УДК 537.32

© 2000 р. О.Ф.Семізоров, А.В.Олійнич

Чернівецький національний університет ім.Ю.Федьковича, Чернівці

АНІЗОТРОПІЯ ЕЛЕКТРИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПРЕСОВАНОГО *n*-$Bi_{1,8}Sb_{0,2}Te_{2,85}Se_{0,15}$

Досліджена залежність від форми і розмірів зерна електричних властивостей холодно пресованих зразків *n*-$Bi_{1,8}Sb_{0,2}Te_{2,85}Se_{0,15}$. Розглянуті особливості виникнення в пресованому матеріалі анізотропії електропровідності.

The dependence of the electrical properties on the shape of samples and the grain size in cold pressed *n*-$Bi_{1,8}Sb_{0,2}Te_{2,85}Se_{0,15}$ was measured. The specialities of the anisotropic electrical conductivity origination in the compacted materials are examined.

В даний час основні матеріали для термоелектричних пристроїв, що працюють при температурах нижче 573-623 К – тверді розчини на основі Bi_2Te_3, які одержують у вигляді направлених полікристалів або пресованих зразків [1]. Такі матеріали володіють суттєвою анізотропією електричних властивостей, природа виникнення якої в ряді випадків залишається досі нез'ясованою. Так, в праці [2] пропонується розглядати утворення анізотропії в пресованих матеріалах у двох аспектах. Перший можливо пов'язаний зі створенням текстури ("текстурна анізотропія"), другий – з явищами на границі зерен і всередині зерна при накладанні направленого тиску ("технологічна анізотропія"). Автори вважають, що основний вплив на анізотропію обох видів справляє утворення так званої текстури "укладки", яка при зростанні дисперсності вихідних порошків послаблюється. У працях [2,3] це пов'язують із зменшенням різноосності зерен при збільшенні ступеня подрібнення.

У праці [4] рентгенографічним методом кількісно досліджено текстуру в холодно пресованих напівелементах, виготовлених із сплавів $Bi_2Te_{2,4}Se_{0,6}$ та $Bi_{0,52}Te_3Sb_{1,48}$ і знято рентгенограми окремих кристалітів, одержаних механічним подрібненням крупнокристалічних злитків. Ці дослідження показали, що під час виготовлення порошків відбувається сильне порушення кристалічної структури зерен. Тому, незважаючи на їх видиму укладку в напівелементах, останні "кристалічною" анізотропією практично не володіють.

У даній роботі подані результати досліджень анізотропії електричних властивостей пресованих зразків, отриманих методом холодного пресування порошків твердого розчину *n*-$Bi_{1,8}Sb_{0,2}Te_{2,85}Se_{0,15}$. Вихідні злитки містили 0,5 ваг.% надлишкового Te і легуючу домішку SbJ_3. Умови одержання пресованих зразків були такі, як й у роботі [5]. Зразки у вигляді прямокутних паралелепіпедів мали розміри 1,5×1,5×12 і 1,5×12×12 мм. Виготовлялись зразки з порошків різних фракцій. Крім анізотропії електропровідності, на зразках вимірювали термо-ерс α і мікротвердість H_μ. Вимірювання питомої електропровідності $\sigma^{\parallel}$ і $\sigma^{\perp}$ здійснювалось за допомогою методу рухомих зондів при кімнатній температурі.

Дослідження зразків з розмірами 1,5×12×12 мм (довжина зразків l і висота h) показали, що значення коефіцієнтів $\sigma^{\parallel}$ і H_μ вздовж напрямку пресування (вздовж h) сильно змінюються, що не спостерігається в напрямку, перпендикулярному до напрямку прикладеної сили. Мікротвердість H_μ (h) матеріалу зразка, починаючи з місця контакту з верхнім рухомим пуансоном, зменшується від 50 до 11 кг/мм^2, а провідність падає майже у два рази. Величина фактора анізотропії $a=\sigma^{\parallel}/\sigma^{\perp}$ змінюється в межах 1,5÷2,7. Його найбільше значення припадає на ті ділянки зразка, де мікротвердість мінімальна (рис.1).

На зразках з розмірами 1,5x1,5x12 мм (висота зразків h=1,5 мм) зменшення $H_\mu(h)$ не спостерігається. Дослідження анізотропії електропровідності на таких зразках показали (рис.2), що зна-

чення фактора анізотропії для різних ділянок зразків також зберігається і залежить тільки від ступеня легування вихідного матеріалу і величини зерна. Досліджено характер залежності коефіцієнтів термо-ерс від величини зерна в пресованих зразках з різним вмістом легуючої домішки SbJ_3. Встановлено, що у випадку високого рівня легування матеріалу при зростанні дисперсності порошків α практично не змінюється, в той час як у слабо легованих зразків значення α помітно зменшуються. Отримані результати вказують на присутність у зернах поверхневого шару з великою провідністю. Розрахунки в рамках двошарової моделі зерен показали, що у відпалених протягом години при 693 К пресованих зразках, які містять надлишковий Te, глибина такого поверхневого шару в зернах може досягати 20 мкм, а його питома електропровідність – 2655 $Ом^{-1}см^{-1}$.

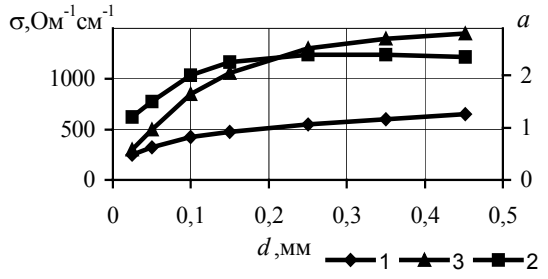

Рис.1. Залежність питомої електропровідності вздовж *l* (1) і вздовж *h* (3) і фактора анізотропії (2) від величини зерна. Розмір зразків1,5×12×12 мм.

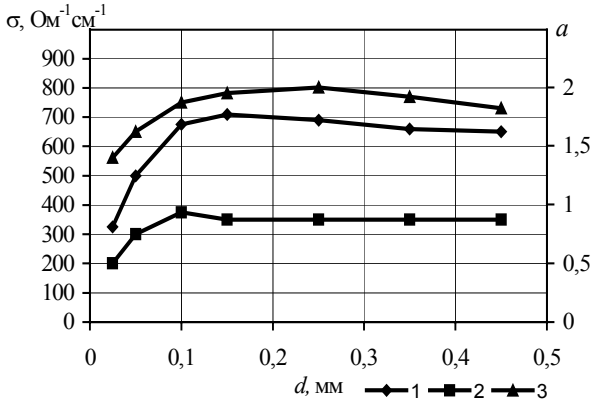

Рис.2. Залежність питомої електропровідності вздовж *l* (2) і вздовж *h* (3) і фактора анізотропії (2) від величини зерна. Розмір зразків1,5×1,5×12 мм.

На рис.1, 2 показані залежності питомої електропровідності та фактора анізотропії від величини зерна (точки). На цих самих графіках зображені розраховані залежності (суцільні криві), які були отримані на основі двошарової моделі зерен з урахуванням даних про дифузію і розчинність Te [1,6], а також з урахуванням текстурних змін у пресованих матеріалах, одержаних із порошків різних фракцій [1,5].

Встановлено, що через обмеженість розчинності Te (біля 0,2 ваг. %) його роль у формуванні властивостей пресованих матеріалів з ростом вмісту легуючих домішок зменшується, а спостережувані різке падіння провідності і зменшення її анізотропії в області дрібних фракцій зумовлені зростанням впливу контактного опору.

Отже, результати проведених досліджень дозволяють зробити висновок про те, що і спостережуваний в [5] донорний ефект, і анізотропія електричних властивостей в пресованому матеріалі на основі Bi_2Te_3 пов'язані з процесом утворення двошарової структури зерен внаслідок дифузії надлишкового Te.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Гольцман Б.М.*, *Кудинов В.А.*, *Смирнов И.А.* Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3. - М.: Наука, 1972.
2. *Дудкин Л.Д.*, *Каган А.С.*, *Воронов Б.К. и др.* Анизотропия электрических характеристик образцов, сформованных из порошков термоэлектрических материалов // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. - 1976. - **12**, №8. - С.1338-1342.
3. *Семизоров А.Ф.*, *Мельничук И.В.* Исследование текстуры в прессованном *n*-$Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$ // Неорган. материалы. - 1993. - **29**, №12. - С.1605-1607.
4. *Бараш А.С.*, *Гринберг Р.З.*, *Жукова Т.Б.*, *Заславский А.И.* Природа анизотропии в полу элементах холодного прессования из сплавов Bi-Te-Se-Sb // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. - 1972. - **8**, №10. - С.1765-1769.
5. *Семизоров А.Ф.* Исследование прессованных термоэлектрических материалов на основе твердых растворов системы Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 -Sb_2Se_3 // Неорганические материалы. - 1995. - **31**, №6. - С.731-734.
6. *Yim W.M.*, *Rosi F.D.* Compound telluride's and their alloys for Peltier cooling – a review // Solid State Electronics. - 1972. - **15**. - P.1121-1140.