

## ФІЗИКА

УДК 542.65:669.87'86

Э.Е. Гречанников

ВЛИЯНИЕ Sn, Al и Zn НА СТРУКТУРУ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЫСТРОЗАТВЕРДЕВШИХ ФОЛЬГ СПЛАВА  $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$ 

Сплав  $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$  является перспективным материалом для разработки п-ветви низкотемпературных ( $T < 160 \text{ K}$ ) термоэлектрических устройств [1]. Легирование сплава элементами II, III, IV и VI групп позволяет целенаправленно модифицировать его электрофизические свойства. Известно, что индий, галлий и германий в сплаве  $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$  являются акцепторами [2, 3], сера – донором [4]. Информация об электрической активности Al, Zn и Sn в сплаве  $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$  отсутствует. Низкая равновесная растворимость указанных элементов в висмуте и сурьме [5] не позволяет с уверенностью определить их электрическую активность в указанном сплаве, однако методы сверхбыстрой закалки из расплава, успешно развивающиеся в течение последних четырех десятилетий, позволяют значительно расширить пределы взаимной растворимости компонентов сплавов [6]. В данной работе представлены результаты исследования структуры и электрофизических свойств быстрозатвердевших фольг сплава  $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$ , легированного алюминием, оловом и цинком.

Тройные сплавы на основе  $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$ , содержащие 0,8 ат.% Al, Zn и 0,25 ат.% Sn, приготовлены сплавлением компонентов в кварцевой ампуле. Чистота висмута и сурьмы составляла 99,9999%, олова, цинка и алюминия – не ниже 99,9999%. Сверхбыстрая закалка осуществлялась инжектированием капли (~0,2 г) расплава на внутреннюю полированную поверхность вращающегося медного цилиндра. В таких условиях скорость охлаждения составляла, согласно расчету [7],  $\sim 10^6 \text{ K/s}$ . Металлографические исследования проводились с помощью микроскопа "Neophot-21", текстура изучалась на дифрактометре ДРОН-3 в медном излучении. Полусная плотность дифракционных линий определялась по методу Харриса [8]. Рентгеноспектральный микроанализ проводился на установке "Сомеса" с использованием микрозонда МС-46 диаметром 2 мкм. Измерения удельного электросопротивления  $\rho$ , дифференциальной термо-э.д.с.  $\alpha$ , коэффициента Холла R проводились в интервале температур 77–290 К.

В процессе сверхбыстрой закалки исследуемых сплавов образуются быстрозатвердевшие фольги длиной до 10 см, шириной 0,5–1 см и толщиной 20–40 мкм. Металлографические исследования показывают, что образующиеся фольги имеют микрокристаллическую структуру. Для нелегированного сплава средние размеры сечений зерен составляют 5 мкм.

Легирование сплава  $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$  уменьшает размеры зерен, что связано с увеличением количества центров зарождения твердой фазы при кристаллизации сплава. Исследование шлифов продольных и поперечных сечений показывает, что зерна быстрозатвердевших фольг нелегированного сплава  $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$  и сплава, легированного оловом, имеют в основном столбчатую форму, в то время как быстрозатвердевшие фольги сплава  $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$ , легированного алюминием и цинком, состоят преимущественно из равноосных зерен.

При сверхбыстрой закалке из жидкой фазы в сплаве  $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$  образуется четко выраженная текстура ( $10\bar{1}2$ ). На долю данной ориентации приходится до 100% объема фольги. Формирование данной текстуры обусловлено ориентацией ковалентных связей в висмуте и сурьме относительно плоскостей  $\{10\bar{1}2\}$ . Как следует из таблицы, легирование сплава не оказывает заметного влияния на текстуру.

Таблица

Средние размеры зерен и полюсные плотности дифракционных линий

Сплав	Средний размер зерна, мкм	Полюсные плотности дифракционных линий				
		$10\bar{1}2$	$10\bar{1}4$	$11\bar{2}0$	$20\bar{2}0$	0009
$\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$	5,0	10,7	0,2	0,1	0,0	0,0
$\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$ -0,25% Sn	3,6	9,9	0,2	0,1	0,1	0,1
$\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$ -0,8% Al	1,9	10,2	0,1	0,1	0,5	0,0
$\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$ -0,8% Zn	3,9	11,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Результаты рентгеноспектрального микроанализа показывают, что в быстрозатвердевших фольгах сплава  $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$  сурьма и висмут распределены равномерно, что является следствием бездиффузионной кристаллизации, в процессе которой затвердевание жидкой фазы происходит без перераспределения компонентов сплава.

Зависимости электрофизических свойств исследуемых сплавов от температуры представлены на рис. 1–3.

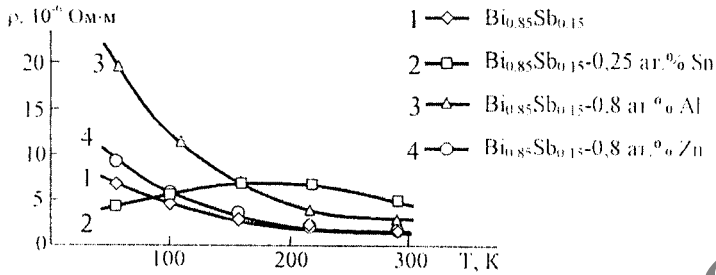


Рис. 1. Температурные зависимости удельного электросопротивления быстрозатвердевших фольг

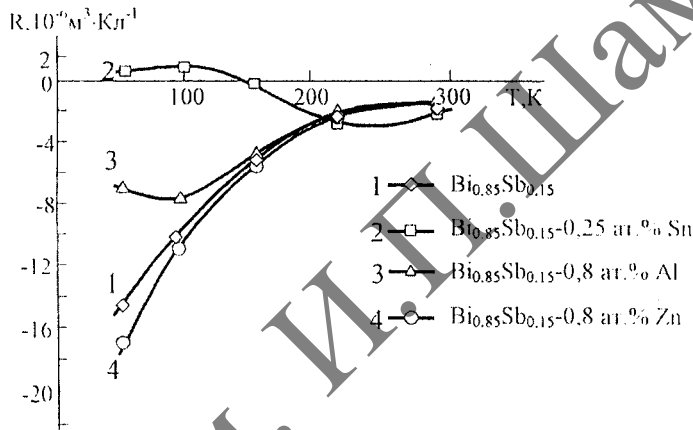


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента Холла быстрозатвердевших фольг

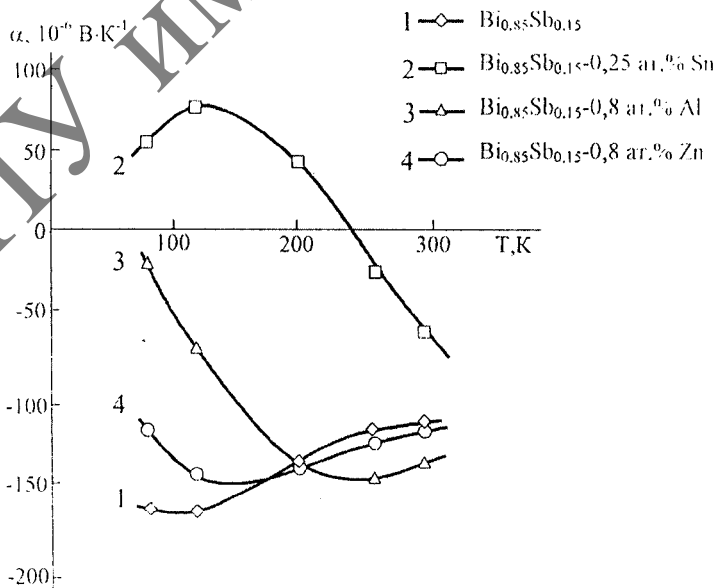


Рис. 3. Температурные зависимости дифференциальной термо-э.д.с. быстрозатвердевших фольг

Наблюдается снижение удельного электросопротивления быстрозатвердевших фольг сплавов  $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$ ,  $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}-0,8$  ат.% Al и  $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}-0,8$  ат.% Zn с ростом температуры. Для фольг сплава  $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}-0,25$  ат.% Sn зависимость  $\rho(T)$  имеет максимум при  $T = 200$  К (рис. 1). Возрастание проводимости с повышением температуры связано с увеличением концентрации носителей заряда, обусловленным переходами электронов из валентной зоны. Значительная величина удельного электросопротивления фольг сплава  $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}-0,8$  ат.% Al в области низких температур связана с малыми размерами зерен (см. таблицу), что обуславливает значительное рассеяние носителей заряда на границах зерен. Максимум на кривой  $\rho(T)$  для быстрозатвердевших фольг сплава  $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}-0,25$  ат.% Sn (кривая 2, рис. 1) обусловлен взаимодействием двух факторов: снижением подвижности носителей заряда вследствие возрастания их рассеяния на фонах и увеличением концентрации носителей вследствие переходов из валентной зоны. Известно [9], что в сплавах Bi-Sb концентрации электронов и дырок равны, для быстрозатвердевших фольг сплава  $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$  они составляют, согласно расчетам,  $1,71 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$  при 77 К. Поэтому отрицательный знак коэффициента Холла и дифференциальной термо-э.д.с. (кривые 1 на рис. 2 и 3) обусловлен значительно большей подвижностью электронов по сравнению с подвижностью дырок (согласно расчету, 4,025 и  $1,789 \text{ м}^2/\text{В} \cdot \text{с}$  соответственно). Для быстрозатвердевших фольг сплава  $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}-0,25$  ат.% Sn коэффициент Холла и дифференциальная термо-э.д.с. положительны в области низких температур. Знак R и  $\alpha$  свидетельствует о том, что олово в сплаве  $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$  является акцептором. Величина коэффициента отдачи для олова в сплаве  $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$ , как показывает расчет, составляет  $\eta = -0,2$ .

Коэффициент Холла и дифференциальная термо-э.д.с. быстрозатвердевших фольг сплава  $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}-0,8$  ат.% Al отрицательны во всем исследуемом интервале температур, однако наличие минимумов на зависимостях  $\alpha(T)$  и  $R(T)$  (кривые 3 на рис. 2 и 3) означает, что алюминий в сплаве  $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$  также является акцептором, но его эффективность ниже, чем эффективность олова. Зависимости  $\rho(T)$ ,  $R(T)$  и  $\alpha(T)$  для быстрозатвердевших фольг сплава  $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}-0,8$  ат.% Zn (кривые 4, рис. 1–3) очень близки к аналогичным зависимостям для фольг нелегированного сплава  $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$ . Данное явление означает электрическую нейтральность цинка в сплаве  $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$ . Незначительные отличия в области низких температур можно объяснить деформацией кристаллической решетки сплава  $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$ , вызванной атомами цинка, и как следствие – изменением зонной структуры и электрофизических свойств быстрозатвердевших фольг.

Таким образом, быстрозатвердевшие фольги сплавов  $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$ ,  $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}-0,25$  ат.% Sn,  $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}-0,8$  ат.% Al и  $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}-0,8$  ат.% Zn имеют микрокристаллическую структуру и четко выраженную текстуру ( $10\bar{1}2$ ). Олово и алюминий являются акцепторами, цинк – электрически нейтральным элементом в сплаве  $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$ , коэффициент отдачи олова  $\eta = -0,2$ .

#### Литература

1. Тагиев М.М., Агаев З.Ф., Абдинов Д.Ш. Термоэлектрические свойства экструдированных образцов  $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$  // Неорганические материалы. 1994, т. 30, № 3. – С. 375–379.
2. Гречанников Э.Е., Шепелевич В.Г. Структура быстрозатвердевших фольг сплавов  $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$  // Тезисы докладов Всероссийского симпозиума “Аморфные и микрокристаллические полупроводники.” – С.-Петербург, 1998. – С. 165.
3. Гречанников Э.Е., Шепелевич В.Г. Структура и электрические свойства быстрозатвердевших фольг сплавов  $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$ -ЛЭ // Тезисы докладов V межгосударственного семинара “Структурные основы модификации материалов методами нетрадиционных технологий”. – Обнинск, 1999. – С. 125–126.
4. Гречанников Э.Е. Шепелевич В.Г. Структура и электрические свойства сплава Bi-15 ат.% Sb, легированного серой и германием // Вестник БГУ. – 2000, сер. 1, № 2. – С. 41–43.
5. Шанк Ф.А. Структура двойных сплавов / Под ред. И.И. Новикова и И.Я. Рогельберга. – М.: Металлургия, 1973. – 760 с.
6. Физическое металловедение / Под ред. Р.У. Кана и П. Хаазена. – М., 1987, т. 2. – С. 411.
7. Мирошниченко И.С. Закалка из жидкого состояния. – М.: Металлургия, 1982. – С. 168.
8. Русаков А.А. Рентгенография металлов. – М.: Атомиздат, 1977. – 480 с.
9. Иванов Г.А., Попов А.М. Электрические свойства сплавов висмут-сурьма // ФТТ. – 1963. – Т. 5, № 9. – С. 2409–2419.

#### Summary

Rapidly quenched foils of  $\text{Bi}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}$  alloy have small grain size and texture ( $10\bar{1}2$ ). Doping with Sn, Al and Zn reduces size of grains and does not change texture. Tin and aluminium are acceptors, zinc – is a neutral.

Поступила в редакцию 10.03.04.