

The electrical properties of non-doped and doped with lead impurities extruded samples of $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$ solid solution
Taghiyev M.

Электрические свойства нелегированных и легированных примесями свинца экструдированных образцов твердого раствора $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$
Тагиев М. М.

*Тагиев Маил Масим / Taghiyev Mail Masim - доктор наук по физике, профессор,
кафедра физики и химии,
Азербайджанский государственный экономический университет,
г. Баку, Азербайджанская Республика*

Аннотация: выяснено, что образцы, не прошедшие термообработку, малочувствительны к наличию примеси свинца и магнитному полю. С ростом концентрации Pb происходит смена знака α и R_x и проводимость изменяется от электронной к дырочной. Образцы, легированные Pb, менее чувствительны к термообработке. Полученные данные объясняются тем, что возникающие при экструзии в $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$ деформационные структурные дефекты являются центрами рассеяния для электронов и исчезают после термообработки.

Abstract: it was found that the samples non-passed heat treatment insensitive to the presence of lead impurity and the magnetic field. With increasing Pb concentration sign change for α and R_x α and R_x occurs and conductivity varies from electronic to hole one. Samples doped with Pb are less sensitive to the heat treatment. The data obtained are due to the fact that deformation structural defects creating in $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$ during extrusion are scattering centers for electrons and disappear after heat treatment.

Ключевые слова: твердый раствор, экструзия, электропроводность, термоэлектрические свойства.
Keywords: solid solution, extrusion, electrical conductivity, thermoelectric properties.

Образцы твердых растворов системы Bi-Sb, полученные методом экструзии, обладают высокой механической прочностью, достаточно высокой и близкой к монокристаллическим образцам магнитотермоэлектрической добротностью, что делает этот материал перспективным для применения в производстве низкотемпературных электронных охладителей [1 - 5]. В [5] показано, что магнитотермоэлектрические свойства экструдированных образцов $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$ очень чувствительны к послеэкструзионному отжигу.

Учитывая это, были исследованы магнитосопротивление, коэффициенты термо-э.д.с. (α), Холла (R_x) образцов в интервале температур 77-300 К при напряженностях магнитного поля до $\sim 74 \times 10^4 \text{ А/м}$. Электрические измерения проводили вдоль оси экструзии на постоянном токе обычным компенсационным методом.

Из рис. 1 - 3 следует, что в результате отжига удельное сопротивление и коэффициент Холла образцов при 77 К изменяются в несколько раз: в ~ 3 раза уменьшается ρ , а R_x растет в ~ 2 раза. При этом α почти не меняется. Влияние магнитного поля на параметры ρ , R_x , α в отожженных образцах значительно сильнее, чем в образцах, не прошедших отжиг. При 77 К коэффициент термо-э.д.с. образцов до отжига почти не зависит от напряженности магнитного поля, тогда как в отожженных образцах с ростом напряженности магнитного поля до $\sim 32 \times 10^4 \text{ А/м}$ α возрастает на $\sim 40\%$. При высоких температурах изменения α с ростом H для отожженных и неотожженных образцов почти одинаковы.

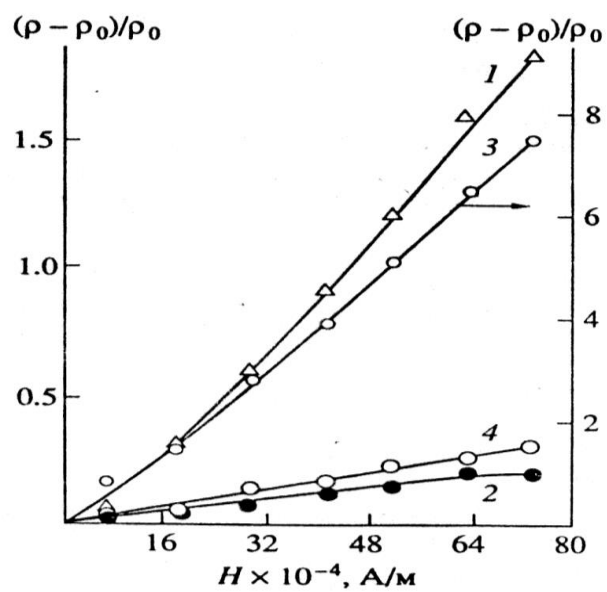


Рис. 1. Зависимости магнитосопротивления от напряженности магнитного поля при 77 (1, 3) и 300 К (2, 4) экструдированных образцов до (1, 2) и после (3, 4) отжига

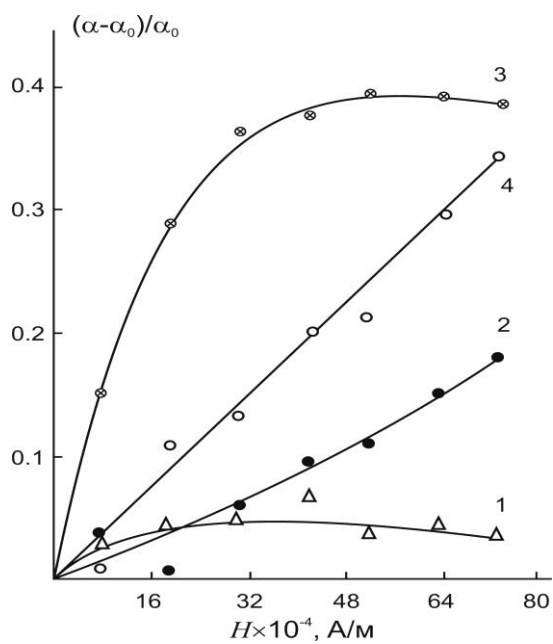


Рис. 2. Зависимости коэффициента термо-э.д.с. от напряженности магнитного поля (обозначения те же, что и на рис. 1)

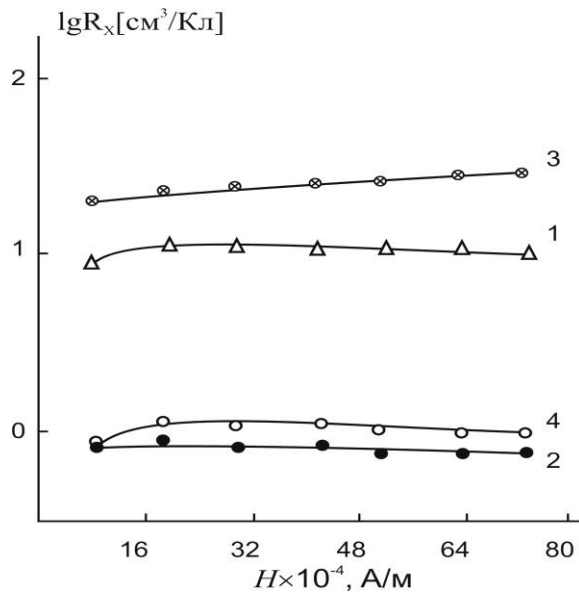


Рис. 3. Зависимости коэффициента Холла от напряженности магнитного поля (обозначения те же, что и на рис. 1)

При экструзии за счет пластической деформации в образцах параллельно образованию текстуры образуются и структурные дефекты [1]. Эти дефекты являются центрами рассеяния для носителей заряда, что вызвано образованием электрически активных центров на дефектах. При термообработке происходит нормализация структуры, т.е. как бы залечивание структурных дефектов. Незначительное влияние отжига на α при существенном изменении ρ (в ~ 3 раза) показывает, что при термообработке главным образом меняется подвижность носителей заряда, т.е. уменьшается концентрация центров рассеяния. При этом рост R_x при 77 К после термообработки, по-видимому, обусловлен изменением Холл фактора A , характеризующего механизма рассеяния.

В образцах, не прошедших термообработку, при 77 К в рассеянии электронов превалирует рассеяние на дефектах. Малое изменение α при термообработке (при залечивании дефектов) дает основание предполагать, что эти дефекты, в основном, не ионизированные. При термообработке происходит залечивание дефектов, что приводит к росту подвижности носителей тока и электропроводности. В пользу предлагаемого механизма свидетельствуют и данные зависимости электрических свойств экструдированных образцов от напряженности магнитного поля.

При воздействии на образец магнитного поля, перпендикулярного направлению движения электронов, носители заряда отклоняются под действием силы Лоренца. При этом носители, которые слабее рассеиваются и, следовательно, имеют большее время свободного пробега, в магнитном поле отклоняются больше, чем сильно рассеивающиеся носители. При 77 К в неотожженных образцах преобладает рассеяние электронов и дырок на дефектах структуры, которому медленные электроны подвержены в большей степени. Поэтому магнитное поле в основном отклоняет носители с большей энергией и их вклад в ток уменьшается. Следовательно, уменьшается средняя энергия носителей тока. Однако, в виду того, что при 77 К общее количество носителей тока с большой энергией мало, влияние магнитного поля на среднюю энергию носителей и, следовательно, на коэффициент термо-э.д.с. незначительно. С увеличением температуры средняя энергия носителей заряда растет и начинает превалировать рассеяние на акустических колебаниях решетки. Вследствие этого при температуре 300 К преобладает рассеяние на акустических фонах, которому быстрые носители подвержены в большей мере, чем медленные. Поэтому при этих температурах при помещении кристалла в магнитное поле вклад в общий ток быстрых носителей увеличивается, т.е. растут средняя энергия носителей тока в образце $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ и α .

Концентрация структурных дефектов в отожженных образцах мала. Поэтому в них даже при 77 К преобладает рассеяние на акустических фонах и в магнитном поле коэффициент термо-э.д.с. сильно возрастает.

Исследовано также влияние термообработки на электропроводность (σ), коэффициенты термо-э.д.с. (α) и Холла (R_x) твердого раствора $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15} < \text{Pb} >$ с различными концентрациями свинца в интервале температур от ~ 77 до ~ 300 К и при напряженностях магнитного поля $\sim 74 \times 10^4 \text{ A/m}$.

Экструдированные бруски сплава $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ с акцепторными примесями получали по технологии, описанной в [6].

Полученные данные представлены в таблице. Видно, что характер зависимостей σ , α , R_x от концентрации и напряженности магнитного поля для образцов до и после термообработки почти одинаков. Однако на характеристики образцов, прошедших термообработку, влияет присутствие Pb и напряженность магнитного поля. При этом при 77 К наблюдаются следующие особенности.

Нелегированные образцы и образцы с концентрацией до 0,01 ат.% имеют электронный тип проводимости, образцы же с концентрацией Pb 0,05 ат.% и выше обладают дырочным типом проводимости.

Во всех случаях при 77 К термообработка приводит к увеличению σ в отсутствие магнитного поля и R_x , тогда как α нелегированных образцов и образцов с 0,001 ат.% Pb (т.е. с электронной проводимостью), а также с 0,05 ат.% Pb и выше (т.е. с дырочной проводимостью) после термообработки меняются незначительно.

С ростом концентрации Pb до 0,01 ат.% влияние термообработки σ образцов сильно ослабляется, и при концентрации Pb 0,01 и 0,05 ат.% термообработка почти не влияет на σ . Однако α и R_x образцов с 0,01 ат.% Pb после термообработки возрастают в ~2 раза; электронный тип проводимости при этом сохраняется.

Влияние магнитного поля на электропроводность образцов, имеющих n- и p-типы проводимости, различно. В случае образцов n-типа магнитосопротивление в образцах после термообработки всегда в несколько раз (в ~3 раза) больше, чем в образцах, не прошедших термообработку. В образцах с p-типом проводимости магнитосопротивление почти не зависит от термообработки.

Нелегированные и легированные (0,001 ат.% Pb) образцы во всем интервале напряженностей магнитного поля обладают p-типом проводимости, а образцы с 0,05 ат.% Pb - дырочным типом проводимости. Образцы с концентрацией Pb 0,005 и 0,01 ат.% с ростом напряженности магнитного поля меняют знак проводимости с электронного на дырочный. Инверсия знака проводимости в обоих случаях в образцах, прошедших термообработку, происходит при напряженностях магнитного поля в 2,0 - 2,5 раза меньше, чем в образцах, не прошедших термообработку.

С ростом температуры влияние примеси Pb и магнитного поля на электрические свойства чистого сплава $Bi_{0,85}Sb_{0,15}$ и легированных сплавов (до 0,01 ат.%Pb) ослабляется. Выше температуры 130-140 К все легированные образцы обладают электронным типом проводимости. В образцах, имеющих при 77К дырочный тип проводимости, до температуры, при которой происходит перемена знака проводимости с положительного на отрицательный, магнитосопротивление растет, а выше этой температуры падает, оставаясь при 300 К больше, чем при 77 К.

С добавлением свинца влияние термообработки на электропроводность ослабляется и в случае образца с концентрацией Pb 0,01, 0,05 ат.% термообработка почти не влияет на σ . Это показывает, что деформационные дефекты в $Bi_{0,85}Sb_{0,15}$ рассеивают в основном электроны, а дырки на этих дефектах почти не рассеиваются.

Слабое магнитосопротивление, отличие значений напряженности магнитного поля (инверсия знака коэффициентов термо-э.д.с. и Холла) для образцов до и после термообработки также связаны с малой подвижностью электронов в образцах. С ростом температуры в проводимости решающую роль начинает играть электроны, и поэтому выше точки температурной инверсии α и R_x магнитосопротивления усиливаются.

Таким образом, выяснено, что образцы, не прошедшие термообработку, мало чувствительны к наличию примеси свинца и магнитному полю. С ростом концентраций Pb происходит смена знака α и R_x и проводимость изменяется от электронной к дырочной. Образцы, легированные Pb, менее чувствительны к термообработке. Полученные данные объясняются тем, что возникающие при экструзии в $Bi_{0,85}Sb_{0,15}$ деформационные структурные дефекты являются центрами рассеяния для электронов и исчезают после термообработки.

Таблица. Электрические параметры экструдированных образцов твердого раствора $Bi_{0,85}Sb_{0,15}$ и $Bi_{0,85}Sb_{0,15} <Pb>$ при 77 К

Pb, ат. %	σ , $\text{ОМ}^{-1}\text{см}^{-1}$	$\alpha \times 10^6$, В/К	R_x , $\text{см}^3/\text{Кл}$	σ , $\text{ОМ}^{-1}\text{см}^{-1}$	$\alpha \times 10^6$, В/К	R_x , $\text{см}^3/\text{Кл}$
	H=0		0^4 H=7,5x1 А/м	H=74x10 ⁴ А/м		
	Без термообработки					

0	1754	-178	-9,44	618	-190	-12,5
0,00	1229	-176	-10,55	502	-159	-9,97
1	702	-72	-0,48	364	+24	+0,56
0,00	884	-78	-0,27	443	+26	+0,36
5	1734	+67	+1,11	1459	+100	+1,03
0,01	1791	+53	+0,55	1527	+89	+0,81
0,05	1984	+48	+0,27	1777	+67	+0,61
0,07						
5						
0,1						
После термообработки						
0	5287	-185	-19,72	602	-235	-27,09
0,00	2446	-188	-24,05	333	-200	-28,06
1	978	-121	+1,12	305	+195	+6,91
0,00	885	-144	+1,11	309	+199	+3,11
5	1742	+83	+1,11	1460	+125	+1,17
0,01	2030	+74	+1,11	1833	+102	+0,75
0,05	2402	+63	+0,83	2168	+84	+0,78
0,07						
5						
0,1						

Таким образом, выяснено, что образцы, не прошедшие термообработку, мало чувствительны к наличию примеси свинца и магнитному полю. С ростом концентраций Pb происходит смена знака α и R_x и проводимость изменяется от электронной к дырочной. Образцы, легированные Pb, менее чувствительны к термообработке. Полученные данные объясняются тем, что возникающие при экструзии в $Bi_{0,85}Sb_{0,15}$ деформационные структурные дефекты являются центрами рассеяния для электронов и исчезают после термообработки.

Литература

1. Горелик С. С., Дубровина А. Н., Ковалева М. Н. и др. Структура деформации и рекристаллизации и электрические свойства экструдированного $(Bi\ Sb)_2\ Te_3$ // Изв. АН СССР, Неорган. материалы, 1978, т. 14, № 6, с. 1054-1061.
2. Земсков В. С., Гусаков В. П., Рослов С. А. и др. Магнитотермо-электрическая добротность твердых растворов висмут-сурьма легированных теллуром // Докл. АН СССР, 1975, т. 222, № 2, с. 316-318.
3. Самедов Ф. С., Тагиев М. М., Абдинов Д. Ш. Влияние отжига на электрические свойства экструдированных образцов твердого раствора $Bi_{0,85}Sb_{0,15}$ // Неорган. материалы, 1997, т. 33, № 12, с. 1460-1462.
4. Тагиев М. М., Агаев З. Ф., Абдинов Д. Ш. Термоэлектрические свойства экструдированных образцов $Bi_{0,85}Sb_{0,15}$, легированных свинцом // Неорган. материалы, 1993, т. 29, № 6, с. 868-869. Тагиев М. М., Агаев З. Ф., Абдинов Д. Ш. Термоэлектрические свойства экструдированных образцов $Bi_{0,85}Sb_{0,15}$ // Неорган. материалы, 1994, т. 30, № 3, с. 375-378.
5. Тагиев М. М., Самедов Ф. С., Агаев З. Ф. Высокотемпературный экструдированный материал на основе $Bi_{0,85}Sb_{0,15}$ для низкотемпературных электронных охладителей // Прикладная физика. 1999, № 3, с. 123-125.