

УДК 621.315.592

XVI Международная конференция „Термоэлектрики и их применения — 2018“ (ISCTA 2018), Санкт-Петербург, 8–12 октября 2018 г.

Термоэлектрические свойства лент $\text{In}_{0.2}\text{Ce}_{0.1}\text{Co}_4\text{Sb}_{12.3}$, полученных методом быстрой закалки

© С.В. Новиков¹, А.Т. Бурков¹, Х. Танг², Я. Ян², А.С. Орехов^{3,4}

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

² Уханьский технологический университет, 430070 Ухань, Китай

³ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Федерального научно-исследовательского центра „Кристаллография и фотоника“ Российской академии наук, 119333 Москва, Россия

⁴ Национальный исследовательский центр „Курчатовский институт“, 123182 Москва, Россия

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

(Поступила в Редакцию 20 декабря 2018 г.

В окончательной редакции 24 декабря 2018 г.

Принята к публикации 28 декабря 2018 г.)

Представлены результаты исследований термоэлектрических свойств соединения $\text{In}_{0.2}\text{Ce}_{0.1}\text{Co}_4\text{Sb}_{12.3}$, полученного методом быстрой закалки. В процессе быстрой закалки формируются аморфные или частично кристаллизованные тонкие ленты. Полученные таким способом ленты в дальнейшем служат исходным материалом для создания объемных образцов. Однако термоэлектрические свойства исходных лент практически не изучены. В данной работе впервые исследованы термоэдс и электрическое сопротивление аморфных и кристаллических лент при температурах 100–750 К. Определена область стабильности аморфного состояния и изучена кинетика кристаллизации аморфных лент.

DOI: 10.21883/FTP.2019.05.47543.01

1. Введение

Метод быстрой закалки (melt-spinning) нашел широкое применение для получения объемных материалов с микро- и нанокристаллической структурой. Данная технология основана на процессе быстрого охлаждения материала со скоростями $\sim 10^6$ К/с [1]. В результате такой закалки расплав затвердевает в виде аморфного или квазиаморфного вещества, как правило, в виде тонких лент или чешуек. В дальнейшем материал измельчается в порошок для его компактирования методами горячего прессования или искрового плазменного спекания. Из полученного порошка приготавливаются объемные образцы для дальнейших исследований. Данный метод активно применяется для создания эффективных термоэлектрических материалов.

Эффективность термоэлектрического материала характеризуется величиной $Z = S^2/(\rho \cdot \kappa)$ или безразмерным параметром ZT , где S — коэффициент термоэдс, ρ — удельное сопротивление, κ — удельная теплопроводность, T — температура.

Метод спиннингования расплава позволяет создавать неравновесные системы, в которых присутствуют дополнительные неоднородности в объеме материала. Бла-

годаря этим неоднородностям наблюдается снижение решеточной теплопроводности за счет появления дополнительных центров рассеяния фононов [2,3]. Снижение теплопроводности дает существенный вклад в увеличение термоэлектрической эффективности.

Среди термоэлектрических материалов, получаемых методом спиннингования расплава, можно выделить скуттерудиты. Скуттерудиты это соединения металла (Co, Re, Ir) и пниктогена (P, As, Sb). Главной особенностью скуттерудитов является наличие в элементарной ячейке пустот, которые можно заполнить редкоземельными ионами. Такие заполненные скуттерудиты обладают значительно более низкой теплопроводностью, и при этом заполнение не приводит к существенному ухудшению сопротивления и термоэдс [4,5]. В большинстве работ, посвященных синтезу скуттерудитов методом сверхбыстрой закалки, исследуются объемные образцы уже после термической и механической обработок исходного аморфного материала, а свойства спиннингованных лент остаются практически неизученными. Изучение кинетики кристаллизации и термоэлектрических свойств исходных аморфных лент на различных стадиях отжига может дать существенный вклад в понимание и предсказание

свойств объемного материала, приготовленного данным способом.

В работе были исследованы температурные зависимости сопротивления и термоэдс квазиаморфных лент соединения $\text{In}_{0.2}\text{Ce}_{0.1}\text{Co}_4\text{Sb}_{12.3}$, полученных спиннингованием расплава, в интервале температур 100–750 К, а также исследована кинетика их кристаллизации при различных температурах.

2. Методика эксперимента

Для синтеза соединения использованы вещества высокой чистоты: In 99.999%, Ce 99.98%, Co 99.99% и Sb 99.9999%, взятые в необходимых весовых пропорциях. Исходные компоненты были загружены в кварцевую ампулу, покрытую графитом, и откачаны до 10^{-3} Па. Затем ампула была нагрета до 1373 К и выдержана при этой температуре в течение 30 ч. После чего полученный материал был помещен в систему быстрой закалки (melt-spinning). Из кварцевого цилиндра с диаметром сопла 0.3 мм под давлением аргона 0.02 МПа расплавленное вещество попадало на вращающийся со скоростью 30 м/с, охлаждаемый медный барабан. В результате быстрой закалки получались квазиаморфные ленты с толщиной ~ 10 мкм и шириной ~ 0.3 мм. Образцы, исследованные в данной работе, представляли собой отрезки таких лент длиной ~ 10 мм.

Термоэлектрические свойства (термоэдс и электрическое сопротивление) полученных лент измерялись *in situ* в процессе отжига. Измерения проводились на уникальной установке, позволяющей производить измерения при высоких температурах на образцах с размерами $0.3 \times 0.01 \times 10$ мм. Сопротивление было измерено 4-зондовым методом, а для измерения термоэдс использован дифференциальный метод [6]. Отжиг и измерения производились в атмосфере чистого гелия.

Измерение термоэлектрических свойств квазиаморфных лент при высоких температурах представляет некоторую сложность. Образцы имеют небольшие размеры и очень хрупкие. Точное определение удельного сопротивления лент затруднено из-за значительных вариаций ширины и толщины лент по длине образца. Для оценки температурных зависимостей сопротивления мы используем нормированное к температуре 315 К сопротивление R/R_0 .

Морфологию, микроструктуру образцов исследовали методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) на высокоразрешающем растровом электронно-ионном микроскопе с автоэмиссионным катодом FEI Scios. Поперечное сечение образца изотавливалось методом травления фокусированным ионным Ga^+ пучком (ФИП) при ускоряющем напряжении 30 кВ.

3. Результаты и обсуждение

Ленты $\text{In}_{0.2}\text{Ce}_{0.1}\text{Co}_4\text{Sb}_{12.3}$ имеют квазиаморфную структуру. Поверхность ленты, которая не соприкасается

с охлаждающим барабаном имеет частично кристаллическую структуру со средним размером кристаллитов 0.5 мкм. Противоположная сторона, находившаяся в непосредственном контакте с барабаном, имеет аморфную структуру, микроструктура которой характеризуется наличием бороздок со средней глубиной 1 мкм, проходящих вдоль всей длины лент (рис. 1, а).

На рис. 1, с приведено РЭМ-изображение поперечного среза неотожженной ленты. Перед приготовлением среза на поверхность образца локально напылялся защитный слой платины, который виден в виде светлого слоя на поверхности среза. Микроструктура верхней и центральной части ленты характеризуется наличием кристаллитов, обладающих светлым и темным контрастом в зависимости от ориентации относительно электронного пучка. В нижней области ленты, которая находилась в контакте с охлаждающим барабаном, присутствует однородный по контрасту слой, предположительно, разупорядоченной структуры.

Точное определение удельного сопротивления лент затруднительно. Это связано с тем, что поперечное сечение лент заполнено веществом не полностью, а лишь частично. Ленты имеют сложную микроструктуру, состоящую из переплетений (сетки) более мелких структурных образований. Кроме того, в структуре ленты присутствуют трещины.

Измерения сопротивления восьми лент при комнатной температуре точечными контактами (диаметр контакта около 0.05 мм) показали разброс значений в 4.5 раза. Такой разброс может быть связан с тем, что электрические контакты на разных образцах попадают в разные области сетки ленты, что меняет эффективное сечение образца и линии растекания тока. Для более точного измерения сопротивления лент был также использован 4-зондовый метод, но электрический контакт к образцу был выполнен с помощью проводящей пасты. Паста достаточно жидкая и позволяет равномерно покрыть сложный рельеф необходимого участка поперек образца. Результаты измерений показали разброс значений в 1.5 раза. На основе полученных результатов можно сделать приблизительную максимальную оценку удельного сопротивления. При 315 К оно составляет 8 мОм·см, что в 7 раз превышает значения удельного сопротивления для объемного образца с близким составом $\text{In}_{0.2}\text{Ce}_{0.1}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ [7].

Температурные зависимости термоэдс и удельного сопротивления исходных лент в интервале 100–750 К представлены на рис. 2. При низких температурах экспериментальные результаты для обоих свойств характерны для аморфных металлов: низкие значения термоэдс и слабое падение сопротивления с ростом температуры. Около 600 К наблюдается резкий рост обоих параметров, что связано с началом кристаллизации аморфной фазы. Обратный ход температурных зависимостей отражает свойства материала в зависимости от длительности и температуры отжига, в кристаллическом или частично кристаллическом состоянии. Поэтому свойства лент

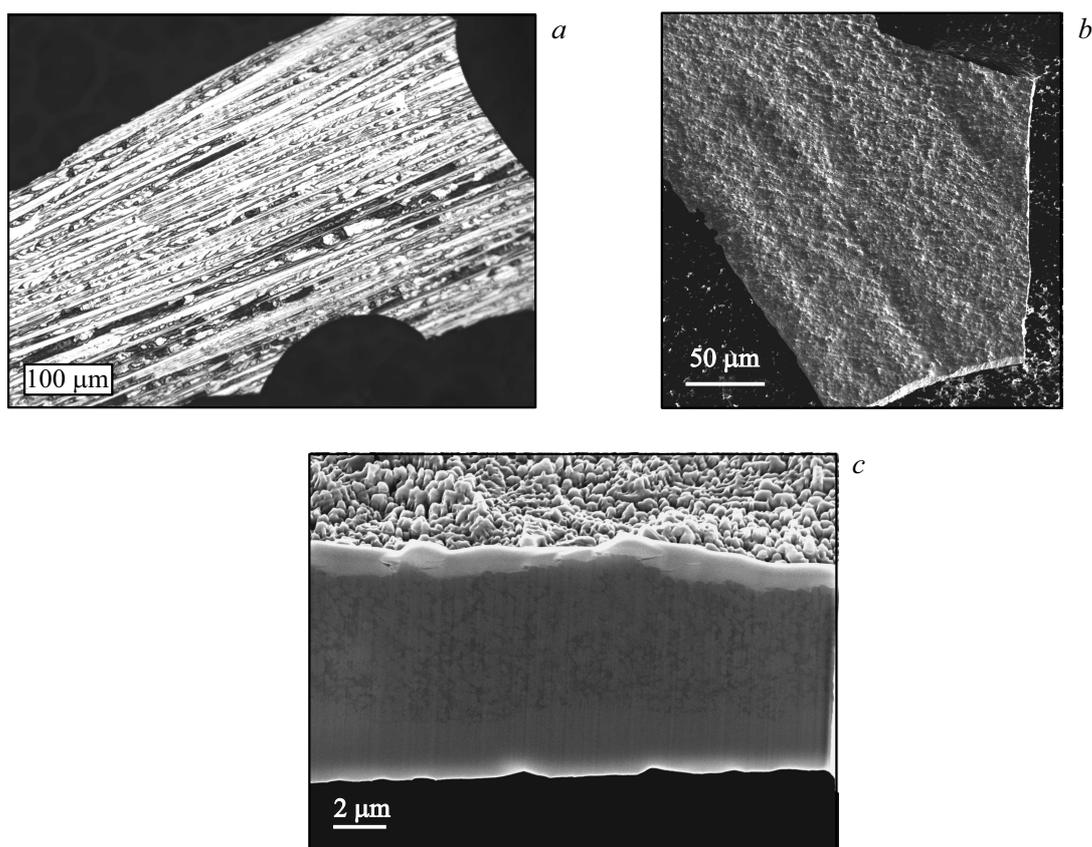


Рис. 1. РЭМ-снимки неотожженной ленты $\text{In}_{0.2}\text{Ce}_{0.1}\text{Co}_4\text{Sb}_{12.3}$: *a* — поверхность ленты, контактировавшая с барабаном при закалке; *b* — поверхность ленты, не контактировавшая с барабаном при закалке; *c* — снимок поперечного разреза ленты.

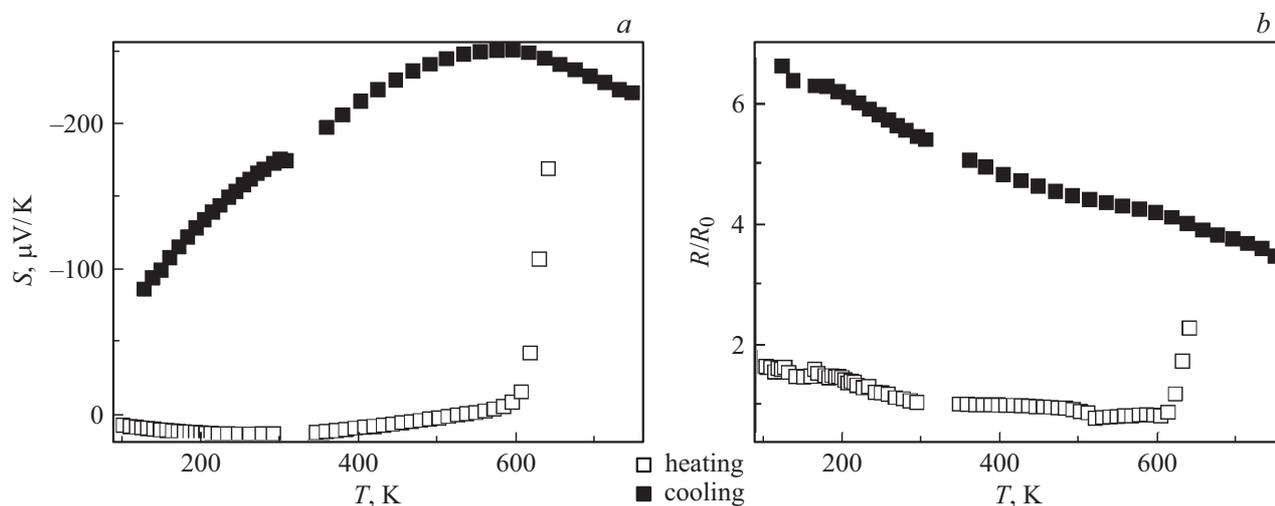


Рис. 2. Температурные зависимости термоэдс (*a*) и нормированного сопротивления (*b*) ленты $\text{In}_{0.2}\text{Ce}_{0.1}\text{Co}_4\text{Sb}_{12.3}$.

после термического отжига, выше 600 К, существенно отличаются от свойств материала в исходном состоянии. Необходимо отметить, что прямой и обратный ход температурных зависимостей сопротивления и термоэдс полностью совпадает в том случае, если не превышена температура 600 К и отсутствовала длительная выдержка образца при этой температуре. Свойства кристалли-

зованных образцов также воспроизводимы при термическом циклировании, если максимальная температура не превышает температуры отжига.

Процесс кристаллизации можно изучать в ходе изотермического отжига. При этом температура отжига может быть значительно меньше 600 К, так как процесс кристаллизации идет и при низких температурах. В дан-

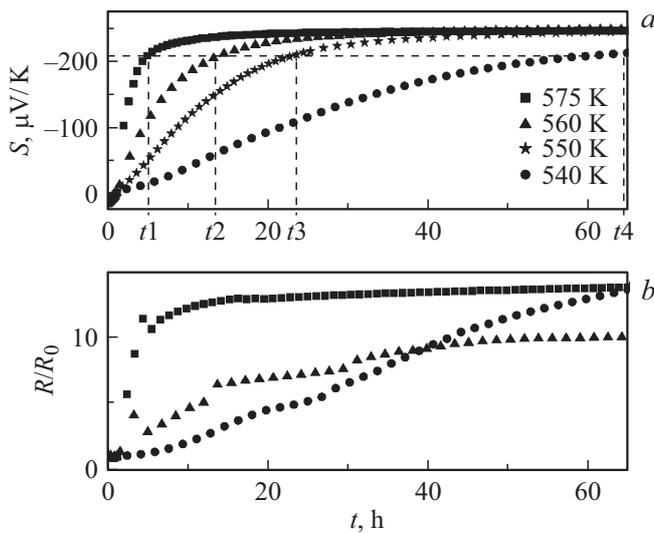


Рис. 3. Зависимости термоэдса (а) и нормированного сопротивления (б) ленты $\text{In}_{0.2}\text{Ce}_{0.1}\text{Co}_4\text{Sb}_{12.3}$ от времени изотермического отжига. Пунктирными линиями показаны времена, необходимые для достижения термоэдса $-211 \mu\text{V}/\text{K}$ при разных температурах изотермического отжига.

ной работе были выбраны 4 температуры отжига: 540, 550, 560, 575 K (рис. 3).

Объемная доля кристаллической фазы близка к нулю в начальный момент отжига и стремится к 1 с увеличением времени отжига, со скоростью, которая определяется температурой отжига. Соответственно, в начальном состоянии свойства образца определяются свойствами аморфной фазы, а в конечном состоянии — свойствами кристаллической фазы. Таким образом, на очень качественном уровне, зависимость термоэдса и электрического сопротивления от времени изотермического отжига отражают также и зависимость этих свойств от объемной доли кристаллической фазы. К сожалению, в общем случае связь электросопротивления и термоэдса с объемной долей кристаллической фазы может быть нелинейной и сильно зависит от геометрии композита в процессе кристаллизации. Поэтому нельзя по измерениям этих свойств определить объемную долю вещества, закристаллизовавшегося в данный момент времени. Тем не менее результаты измерения свойств при изотермическом отжиге могут дать полезную информацию о кинетике кристаллизации материала, которая, в частности, важна при разработке технологии синтеза объемных материалов путем кристаллизации из аморфной фазы.

Кинетика кристаллизации описывается уравнением Джонсона–Мела–Аврами–Колмогорова (Johnson–Mehl–Avrami–Kolmogorov equation, JMAK), согласно которой объемная доля закристаллизовавшегося вещества (x) определяется следующим выражением [8]:

$$x(t) = 1 - \exp(-Kt^n), \quad (1)$$

где t — время кристаллизации, n — параметр, определяемый характером роста кристаллитов. Параметр K

определяется как

$$K(T) = K_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (2)$$

где K_0 — параметр, зависящий от свойств конкретного материала, T — температура при которой происходит кристаллизация, E_a — энергия активации процесса кристаллизации, k_B — постоянная Больцмана. Выражение (1) можно записать в виде

$$n \ln t = \ln\left(\ln\left[\frac{1}{1-x(t)}\right]\right) - \ln K. \quad (3)$$

Тогда при фиксированной доле закристаллизовавшейся фазы логарифм времени, необходимого на кристаллизацию, обратно пропорционален температуре изотермического отжига

$$\ln t \propto A + \frac{B}{T}. \quad (4)$$

Коэффициенты A и B включают в себя долю закристаллизовавшейся фазы, а также энергию активации процесса кристаллизации. Согласно (4), при одной и той же доле кристаллической фазы мы имеем линейную функцию. Используя данные изотермических отжигов и принимая во внимание то, что определенному значению термоэдса соответствует определенная доля кристаллической фазы, получим зависимости, представленные на рис. 4. На рис. 4 (прямая 1) каждой точке соответствует время отжига (t_1, \dots, t_4) необходимое для достижения образцом термоэдса $-211 \mu\text{V}/\text{K}$ при заданной температуре. Экстраполяция прямой, построенной согласно (4), позволяет предсказать время кристаллизации для любой температуры изотермического отжига. Точно такая же процедура была выполнена для значений термоэдса -170

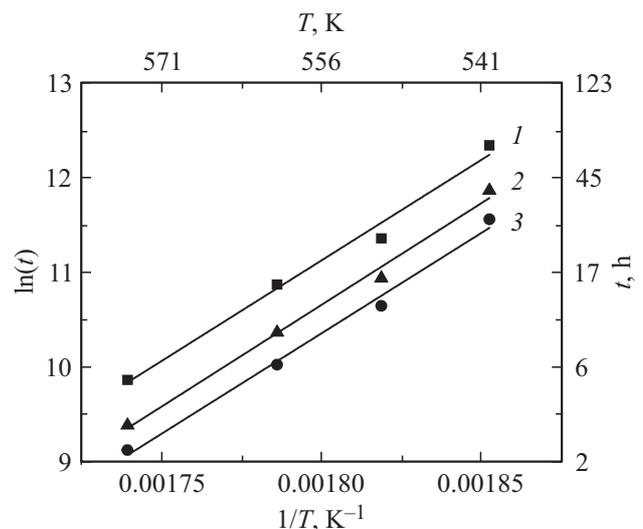


Рис. 4. Зависимость логарифма времени отжига необходимого для достижения лентой $\text{In}_{0.2}\text{Ce}_{0.1}\text{Co}_4\text{Sb}_{12.3}$ заданного значения термоэдса, от обратной температуры. $S, \mu\text{V}/\text{K}$: 1 — -211 , 2 — -170 , 3 — -135 .

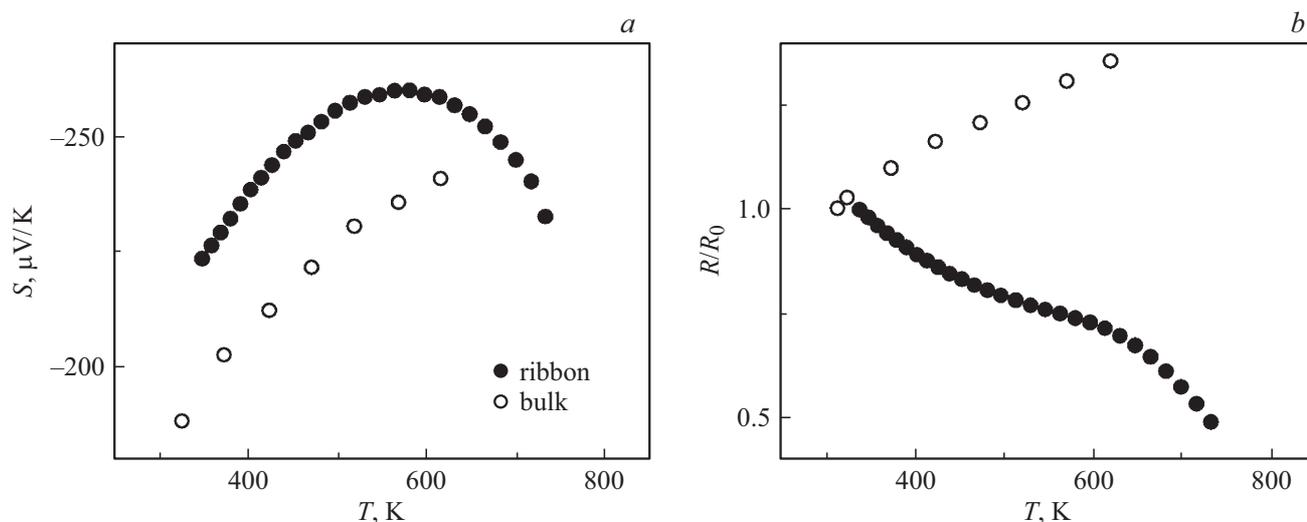


Рис. 5. Температурные зависимости термоэдса (а) и нормированного сопротивления (б) ленты $\text{In}_{0.2}\text{Ce}_{0.1}\text{Co}_4\text{Sb}_{12.3}$ и литературные данные для объемного образца $\text{In}_{0.2}\text{Ce}_{0.1}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ [7].

и $-130 \mu\text{V}/\text{K}$. Зависимость сопротивления от времени качественно повторяет зависимость термоэдса. При этом рост термоэдса во всех случаях ограничен некоторым максимальным (по абсолютной величине) значением $-245 \mu\text{V}/\text{K}$. Это указывает на достижение термодинамически стабильного при данных температурах отжига структурного состояния образца, которое не обязательно является полностью кристаллическим состоянием. Температурные зависимости сопротивления получаются не столь гладкими, как для термоэдса, так как в отличие от термоэдса измеряемое сопротивление образца зависит от геометрии образца и образования микротрещин. На рис. 3 отсутствует кривая удельного сопротивления для $T = 550 \text{ K}$, так как в процессе отжига в образце появились микротрещины, приведшие к резкому росту сопротивления. Таким образом, кривая перестала отображать зависимость удельного сопротивления от доли закристаллизовавшейся фазы.

Можно предположить, что отожженные ленты близки по структуре к объемному микрокристаллическому материалу. На рис. 5 представлены температурные зависимости термоэлектрических свойств кристаллической ленты $\text{In}_{0.2}\text{Ce}_{0.1}\text{Co}_4\text{Sb}_{12.3}$ и объемного образца $\text{In}_{0.2}\text{Ce}_{0.1}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ [7]. Характер зависимости термоэдса и нормированного удельного сопротивления отожженных лент и объемного материала существенно различаются. Такие отличия могут быть связаны с разницей в температуре и времени отжига лент и объемных образцов (T_{max} для лент 575 K , для объемных образцов 948 K). Недостаточный отжиг мог привести к тому, что лента не полностью кристаллическая и содержит остатки аморфной фазы. В этом случае в структуре ленты будет огромное количество гетеропереходов „аморфная фаза–кристаллическая фаза“, на которых может сформироваться потенциальный барьер. Такой

барьер может работать как фильтр, отсеивая низкоэнергетические носители заряда. Таким образом, суммарная термоэдса ленты будет включать в себя добавку, связанную с селективным рассеянием носителей заряда на барьерах [9]. Падение сопротивления отожженных лент с ростом температуры при этом может быть связано с активационным характером прохождения носителей через межфазные барьеры [10].

4. Заключение

В работе были исследованы температурные зависимости термоэдса и сопротивления квазиаморфных лент $\text{In}_{0.2}\text{Ce}_{0.1}\text{Co}_4\text{Sb}_{12.3}$, полученных методом быстрой закалки, в интервале температур $100\text{--}750 \text{ K}$.

Показано, что ленты стабильны до 600 K . При температуре 600 K начинается процесс кристаллизации, приводящий к росту сопротивления и термоэдса. Процесс кристаллизации можно экспериментально наблюдать при температурах выше 540 K , ниже данной температуры скорость процесса кристаллизации слишком мала. Значения термоэдса частично закристаллизованных лент $\text{In}_{0.2}\text{Ce}_{0.1}\text{Co}_4\text{Sb}_{12.3}$ выше термоэдса объемных материалов близкого состава $\text{In}_{0.2}\text{Ce}_{0.1}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$, а температурные зависимости сопротивления имеют наклоны противоположных знаков. Отличия зависимостей указывают на существенную роль межфазных границ и технологии синтеза.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-38-60084 мол_а_дк (С.В. Новиков) и при частичной финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по государственному заданию ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН в части получения электронно-микроскопических данных (А.С. Орехов).

Список литературы

- [1] L.D. Ivanova, L.I. Petrova, Yu.V. Granatkina, V.G. Leontyev, A.S. Ivanov, S.A. Varlamov, Yu.P. Prilepo, A.M. Sychev, A.G. Chuiko, I.V. Bashkov. *Neorganicheskie Materialy*, **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] K.T. Wojciechowski, J. Tobola, J. Leszczynski. *J. Alloys Comp.*, **361**, 19 (2003).
- [5] H. Wang, B. Duan, G. Bai, J. Li, Y. Yu, H. Yang, G. Chen, P. Zhai. *J. Electron. Mater.*, **47** (6), 2018.
- [6] A.T. Burkov, A. Heinrich, P.P. Konstantinov, T. Nakama, K. Yagasaki. *Meas. Sci. Technol.*, **12**, 264 (2001).
- [7] K. Biswas, M.S. Good, K.C. Roberts, M.A. Subramanian, T.J. Hendricks. *J. Mater. Res.*, **26** (15), 1827 (2011).
- [8] M. Avrami. *J. Chem. Phys.*, **7**, 1103 (1939).
- [9] S.V. Novikov, A.T. Burkov, J. Schumann. *J. Alloys Comp.*, **557**, 239 (2013).
- [10] B. Moyzhes, V. Nemchinsky. *Appl. Phys. Lett.*, **73** (13), 1895 (1998).

Редактор А.Н. Смирнов

Thermoelectric properties of $\text{In}_{0.2}\text{Ce}_{0.1}\text{Co}_4\text{Sb}_{12.3}$ ribbons, prepared by rapid quenching technique

S.V. Novikov¹, A.T. Burkov¹, X. Tang², Y. Yan²,
A.S. Orekhov^{3,4}

¹ Ioffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia

² Wuhan University of Technology,
430070 Wuhan, China

³ Shubnikov Institute of Crystallography of Federal
Scientific Research Centre „Crystallography and
Photonics“ of Russian Academy of Sciences,
119333 Moscow, Russia

⁴ National Research Centre „Kurchatov Institute“,
123182 Moscow, Russia

Abstract The article presents experimental results on thermoelectric properties of $\text{In}_{0.2}\text{Ce}_{0.1}\text{Co}_4\text{Sb}_{12.3}$ alloy, prepared by rapid quenching technique. The initial material, typically in the form of thin ribbons, has quasi-amorphous structure. Usually, the ribbons are crushed to powder with subsequent compaction by hot-pressing or spark plasma sintering techniques. However, the thermoelectric properties of as-prepared ribbons have been unknown. In this work the thermopower and the electrical resistivity of $\text{In}_{0.2}\text{Ce}_{0.1}\text{Co}_4\text{Sb}_{12.3}$ ribbons are studied for the first time at temperatures from 100 to 750 K. Temperature stability range of the quasi-amorphous structure, and the crystallization kinetics were investigated.