03,09

Термоэлектрические свойства лент Bi—Te—Se полученных методом быстрой закалки

© С.В. Новиков, А.В. Ли, А.А. Шабалдин, В.Н. Вербицкий, И.А. Няпшаев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: S.Novikov@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 20 мая 2025 г.
В окончательной редакции 21 мая 2025 г.
Принята к публикации 21 мая 2025 г.

Исследованы термоэлектрические свойства (удельная электрическая проводимость и коэффициент термоэдс) тонких лент, полученных методом быстрой закалки (спиннингованием расплава) твердого раствора $Bi_2(Te_{0.85}Se_{0.15})_3$ в интервале 100—700 K. Ленты были компактированы в брикеты при комнатной температуре при разных давлениях прессования. Термоэлектрические свойства брикетов были исследованы в интервале 300—700 K. Полученные результаты для образцов из спиннингованных лент сравниваются с данными для образцов, приготовленных из порошка того же состава.

Ключевые слова: термоэлектрики, быстрая закалка, спиннингованные ленты, теллуриды.

DOI: 10.61011/FTT.2025.05.60741.121-25

1. Введение

Термоэлектрическое преобразование — одно из быстрорастущих направлений в области альтернативных источников энергии. К главными преимуществам метода можно отнести способность преобразовывать тепло не зависимо от типа источника в электричество в экстремальных условиях. Для работы таких преобразователей не нужны постоянное техническое обслуживание, они стойки к вибрационным нагрузкам, повышенным температурам и не требуют наличия кислорода.

Коэффициент полезного действия термоэлектрического преобразования зависит от качества термоэлементов, из которых он изготовлен. Свойства термоэлементов, являющихся по сути батарейками, характеризуются внутренним электрическим сопротивлением, величиной генерируемого ЭДС и теплопроводностью. Величины этих параметров определяют значение термоэлектрической эффективности

$$Z = \frac{\sigma S^2}{\kappa},$$

где σ — удельная электропроводимость, S — коэффициент термоэдс, κ — удельная теплопроводность. Из равенства видно, что увеличение эффективности термоэлектрического преобразования — сложная физическая задача из-за прямо пропорциональной связи κ и σ.

Для увеличения эффективности термоэлектрических материалов применяют наноструктурирование, позволяющее значительно снизить теплопроводность и, при этом, увеличить величину коэффициента термоэдс [1–5]. Благодаря наличию в объеме нановключений происходит дополнительное рассеяние фононов, а столь малые размеры неоднородностей приводят к появлению центров селективного рассеяния, способных дать дополнительный вклад в величину коэффициента термоэдс.

Наноструктурированные материалы в виде нанокристаллических образцов можно получить методом быстрой закалки (спиннингованием расплава), позволяющим добиваться получения аморфных и/или нанокристаллических материалов [6–8].

В работе были получены образцы методом спиннингования расплава твердого раствора $Bi_2(Te_{0.85}Se_{0.15})_3$ в виде тонких нанокристаллических лент, а также прессованных при комнатной температуре брикетов из этих лент. Исследуемые твердые растворы n-типа обладают структурой тетрадимита, относятся к ван дер ваальсовым кристаллам и состоят из анизотропных квинтетов (—Te(1)—Bi—Te(2)—Bi—Te(1)—) в которых атомы Se замещают атомы Te. Между слоями в квинтетах действуют сильные ковалентные химические связи с небольшим добавлением ионной связи, а между квинтетами — слабые силы Ван-дер-Ваальса, которые определяют легкое расслоение материала по границам квинтетов Te(1)—Te(1) вдоль плоскостей спайности (0001) [9,10].

Процесс синтеза материала — это лишь первый шаг на пути создания термоэлектрической ветви. Следующим важнейшим этапом является компактирование материала в объемные образцы нужного геометрического размера. Как правило, полученные спиннингованные ленты компактируют в брикеты для измерений термоэлектрических свойств. Однако, в ходе компактирования на свойства материала оказывают влияния внешние условия: окисление, загрязнение, спекание нанозерен в микропорошок. Поэтому свойства конечного материала не в полной мере отражают свойства того исходного вещества, которое закладывается в прессформу. Исследование термоэлектрических свойств исходных тонких

спиннингованных лент дает представление о степени влияния процесса спиннингования расплава и процесса компактирования на конечные параметры термоэлектрических ветвей. В данной работе уделяется внимание свойствам исходного спиннингованного вещества.

2. Методика эксперимента

Для исследований был выбран хорошо известный термоэлектрический материал $Bi_2(Te_{0.85}Se_{0.15})_3$ — полупроводник *n*-типа проводимости. Исходный слиток был получен методом зонной плавки. Для сравнительного анализа результатов был приготовлен порошок из исходного слитка, из которого брикетировались образцы.

Полученный слиток был поделен на части, которые, в дальнейшем, помещались в специальный тигель для быстрой закалки расплава. В качестве установки была использована установка спиннингования расплава, позволяющая за счет падения струи жидкого расплава на быстровращающийся охлаждаемый барабан добиваться скоростей охлаждения 10^5 K/s. Быстрый переход из жидкой фазы в твердую также позволил получать тонкие ленты того же состава, что и исходный слиток.

В ходе работы были изготовлены несколько партий лент при разной скорости вращения барабана: 5, 10, 17, 26 m/s. Каждая из партий была разделена и сбрикетирована с разным давлением при комнатной температуре и одинаковом времени прессования. Скорость охлаждаемого барабана определяет не только скорость охлаждения расплава, но толщину и текстуру получаемых лент. Толщины лент с увеличением скорости уменьшаются и меняются в интервале от 20 до 55 μm. Ширина лент во всех случаях была не постоянна, но на меньших скоростях, ленты получались более широкими. Ширина менялась от 2 до 4 mm. В процессе спиннингования расплава, как правило, получаются три фракции материала: обычные ленты, иголки шириной в среднем 0.5 mm и чешуйки (хлопья).

Для проведения структурных измерений и термоэлектрических исследований отбирались образцы в виде лент. На установке, описанной в работе [11], были измерены температурные зависимости электропроводности и коэффициента термоэдс отдельных лент и брикетов в интервале 100–700 K. Полученные ленты и брикетированные образцы исследовались методом рентгеноструктурного анализа до и после термической обработки.

3. Результаты измерений

Исследование структуры лент, полученных при разных условиях спиннингования, показывает, что структура не обладает признаками аморфизации и не зависит от скорости вращения барабана (скорости охлаждения) и совпадает со структурой исходного слитка и порошка. Вторичной фазы не было обнаружено. Результаты энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS) указывают, что состав однороден в микрометровом масштабе и совпадает на обеих сторонах лент.

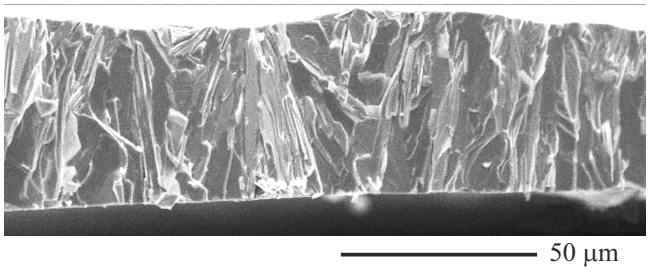

Рис. 1. SEM-изображение поперечного сечения спиннингованной ленты $Bi_2(Te_{0.85}Se_{0.15})_3$.

На рис. 1 представлен снимок электронного микроскопа (SEM) поперечного сечения ленты. Ленты состоят из чешуек длинной порядка ее толщины и с поперечными размерами порядка сотен нанометров. Чешуйки располагаются перпендикулярно поверхности ленты и с хаотичной ориентацией в двух других направлениях. Похожие структуры наблюдались для других спиннингованного материала *p*-BiTeSb [12,13].

Спиннингованные ленты имеют две различные поверхности рис. 2. Сторона, которая была в контакте с охлаждаемым барабаном, называется контактной и состоит из кристаллитов в виде тонких иголок. Игольчатых рост кристаллов связан с наличием анизотропии роста по преимущественным кристаллографическим направлениям. Свободная сторона — сторона не взаимодействовавшая с охлаждаемой поверхностью, имеет некоторую периодическую структуру на поверхности, напоминающую волну. Похожие ламеларные (пластинчатые) периодические структуры в спиннингованных материалах возникают из-за выделения одного из компонентов расплава на границах зерен [14].

Среди лент были отобраны образцы с необходимой длиной для измерения термоэлектрических свойств. Сложность измерений заключалась в хрупкости лент из-за их напряженной структуры и изогнутости, что усложняло процесс размещения на держателе для образцов.

На рис. 3 представлены температурные зависимости электропроводности и коэффициента термоэдс отдельной ленты, полученной спиннингованием расплава на скорости охлаждаемого барабана 10 m/s. Рассчитать удельное значение электропроводности не представляется возможным из-за невозможности оценки поперечного сечения. Видно, что кривые нагрева и охлаждения не совпадают: коэффициент термоэдс возрастает, а электрическое сопротивление падает после нагрева (отжига). Изменения электрических свойств ленты связаны с некоторыми структурными изменениями. Это могут быть как процессы, связанные со спеканием чешуек, так и изменением структуры пятислойных пакетов (–Te(1)–Bi–Te(2)–Bi–Te(1)–). В процессе спиннингования возможен отрыв части атомов Te(1) из пятислой-

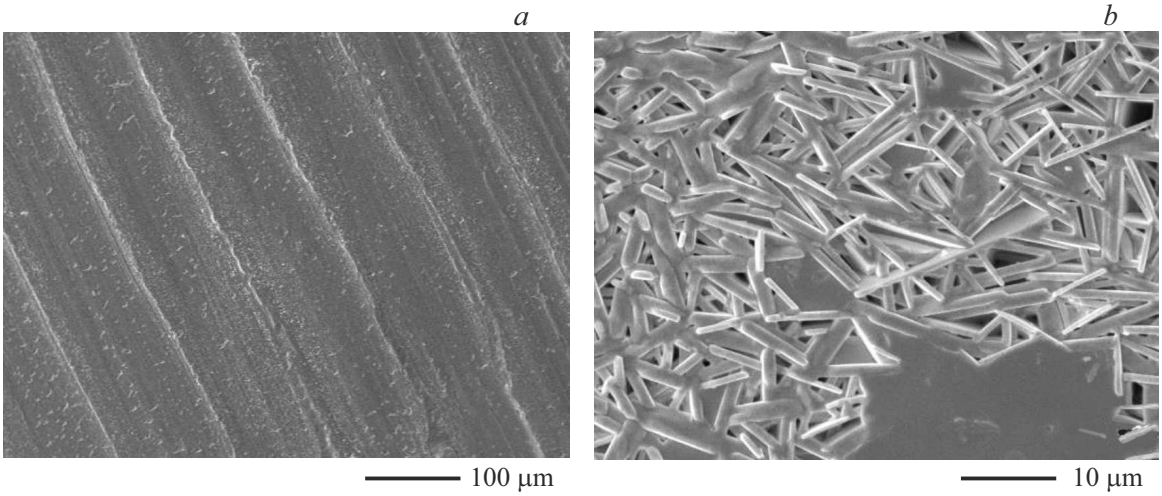

Рис. 2. SEM-изображение свободной (*a*) и контактной (*b*) поверхности ленты $Bi_2(Te_{0.85}Se_{0.15})_3$.

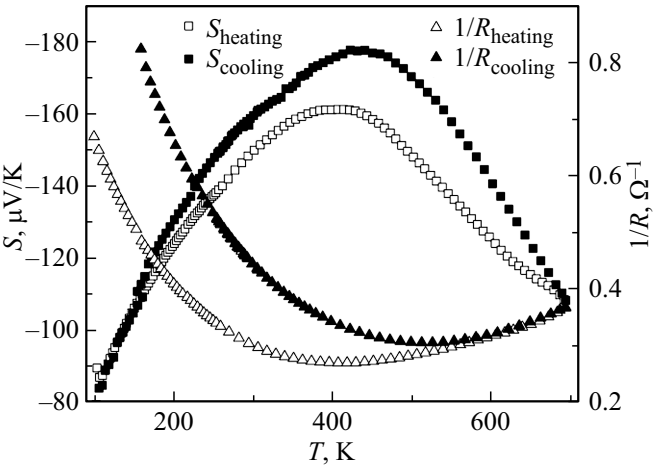

Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента термоэдс и электропроводности отдельной спиннингованной ленты $Bi_2(Te_{0.85}Se_{0.15})_3$.

ных пакетов вследствие слабых связей между пакетами. Такие атомы Te(1) могут образовывать наноструктуры. Кроме того, при спининнговании и/или при прессовании лент твердых растворов могут изменяться расстояния между слоями как в пятислойных пакетах, так и расстояния между пакетами, то есть размеры щелей ван дер Ваальса. Все эти деформационные изменения структуры создают большое число точечных дефектов, которые приводят к появлению дополнительных носителей заряда (донорный эффект) [15]. Наблюдаемый рост коэффициента термоэдс после отжига (рис. 3) связан с уменьшением числа точечных дефектов в объеме материала приводящим к уменьшению концентрации носителей. Рост проводимости (рис. 3) после отжига связан с ростом подвижности носителей благодаря спеканию чешуек и уменьшению числа межзеренных границ и дефектов структуры. Зависимость на рис. 3 является типичной для лент, полученных на разных скоростях охлаждения.

Для оценки удельных значений проводимости полученного спиннингованного материала был использован метод брикетирования. Брикетирование производилось методом прессования при комнатной температуре. Низкая температура прессования была выбрана для того, чтобы минимизировать изменения структуры спиннингованных лент, и в то же время, оценить количественные изменения проводимости в процессе термической обработки.

Для исследования термоэлектрических свойств были приготовлены брикеты в трех режимах прессования: 0.8, 1.0 и 1.2 GPa. Надо отметить, что типичным давлением прессования образцов для этого материала является 0.05–0.2 GPa. На рис. 4 представлены результаты из-

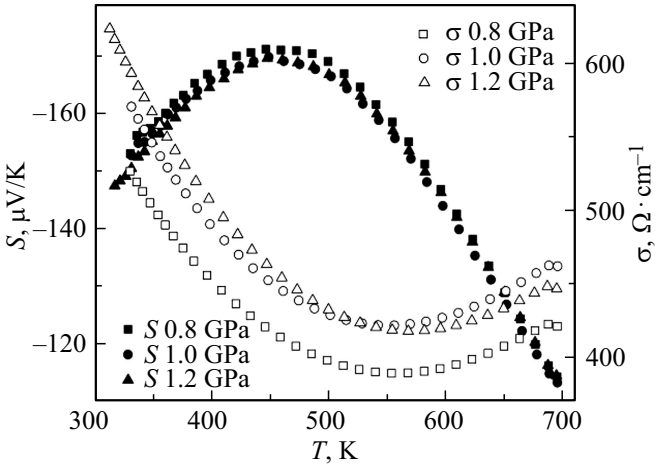

Рис. 4. Температурная зависимость коэффициента термоэдс и электропроводности брикетов $Bi_2(Te_{0.85}Se_{0.15})_3$, полученных при разном давлении прессования.

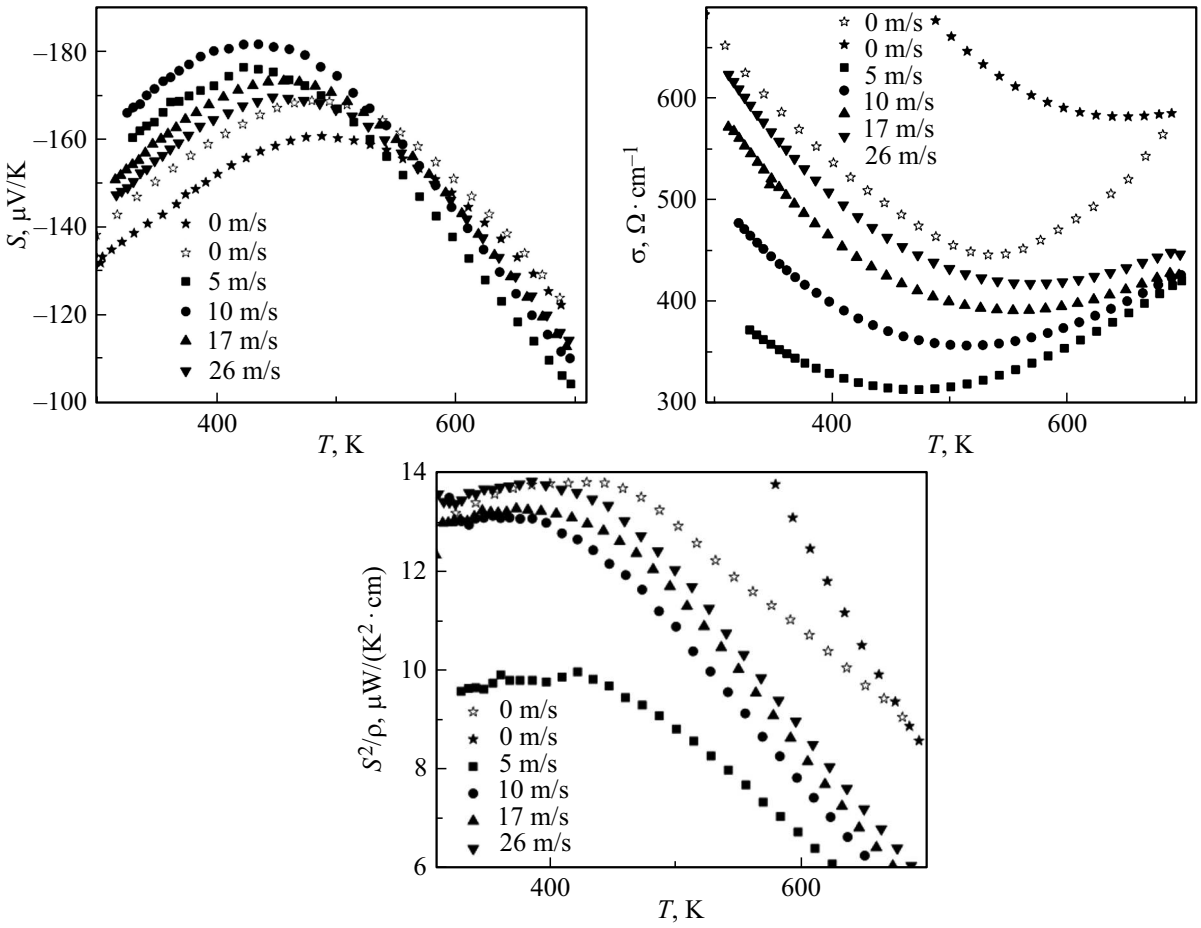

Рис. 5. Температурные зависимости фактора мощности образцов $Bi_2(Te_{0.85}Se_{0.15})_3$ полученных холодным прессованием и холоднопрессованного образца из порошка исходного слитка. Темные значки — кривые охлаждения, светлые значки — кривая нагрева.

мерения коэффициента термоэдс и электропроводности брикетов (скорость вращения барабана 26 m/s), приведены кривые охлаждения. Как и ожидалось коэффициент термоэдс не зависит от геометрического фактора (плотности материала) и определяется только составом поэтому, не зависит от давления брикетирования. Удельная электропроводность увеличивается с ростом давления прессования, что говорит о более плотной упаковке спиннингованных лент в брикете. При этом видно, что давление 1 GPa является предельным для брикетирования и его увеличение не приводит к росту плотности материала.

Для исследования влияния режима спиннингования на свойства конечного термоэлектрического материала были приготовлены брикеты из спиннингованного материала и образцы из порошка исходного слитка, из которого производилось спиннингование. На рис. 5 представлены температурные зависимости коэффициента термоэдс и удельной электропроводности образца полученного брикетированием исходного порошка (0 m/s) и образцов полученных брикетированием спиннингованных лент. Темные символы соответствуют кривым охлаждения, а светлые кривым нагрева. Для образцов, спрессованных из лент, представлены только кривые охлаждения.

Уменьшение коэффициента термоэдс брикетированных образцов с ростом скорости вращения барабана можно связать с усилением деформации кристаллической решетки во время быстрой закалки и образованию более мелких кристаллитов из-за меньшего времени контакта расплава с охлаждаемой поверхностью барабана. В этом случае донорный эффект будет выражен сильнее для лент, полученных на более высоких скоростях охлаждения. Соответственно концентрация носителей заряда в таких лентах будет также увеличиваться. На рис. 5 видно, что увеличение концентрации приводит не только к уменьшению величины коэффициента термоэдс, но и сдвигу максимума в область более высоких температур. Более низкие значения коэффициента термоэдс в образце, спрессованном из порошка, объясняется большей хаотичностью в кристаллографической ориентации зерен в материале. Увеличение электропроводности лент с ростом скорости охлаждения связан не только с увеличением концентрации носителей заряда, но и с тем, что ленты с более мелкими кристаллитами лучше спекаются

т. е., зерна с более мелкими размерами сливаются в более крупные зерна, содержащие меньшее количество низкопроводящих границ. Как видно на рис. 5 спекание порошка (кривая нагрева и охлаждения 0 m/s) приводит к существенному росту проводимости. Такое резкое увеличение можно связать только со спеканием порошка и уменьшением числа низкопроводящих границ.

4. Заключение

В работе были исследованы тонкие ленты, полученные методом спиннингования расплава. Было показано, что термоэдс лент уменьшается, а проводимость возрастает с увеличением скорости охлаждения. Главной причиной различий является усиливающаяся деформация кристаллической решетки с увеличением скорости охлаждения, приводящая к росту концентрации носителей заряда.

Несмотря на то, что ленты при любых скоростях охлаждения имеют более высокие значения коэффициента термоэдс по сравнению с образцом из порошка исходного слитка, проводимость образцов из брикетированных лент имеет достаточно низкие значения из-за наличия большого количество межкристаллитных границ.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда № 24-29-00460.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] Y.Q. Cao, X.B. Zhao, T.J. Zhu, X.B. Zhang, J.P. Tu. Appl. Phys. Lett. **92**, 143106 (2008).
[2] K. Biswas, J. He, I.D. Blum, Ch.-I. Wu, T.P. Hogan, D.N. Seidman, V.P. Dravid, M.G. Kanatzidis. Nature **489**, 414 (2012).
[3] W. Xie, X. Tang, Y. Yan, Q. Zhang, T.M. Tritt. Appl. Phys. Lett. **94**, 102111 (2009).
[4] B. Yang, S. Li, X. Li, Z. Liu, H. Zhong, S. Feng. J. Alloys Compd **837**, 155568 (2020).
[5] W. Xie, J. He, H.J. Kang, X. Tang, S. Zhu, M. Laver, S. Wang, J.R.D. Copley, C.M. Brown, Q. Zhang, T.M. Tritt. Nano Lett. **10**, *9*, 3283 (2010).
[6] M. Yoshimura, M. Kaneko, S. Somiya. J. Mater. Sci. Lett. **4**, 1082 (1985).
[7] S.M. Lee, Y. Okamoto, O. Kawahara, J. Morimoto. MRS Online Proceedings Library **691**, 89 (2001).
[8] A.L. Greer. Science **267**, *5206*, 1947 (1995).
[9] M.H. Francombe. Brit. J. Appl. Phys. **9**, *10*, 415 (1958).
[10] J.R. Drabble, C.H.L. Goodman. J. Phys. Chem. Solids. **5**, *1–2*, 142 (1958).
[11] A.T. Burkov, A. Heinrich, P.P. Konstantinov, T. Nakama, K. Yagasaki. Meas. Sci. Technol. **12**, 264 (2001).
[12] Л.Д. Иванова, Ю.В. Гранаткина, Л.И. Петрова, И.Ю. Нихезина, А.Г. Мальчев, В.В. Аленков, С.А. Кичик, А.А. Мельников. ФТП **51**, *8*, 1044 (2017).
[13] Л.Д. Иванова, Ю.В. Гранаткина, А.Г. Мальчев, И.Ю. Нихезина, М.В. Емельянов. ФТП **53**, *5*, 659 (2019).
[14] D.G. Ebling, A. Jacquot, M. Jägle, H. Böttner, U. Kühn, L. Kirste. Phys. Status Solidi RRL **1**, *6*, 238 (2007).
[15] Z.J. Xu, L.P. Hu, P.J. Ying, X.B. Zhao, T.J. Zhu. Acta Mater. **84**, 385 (2015).

Редактор А.Н. Смирнов