

# Термоэлектрические свойства лент $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ , полученных методом спиннингования расплава

© А.Т. Бурков<sup>1</sup>, С.В. Новиков<sup>1,¶</sup>, Х. Танг<sup>2</sup>, Я. Ян<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Уханьский технологический университет, 122 Дорога Луоши, Ухань 430070, Китай

¶ E-mail: S.Novikov@mail.ioffe.ru

(Получена 31 января 2017 г. Принята к печати 8 февраля 2017 г.)

Представлены результаты исследования термоэлектрических свойств образцов сплава  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$   $p$ -типа проводимости, полученных методом сверхбыстрой закалки из жидкого состояния (спиннингование). В результате спиннингования материал получается в виде тонких лент и имеет квазиморфную структуру. Впервые исследованы термоэлектрические свойства (термоэдс и электрическое сопротивление) и процессы кристаллизации спиннингованных лент при 300–800 К. Определена область стабильности исходного состояния, температура начала кристаллизации и влияние термического отжига на фактор мощности сплава.

DOI: 10.21883/FTP.2017.08.44790.59

## 1. Введение

Метод спиннингования расплава с последующим горячим прессованием или плазменным спеканием широко применяется для получения термоэлектрических материалов. В основе метода лежит процесс быстрой закалки материала со скоростями  $\sim 10^6$  К/с [1]. При таких скоростях охлаждения кристаллическая структура не успевает сформироваться, в результате расплав затвердевает в виде аморфного или квазиаморфного вещества, как правило, в виде тонких лент или чешуек. Обычно полученный спиннингованием материал измельчается в порошок, из которого затем методом горячего прессования или искрового плазменного спекания приготавливаются образцы для исследования свойств или изготовления термоэлементов. В термоэлектрическом материаловедении этот метод применяют для снижения решеточной теплопроводности и повышения термоэлектрической эффективности. Снижение решеточной теплопроводности происходит за счет дополнительного рассеяния носителей заряда на неоднородностях структуры [2,3]. Работа в этом направлении для материалов на основе сплавов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ – $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  ведется довольно интенсивно [1,2,4,5]. Образцы  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ , приготовленные методом спиннингования расплава с дальнейшим искровым спеканием, обладают более низким фактором мощности по сравнению с поликристаллическим образцом, полученным методом зонной плавки [4]. Однако теплопроводность таких материалов существенно снижается, что приводит к росту термоэлектрической эффективности. Несмотря на огромный интерес к этим материалам и этому методу, свойства исходных спиннингованных аморфных лент остаются мало изученными. Исследование термоэлектрических свойств таких лент в процессе кристаллизации может дать существенный вклад в понимание и предсказание свойств материала, получаемого в процессе горячего прессования или плазменного спекания.

В данной работе исследованы температурные зависимости сопротивления и термоэдс спиннингованных лент с составом  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  в интервале температур  $T = 300$ – $800$  К.

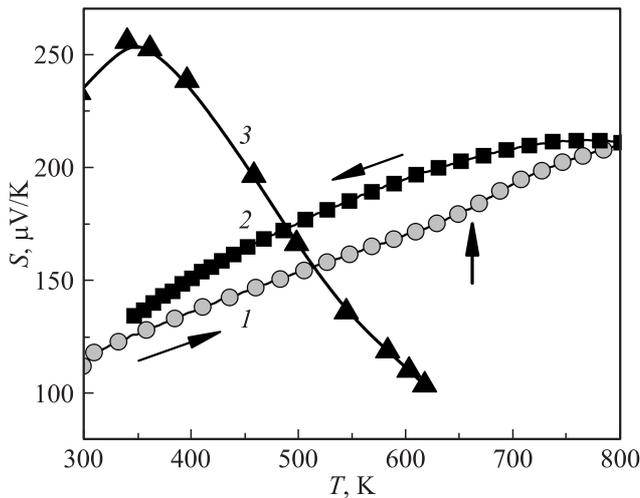
## 2. Методика

Исследуемые ленты были получены методом спиннингования расплава. Расплав предварительно синтезированного  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  впрыскивали под давлением 0.12 МПа через сопло диаметром 0.5 мм на барабан, вращающийся с линейной скоростью рабочей поверхности 40 м/с [4,6]. Термоэлектрические свойства (термоэдс и электрическое сопротивление) измеряли *in situ* в процессе отжига. Сопротивление было измерено четырехзондовым методом, а для измерения термоэдс использован дифференциальный метод [7]. Отжиг и измерения проводили в атмосфере чистого гелия.

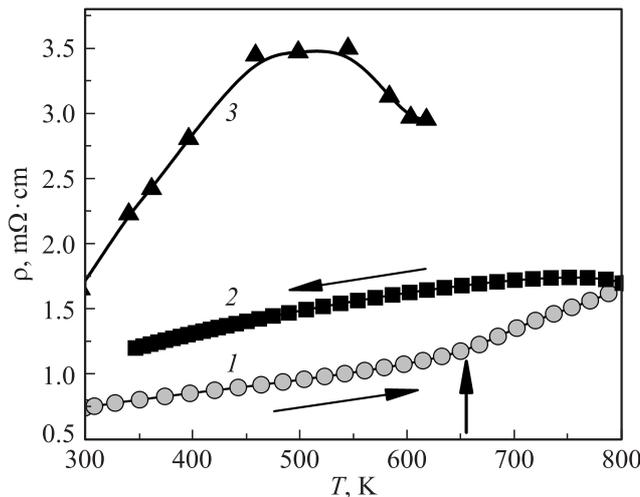
Аморфные ленты сплавов  $(\text{Bi}-\text{Sb})_2\text{Te}_3$  — довольно сложные объекты для измерений термоэлектрических свойств при высоких температурах: образцы имеют небольшие размеры (типичная ширина ленты  $\sim 1$  мм, толщина  $\sim 0.01$  мм) и очень хрупки. Точное определение удельного сопротивления лент затруднено из-за значительных вариаций ширины и толщины лент по длине образца. Для оценки удельного сопротивления мы использовали максимальное сечение ленты  $A$  на отрезке длиной  $\sim 10$  мм. Удельное сопротивление  $\rho = R(A/l)$ , определяемое из измеренного сопротивления образца ( $R$ ), таким образом, будет наверняка несколько больше реального удельного сопротивления материала образца ( $l$  — расстояние между потенциальными зондами при измерении сопротивления), а соответствующие оценки фактора мощности  $S^2/\rho$  дают нижнюю границу для этого параметра.

### 3. Результаты и обсуждение

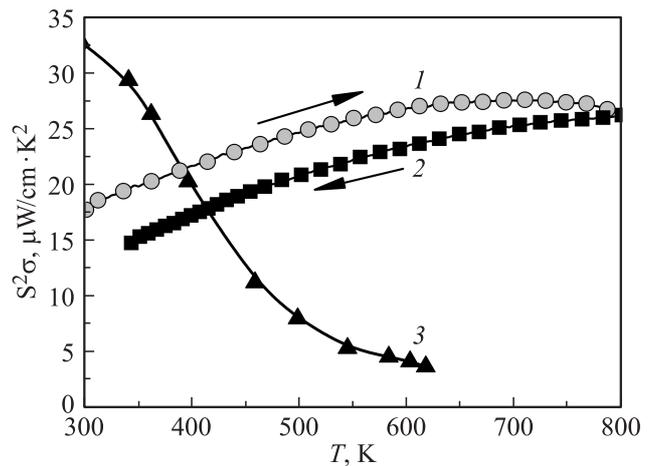
Ленты  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ , полученные методом спиннингования расплава, имеют квазиаморфную структуру. Поверхность ленты, которая не соприкасалась с охлаждающим барабаном, содержит кристаллиты размером 5–10 нм, а противоположная сторона, находившаяся в непосредственном контакте с барабаном, имеет аморфную структуру [4]. Размеры кристаллитов и их ко-



**Рис. 1.** Температурные зависимости термоэдс (1 — нагрев, 2 — охлаждение) ленты, полученной методом спиннингования расплава, и литературные данные (3) для образца, полученного горячим прессованием спиннингованного порошка [1]. Стрелки показывают направление изменения температуры, вертикальная стрелка — температура начала кристаллизации.



**Рис. 2.** Температурные зависимости удельного сопротивления (1 — нагрев, 2 — охлаждение) ленты, полученной методом спиннингования расплава, и литературные данные (3) для образца, полученного горячим прессованием спиннингованного порошка [1]. Стрелки показывают направление изменения температуры, вертикальная стрелка — температура начала кристаллизации.



**Рис. 3.** Температурные зависимости фактора мощности (1 — нагрев, 2 — охлаждение) ленты, полученной методом спиннингования расплава, и литературные данные (3) для образца, полученного горячим прессованием спиннингованного порошка [1]. Стрелки показывают направление изменения температуры.

личество зависят от скорости охлаждения расплава. Температурные зависимости термоэдс ( $S$ ) и удельного сопротивления ( $\rho$ ) квазиаморфной ленты в ходе термического отжига представлены на рис. 1, 2. Для сравнения на рисунках приведены результаты работы [1] для образца того же состава, полученного путем горячего прессования спиннингованного расплава. Прессование в этой работе осуществляли при 620 К и давлении 5 МПа. После прессования образец отжигали при 570 К в течение 24 ч. Характер температурных зависимостей термоэдс, удельного сопротивления лент и их величины согласуются с квазиаморфной структурой образцов. Сопротивление  $\rho$  и термоэдс  $S$  исходных образцов лент значительно меньше  $\rho$  и  $S$  массивных образцов того же состава [1]. Термоэдс и сопротивление линейно растут с температурой вплоть до 600 К. Это приводит к тому, что при температурах  $> 500$  К термоэдс лент превышает термоэдс объемных образцов. При нагреве лент выше 650 К наблюдаются отклонения  $S(T)$  и  $\rho(T)$  от линейных зависимостей. Эти отклонения связаны с началом кристаллизации. При охлаждении от 800 К свойства лент заметно отличаются от свойств в исходном состоянии. Эти результаты показывают, что исходное квазиаморфное состояние стабильно примерно до 600 К.

При температурах  $> 500$  К  $S$  ленты значительно выше, а  $\rho$  ниже, чем у объемного образца. Поэтому фактор мощности ленты при высоких температурах больше фактора мощности объемного образца (рис. 3). Кроме того, на начальных стадиях кристаллизации ленты термоэлектрический фактор мощности  $S^2/\rho$  уменьшается. Этот последний эффект может быть связан с образованием механических дефектов (трещин) в образце в процессе его кристаллизации. Важным результатом является то,

что при комнатной температуре фактор мощности ленты в исходном состоянии сравним с фактором мощности объемного образца, при более высоких температурах ( $\gtrsim 400$  К) фактор мощности квазиаморфной ленты значительно превосходит фактор мощности объемного образца. Это указывает на то, что аморфные сплавы на основе  $(\text{Bi-Sb})_2\text{Te}_3$  могут быть эффективными термоэлектрическими материалами для диапазона температур 400–600 К.

#### 4. Заключение

Исследованы температурные зависимости термоэдс и сопротивления квазиаморфных лент сплава  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$   $p$ -типа проводимости в интервале температур 300–800 К. Ленты стабильны до 600 К. При комнатной температуре фактор мощности квазиаморфной ленты сравним с фактором мощности объемного образца того же состава. При температурах  $\gtrsim 400$  К фактор мощности квазиаморфной ленты значительно превосходит фактор мощности объемного образца.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-38-60084 мол\_а\_дк и стипендии президента РФ СП-1795.2015.1.

#### Список литературы

- [1] Л.Д. Иванова, Л.И. Петрова, Ю.В. Гранаткина, В.Г. Леонтьев, А.С. Иванов, С.А. Варламов, Ю.П. Прилепо, А.М. Сычев, А.Г. Чуйко, И.В. Башков. Неорг. матер., **49** (2), 110 (2013).
- [2] S. Fan, J. Zhao, Q. Yan, J. Ma, H.H. Hng. J. Electron. Mater., **40** (5), 1018 (2011).
- [3] B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma, Y. Lan, A. Minnich, B. Yu, X. Yan, D. Wang, A. Muto, D. Vashaee, X. Chen, J. Liu, M.S. Dresselhaus, G. Chen, Z. Ren. Science, **320**, 634 (2008).
- [4] W. Xie, X. Tang, Y. Yan, Q. Zhang, T.M. Tritt. Appl. Phys. Lett., **94**, 102111 (2009).
- [5] J.J. Shen, S.N. Zhang, S.H. Yang, Z.Z. Yin, T.J. Zhu, X.B. Zhao. J. Alloys Comp., **509**, 161 (2011).
- [6] X.F. Tang, W.J. Xie, H. Li, W.Y. Zhao, Q.J. Zhang, M. Niino. Appl. Phys. Lett., **90**, 012102 (2007).
- [7] A.T. Burkov, A. Heinrich, P.P. Konstantinov, T. Nakama, K. Yagasaki. Meas. Sci. Techn., **12**, 264 (2001).

Редактор Л.В. Шаронова

#### Thermoelectric properties of $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ ribbons prepared by melt spinning

A.T. Burkov<sup>1</sup>, S.V. Novikov<sup>1</sup>, X. Tang<sup>2</sup>, Y. Yan<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Ioffe Institute,

194021 St. Petersburg, Russia

<sup>2</sup> Wuhan University of Technology,

122 Luoshi Road, Wuhan 430070, China

**Abstract** The article presents experimental results on thermoelectric properties of the  $p$ -type  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  alloy, prepared by melt spinning quenching. The material after melt spinning, typically in form of thin ribbons, has quasi-amorphous structure. Usually, the ribbons are crashed to powder with subsequent compaction by hot-pressing or spark plasma sintering techniques. Thermoelectric properties of as-prepared, melt-spun ribbons have been unknown. In this work thermoelectric properties (thermopower and electrical resistivity) and crystallization of melt-spun ribbons were investigated for the first time at the temperatures from 300 to 800 K. Temperature range of stability of quasi-amorphous structure, temperature of on-set of crystallization, and effect of thermal annealing on thermoelectric power factor were determined.

---

Публикация материалов Конференции завершена.