

ФІЗИКА

УДК542.65:669.87'86

Э.Е. Гречанников

**ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ЯВЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОПЕРЕНОСА
В БЫСТРОЗАТВЕРДЕВШИХ ФОЛЬГАХ СПЛАВА $Bi_{0.85}Sb_{0.15}-0,8$ ат.% In**

Сплавы системы Bi-Sb, содержащие 6–22 ат.% Sb, при температурах ниже 180 К являются узкозонными полупроводниками [1]. Материалы, разработанные на их основе, находят широкое применение в приборостроении. В массивном и тонкопленочном состоянии эти материалы применяются при изготовлении гальваномангнитных преобразователей, датчиков различного назначения, в ИК- и СВЧ-технике. Полупроводниковые сплавы Bi-Sb являются наиболее удачными материалами для изготовления низкотемпературных термоэлектрических преобразователей энергии [2–4]. Недостатки, присущие монокристаллам сплавов Bi-Sb (образование дендритной структуры, низкая механическая прочность, низкая равновесная растворимость большинства элементов II, III, IV и VI групп периодической системы Д.И. Менделеева, что усложняет легирование), затрудняют их широкое применение в технике. Устранить или в значительной степени снизить влияние указанных недостатков может помочь применение сверхбыстрой закалки из жидкой фазы, в процессе которой сплавы Bi-Sb образуются в микрокристаллическом состоянии [5]. В работе [6] установлено, что наилучшие термоэлектрические параметры среди твердых растворов Bi-Sb в поликристаллическом состоянии присущи сплаву состава $Bi_{0.85}Sb_{0.15}$. Для целенаправленного модифицирования свойств сплавов Bi-Sb с помощью легирования могут быть использованы свинец (акцептор) и теллур (донор). В работах [7; 8] установлено, что элементы III группы (Al, Ga, In) в сплаве $Bi_{0.85}Sb_{0.15}$ являются акцепторами и, следовательно, также могут использоваться в качестве легирующих присадок. Согласно данным [9] при сверхбыстрой кристаллизации расплава $Bi_{0.85}Sb_{0.15}-0,8$ ат.% In образуются фольги, состоящие из микрокристаллитов, средний размер которых составляет ~3 мкм. Фольги характеризуются четко выраженной текстурой ($10\bar{1}2$), при этом полюсная плотность соответствующей дифракционной линии равна 11. Так как в данных опытах исследовалось 11 линий, то можно утверждать, что на долю ориентации ($10\bar{1}2$) приходится 100% объема фольги. Результаты рентгеноспектрального микроанализа [10] свидетельствуют, что фольги представляют собой 1-фазную систему с гомогенным распределением компонентов сплава. Так как 0,8 ат.% In для сплава $Bi_{0.85}Sb_{0.15}$ является количеством, превышающим предел равновесной растворимости [11], то фольги представляют собой пересыщенные твердые растворы. При отжиге в быстрозатвердевших фольгах происходит собирательная рекристаллизация, при которой размеры зерен возрастают до 13 мкм, текстура ($10\bar{1}2$) уменьшается. Указанные явления начинаются при отжиге свыше 200° С. Кроме того, при более низких температурах отжига (140°–150° С) происходит распад пересыщенного твердого раствора индия на основе $Bi_{0.85}Sb_{0.15}$, что приводит к изменению межплоскостного расстояния $d_{10\bar{1}2}$ в кристаллической решетке. Данные процессы должны оказывать существенное влияние на электрофизические свойства быстрозатвердевших фольг. В этой связи целью настоящей работы является установление взаимосвязи явлений электропереноса и структурных изменений, происходящих в быстрозатвердевших фольгах сплава

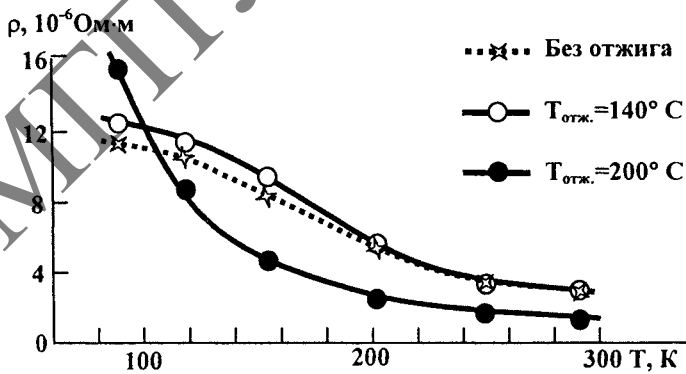


Рис. 1. Температурные зависимости удельного электросопротивления быстрозатвердевших фольг сплава $Bi_{0.85}Sb_{0.15}-0,8$ ат.% In (отжиг в течение 0,5 часа)

пересыщенного твердого раствора индия на основе $Bi_{0.85}Sb_{0.15}$, что приводит к изменению межплоскостного расстояния $d_{10\bar{1}2}$ в кристаллической решетке. Данные процессы должны оказывать существенное влияние на электрофизические свойства быстрозатвердевших фольг. В этой связи целью настоящей работы является установление взаимосвязи явлений электропереноса и структурных изменений, происходящих в быстрозатвердевших фольгах сплава

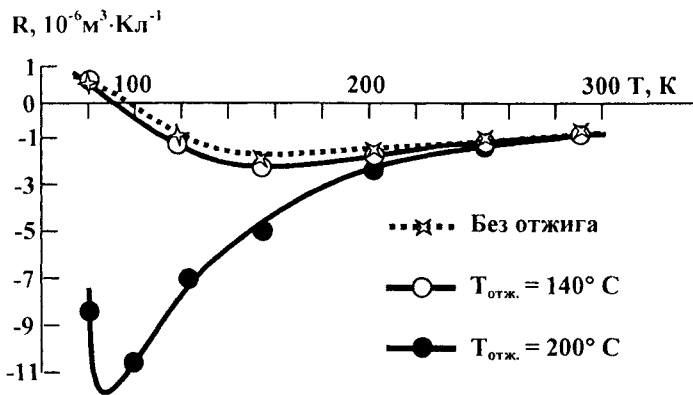


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента Холла быстрозатвердевших фольг сплава $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}-0,8$ ат.% In (отжиг в течение 0,5 часа)

Холла R и дифференциальной термо-э.д.с. α проводились в интервале температур 77–300 К. Исследуемые образцы подвергались изохронному отжигу. После отжига повторялись исследования структуры и свойств.

На рис. 1–3 приводятся температурные зависимости ρ , R и α быстрозатвердевших фольг сплава $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}-0,8$ ат.% In, отожженных при $T_{\text{отж.}} = 140^\circ\text{C}$ и $T_{\text{отж.}} = 200^\circ\text{C}$. Зависимости $\rho(T)$ и $R(T)$, соответствующие отжигу при $T_{\text{отж.}} = 140^\circ\text{C}$, практически совпадают с аналогичными

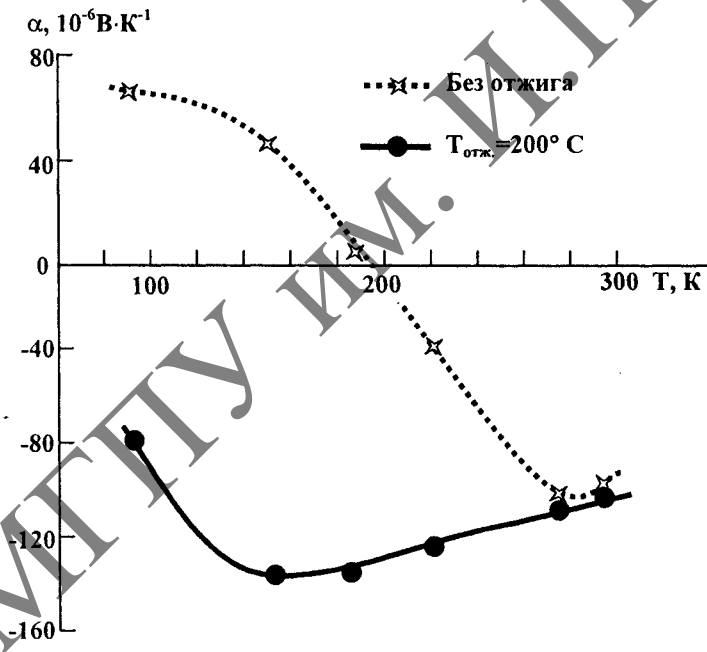


Рис. 3. Температурная зависимость дифференциальной термо-э.д.с. быстрозатвердевших фольг сплава $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}-0,8$ ат.% In (отжиг в течение 2 часов)

зависимостями для неотожженных быстрозатвердевших фольг того же состава. Удельное электро-сопротивление монотонно снижается от 11 до 5 мкОм·м. Коэффициент Холла в интервале температур от 77 К до 100 К положителен, затем переходит в область отрицательных значений, достигая минимума при 150–160 К. При $T = 77$ К величины ρ и R незначительно превышают их значения для неотожженных быстрозатвердевших фольг.

$\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$, легированного индием, в процессе термической обработки.

Для приготовления сплава $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ использовались висмут и сурьма чистотой 99,9999%, легирование осуществлялось индием в количестве 0,8 ат.%, чистотой не хуже 99,999%. Сверхбыстрая закалка осуществлялась выплескиванием 0,1–0,25 г расплава на внутреннюю полированную поверхность вращающегося медного цилиндра. Скорость охлаждения в таких условиях составляла $v \approx 10^6$ К/с. Измерения электрофизических свойств: удельного электро-

сопротивления ρ , коэффициента

сопротивления ρ , коэффициента

сопротивления ρ , коэффициента

сопротивления ρ , коэффициента

Положительный знак коэффициента Холла в области низких температур для неотожженных и отожженных при $T_{отж} = 140^\circ \text{C}$ фольг, а также стремление коэффициента Холла и дифференциальной термо-э.д.с. фольг, отожженных при $T_{отж} = 200^\circ \text{C}$, в область положительных значений при низких температурах обусловлены акцепторным действием индия в сплаве $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$. В связи с тем, что рекристаллизация в быстрозатвердевших фольгах легированного сплава $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$ начинается при температурах отжига свыше 200°C [10], наблюдаемые изменения электрических свойств сплава $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}-0,8 \text{ ат.}\% \text{ In}$ при термической обработке обусловлены распадом пересыщенного твердого раствора индия на основе $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$. При этом снижается концентрация дырок, являющихся при низких температурах в сплаве $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}-0,8 \text{ ат.}\% \text{ In}$ основными носителями заряда, поэтому с повышением температуры основной вклад в процессы электропереноса начинают давать электроны. При $T_{отж} = 140^\circ \text{C}$ из твердого раствора выходит очень малая часть индия, поэтому изменения электрофизических свойств незначительны. При $T_{отж} = 200^\circ \text{C}$ весь «лишний» индий выходит из состава твердого раствора. Это значительно снижает концентрацию дырок, и вклад электронов в кинетические процессы в связи с их более высокой подвижностью становится преобладающим, вследствие чего знаки коэффициента Холла и дифференциальной термо-э.д.с. становятся отрицательными уже при 77 K .

Литература

1. Явления переноса в висмуте и его сплавах с сурьмой / Д.В. Гицу, Т.М. Голбан, В.Г. Канцер, Ф.М. Мунтяну. – Кишинев: Штиинца, 1983. – 238 с.
2. Осипов Э.В. Твердотельная криогеника. – Киев.: Навук. думка, 1977. – 234 с.
3. Иорданишвили Е.К. Термоэлектрические источники питания. – М.: Сов. радио, 1968. – 183 с.
4. Пшеная-Северин Д.А., Равич Ю.И., Ведерников М.В. Искусственно-анизотропный термоэлектрический материал с полупроводниковыми и сверхпроводящими слоями // ФТП–2000. – Т. 34, № 10. – С. 1265–1269.
5. Прокошин В.И., Шепелевич В.Г., Зу Хен Чер. Структура и электрические свойства фольг сплавов сурьма–висмут // Доклады АН БССР. – 1989. – Т. 33, № 6. – С. 535–537.
6. 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. 375–378.
7. Шепелевич В.Г., Гречанников Э.Е. Электрическая активность In, Ga и Ge в сплаве $\text{Bi}-15 \text{ ат.}\% \text{ Sb}$ // Вестн. НАНБ, сер. физ.-мат. наук. – 2000. – № 4. – С. 99–101.
8. Гречанников Э.Е. Электрическая активность олова, алюминия и цинка в сплаве $\text{Bi}-15 \text{ ат.}\% \text{ Sb}$ // Физика конденсированных сред (ФКС–IX): тез. докл. научн. конф., Гродно, 2–4 мая. 2001 г. / Гр.ГУ. – Гродно, 2001. – С. 69–71.
9. Шепелевич В.Г., Гречанников Э.Е. Влияние легирования на зерненую структуру быстрозатвердевших фольг сплава $\text{Bi}-15 \text{ ат.}\% \text{ Sb}$ // Вестн. БГУ. Сер. 1. Физика, математика, информатика. – 2000. – № 3. – С. 22–24.
10. Гречанников Э.Е., Шепелевич В.Г., Савенко В.С. Структурные особенности быстрозатвердевших фольг сплавов $\text{Bi}-15 \text{ ат.}\% \text{ Sb}$. Машиностроение: сб. научн. трудов / Под ред. И.П. Филонова. – Минск: Технопринт, 2002. – Вып. 18. – С. 354–359.
11. Шанк Ф.А. Структуры двойных сплавов / Под ред. И.И. Новикова и И.Я. Рогельберга. – М.: Металлургия, 1973. – 760 с.

Summary

Annealing of rapidly quenched foils of alloy $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}-0,8 \text{ ат.}\% \text{ In}$ at $T_{an} = 140^\circ \text{C}$ slightly influences their physical properties. For rapidly quenched foils annealed at $T_{an} = 200^\circ \text{C}$ the specific resistance at $T = 77 \text{ K}$ reaches $14,7 \mu\text{Ohm}\cdot\text{m}$, Hall coefficient and differential thermo-e.m.f. become negative in the temperature range from 77 K up to 300 K . The given phenomena during annealing are caused by decay of over-saturated solid solution of indium $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$

Поступила в редакцию 01.11.04.