полученных брикетов проводилась под давлением 8 Тс/см<sup>2</sup> при температуре  $\sim 660$  К со скоростью 4 мм/мин.

Термоэлектрические параметры измерялись в направлении оси экструзии при температурах 77 и 300 К. Измерения проводились на образцах, не прошедших и прошедших термообработку при 690 К в вакууме в течение 5 часов после экструзии. Степень текстуры в образцах определяли рентгеновским методом.

### Результаты экспериментов и их обсуждение

Эксперименты показали, что зависимости электропроводности  $\sigma$  и коэффициента термоЭДС  $\alpha$  образцов от размеров зерен  $d$  носят немонотонный характер, что отражено в табл. 1.

Таблица 1

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

Размеры зерен, мкм	До термообработки							
	77 К				300 К			
	$\sigma$ , Ом/см	$\alpha \times 10^6$ , В/К	$\chi \times 10^2$ , Вт/(см К)	$Z \times 10^3$ , К <sup>-1</sup>	$\sigma$ , Ом/см	$\alpha \times 10^6$ , В/К	$\chi \times 10^2$ , Вт/(см К)	$Z \times 10^3$ , К <sup>-1</sup>
1	2951	-75	3,39	0,49	1166	163	1,06	2,92
15	2930	-81	3,41	0,56	1059	171	1,18	2,62
30	3789	-76	2,64	0,83	1407	157	1,36	2,55
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	1975	-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								
1	3334	-62	2,15	0,59	1255	138	0,80	2,65
15	3725	-62	2,34	0,60	1380	140	1,26	2,15
30	3865	-61	2,41	0,60	1368	139	0,98	2,70
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	5268	-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	5040	-90	2,74	1,49	1582	-187	1,79	3,07

Как видно из таблицы, с ростом размеров зерен до  $d \approx 200$  мкм электропроводность образцов, не прошедших термообработку, уменьшается, затем растет, а при  $d \approx 600$  мкм вновь медленно

падает. При этом термообработка образцов меняет характер зависимости коэффициента термоЭДС  $\alpha$  от размеров зерен  $d$ . Зависимость электропроводности  $\sigma$  от  $d$  удовлетворительно коррелирует с за-

висимостью коэффициента термоЭДС  $\alpha$  от  $d$ , а также коэффициента теплопроводности  $\chi$  от  $d$ .

Зависимость степени текстуры экструдированных образцов от размеров частиц представле-

ны в табл. 2. При этом степень текстуры образца с размерами зерен  $\sim 50$  мкм, не прошедших термообработку после экструзии, была принята за единицу.

Таблица 2

*Зависимость степени текстуры экструдированных образцов твердого раствора  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$  от размеров частиц исходного порошка*

№	Размер частиц, мкм	Степень текстуры образца, отн. ед.	
		до термообработки	после термообработки
1	50	1,0	0,35
2	100	0,60	0,40
3	160	0,52	0,30
4	200	0,45	0,25
5	315	0,65	0,50
6	630	0,65	0,50
7	1000	0,55	0,55

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

Можно предполагать, 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 упорядочена и подвижность носителей тока более высокая. Из-за высокой дисперсности образцы с  $d \approx 50$  мкм обладают и высокой концентрацией носителей тока. С ростом размеров зерна растет и энергия, требуемая для образования текстуры. Вследствие того, что экструзия материала проводится при  $\sim 655$  К, одновременно происходит и тепловая разориентация кристалликов, т. е. частичное разрушение текстуры, происходящей за счет деформации. По-видимому, до  $d \approx 200$  мкм с ростом размеров зерен  $d$  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 упорядочен-

ность в структуре растет. Вследствие этого, в образцах с  $d \approx 200$  мкм носители заряда обладают наименьшей подвижностью носителей тока и рассеиваются, в основном, на структурных дефектах.

При отжиге происходит залечивание структурных дефектов и одновременно частичное разрушение текстуры. Это приводит к изменению механизма рассеивания носителей заряда (в образцах, прошедших термическую обработку, они рассеиваются, в основном, на колебаниях решетки) и росту подвижности носителей заряда. Поэтому после отжига сильно увеличивается коэффициент электропроводности  $\sigma$ , несколько уменьшается коэффициент термоЭДС  $\alpha$ , а зависимость коэффициента термоЭДС  $\alpha$  от размеров зерен  $d$  противоположна зависимости коэффициента электропроводности  $\sigma$  от  $d$ . Вышеприведенными соображениями удовлетворительно объясняются также и зависимости теплопроводности образцов от степени дисперсности исходного порошка и от термической обработки.

Теплопроводность есть сумма теплопроводности электронов  $\chi_e$  и теплопроводности фононов  $\chi_f$ :

$$\chi = \chi_e + \chi_f.$$

Решеточную теплопроводность можно уменьшить за счет рассеяния фононов на точечных дефектах и на границах зерен. На точечных дефектах сильнее рассеиваются коротковолновые фононы, на границах зерен – длинноволновые. В поликристаллических образцах межзеренные границы и приповерхностные слои зерен всегда содержат большое количество дефектов [5–8], которые деформируют решетку и эффективно рассеивают фононы, повышая тепловое сопротивление образцов. В полу-

проводниковых твердых растворах наибольший вклад в теплопроводность дают длинноволновые фононы, т. к. коротковолновые фононы сильно рассеиваются на имеющихся в большом количестве точечных дефектах [10].

Межзеренные границы, в общем случае, двояким образом влияют на электронные свойства материала. Во-первых, потенциальные барьеры, создаваемые межзеренными границами, существенно уменьшают подвижность носителей заряда, что приводит к увеличению эффективного удельного сопротивления полупроводника. Во-вторых, межзеренные границы – это оборванные связи, которые могут являться ловушками носителей и притягивать к себе примеси или собственные дефекты.

Таким образом, можно предполагать, что за счет снижения размеров зерен можно заметно уменьшить решеточную теплопроводность. Для выяснения влияния на механизм теплопроводности образцов температуры и размера зерен нами были вычислены решеточные  $\chi_r$  и электронные  $\chi_e$  составляющие коэффициента теплопроводности и оценены их вклады в общую теплопроводность.

При этом было использовано выражение

$$\chi_e = L\sigma T = A \left( \frac{k}{e} \right) \sigma T,$$

где  $\sigma$  – удельная электропроводность образца,  $T$  – абсолютная температура,  $L$  – число Лоренца,  $k$  – постоянная Больцмана,  $e$  – заряд электрона. Значение  $A$  было определено из теоретической зависимости  $A = f(\alpha)$  [12, 13] с использованием полученных нами экспериментальных значений коэффициента термоЭДС  $\alpha$  и удельной электропроводности  $\sigma$ .

Результаты вычислений показали, что для всех исследованных образцов в интервале температур 80–300 К доля электронной составляющей коэффициента теплопроводности  $\chi_e$  не превышает 22 % от общей теплопроводности и в исследованных твердых растворах тепло переносится, в основном, колебаниями решетки (фононами). Поэтому можно считать, что снижение общей теплопроводности связано, прежде всего, с уменьшением решеточной теплопроводности. При этом чем меньше размеры кристаллитов (зерен), тем больше вероятность рассеяния фононов на дефектах и на границах и тем меньше значение теплопроводности.

Расчеты также показали, что изменение теплопроводности при термической обработке и при изменении размеров зерен обусловлено изменением как электронной части теплопроводности ( $\chi_{эл}$ ), так и фононной части ( $\chi_{ф}$ ). При этом зависимости  $\chi_{эл}$  и  $\chi_{ф}$  от размеров зерен  $d$  и от термической обработки хорошо коррелируют с зависимостями  $\sigma$  и степени текстуры от  $d$  и термической обработки соответственно.

### Заключение

Выявлено, что при размерах зерен меньше 50 мкм в экструдированных образцах твердого раствора  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  наблюдается уменьшение теплопроводности и некоторое увеличение термоэлектрической эффективности  $Z$ , что может объясняться усилением рассеяния фононов на границах зерен. Поэтому следует ожидать, что дальнейшее уменьшение размеров зерен ( $< 1$  мкм) и переход к наноразмерам может привести к заметному уменьшению решеточной теплопроводности и увеличению термоэлектрической эффективности материала.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Лаврентьев М. Г., Освенский В. Б., Меженный М. В. и др. / Материалы Межгосударственного семинара «Термоэлектрики и их применение». СПб. 2013. С. 41.
2. Тагиев М. М. // Fizika. 2009. Т. 15. № 2. С. 43.
3. Табачкова Н. Ю. Дисс. канд. наук – Москва, 2004.
4. Горелик С. С., Дашевский М. Я. Материаловедение полупроводников и диэлектриков. – М.: Металлургия, 1972.
5. Скороход В. В. // Порошковая металлургия. 1995. № 1–2. С. 53.
6. Чалмерс Б. Структура межкристаллических и межзеренных границ. – М.: Мир, 1972.
7. Глейтер Г., Чалмерс Б. Большеугловые границы зерен. – М.: Мир, 1975.
8. Косевич В. М., Иевлев В. М., Палатник Л. С. Структура межкристаллических и межфазных границ. – М.: Металлургия, 1980.
9. Лугуева Н. В., Лугуев С. М. // Физика твердого тела. 2002. Т. 44. С. 251.
10. Булат Д. П., Дабкин И. А., Каратаев В. В., Освенский В. Б., Пиеней-Северин Д. А. // Физика твердого тела. 2010. Т. 53. С. 1752.
11. Уманский Я. С. Рентгенография металлов и полупроводников. – М.: Металлургия, 1969.
12. Охотин А. С., Пушкарский А. С., Горбачев В. В. Теплофизические свойства полупроводников. – М.: Атомиздат, 1972.
13. Смирнов И. А., Тамарченко В. И. Электронная теплопроводность в металлах и полупроводниках. – Ленинград: Металлургия, 1980.

## Thermoelectric properties of extruded samples of the $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ solid solution with different grain sizes

B. Sh. Barkhalov<sup>1</sup>, M. M. Tagiyev<sup>1,2</sup>, G. Z. Bagiyeva<sup>1</sup>, R. Yu. Aliyev<sup>1</sup>,  
G. D. Abdinova<sup>1</sup>, T. D. Aliyeva<sup>1</sup>, N. M. Akhundova<sup>1,2</sup>, and K. I. Magerramova<sup>1</sup>

<sup>1</sup> H. M. Abdullayev Institute of Physics, NASA  
131 G. Javid av., Baku, 1143, Azerbaijan  
E-mail: bbarhal@mail.ru

<sup>2</sup> Azerbaijan State Economic University  
6 Istiglaliyyat str., Baku, AZ-1001, Azerbaijan

Received February 16, 2017

*The influence of a grain size of the starting powder and heat treatment on the thermoelectric properties of extruded samples of the  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  solid solution had been investigated. It is shown that peculiarities of the dependencies of the texture degree and thermoelectric properties of the  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  solid solution on the grain size of the source powder and heat treatment can be explained by simultaneous creation of texture, its thermal destruction and creation of structural defects in the course of hot extrusion of the samples, as well as disappear of structural defects and partial destruction of the texture during the heat treatment of the samples.*

*Keywords:* single crystal, extrusion, grain, electrical conductivity, thermoelectric power, thermal conductivity, electrons, phonons, grain boundaries.

### REFERENCES

1. M. G. Lavrentyev, V. B. Osvensky, M. V. Mezheny, et al., in *Proc. Intergovernmental Seminar «Thermoelectrics and Their Application.* (SPb. 2013). P. 41.
2. M. M. Tagiyev, *Fizika*, No. 2, 27 (2009).
3. N. Y. Tabachkova, Cand. Diss. (Moscow, 2004).
4. S. S. Gorelik and M. Ya. Dashevskiy. *Materials of Semiconductors and Dielectrics* (Metallurgy, Moscow, 1972) [in Russian].
5. V. V. Skorokhod, *Poroshkovaya Metallurgiya*, No. 1-2, 53 (1995).
6. B. Chalmers, *Structure and Intercrystalline Grain Boundaries* (Mir, Moscow, 1980) [in Russian].
7. H. Gleiter and B. Chalmers, *Great-angle Grain Boundaries* (Mir, Moscow, 1975) [in Russian].
8. V. M. Kosevich, V. M. Iyevlev, and L. S. Palatnik. *The Structure of the Intercrystalline and Interphase Boundaries.* (Metallurgy, Moscow, 1980) [in Russian].
9. N. V. Luguyeva and S. M. Luguyev, *Solid State Phys.* **44**, 251 (2002).
10. D. P. Bulat, I. A. Drabkin, V. V. Karatayev, V. B. Osvensky, and D.A. Pshenay-Severin, *Solid State Phys.* **53**, 1712 (2010).
11. Ya. S. Umansky, *X-ray Diffraction of Metals and Semiconductors* (Metallurgy, Moscow, 1969) [in Russian].
12. A. S. Okhotin, A. S. Pushkarsky, and V. V. Gorbachev, *Thermophysical Properties of Semiconductors* (Atomizdat, Moscow, 1972) [in Russian].
13. I. A. Smirnov and V. I. Tamarchenko, *Electronic Thermal Conductivity in Metals and Semiconductors* (Metallurgy, Leningrad, 1980) [in Russian].