

# Магнито-термоэлектрические свойства фольг полупроводниковых сплавов

## $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$

А. НИКОЛАЕВА<sup>1,2\*</sup>, Л. КОНОПКО<sup>1,2</sup>, В. ШЕПЕЛЕВИЧ<sup>3</sup>, В. ПРОКОШИН<sup>3</sup>, С. ГУСАКОВА<sup>3</sup>,  
П. БОДЮЛ<sup>1</sup>, Т. КОРОМЫСЛИЧЕНКО<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт Электронной Инженерии и Нанотехнологий им. Д.Гицу, АНМ

<sup>2</sup> Международная Лаборатория Сильных Магнитных Полей и Низких Температур, Вроцлав, Польша

<sup>3</sup> Белорусский Государственный Университет, Минск, Беларусь

[\\*a.nikolaeva@nano.asm.md](mailto:a.nikolaeva@nano.asm.md)

**Абстракт** - В данной работе приведены исследования термоэлектрических свойств фольг сплавов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  в полупроводниковой фазе, которые относятся к термоэлектрическим материалам. Изготовление фольг чистых сплавов  $\text{Bi-9at}\%\text{Sb}$  и легированных акцепторной примесью Sn проводилось методом высокоскоростной кристаллизацией тонкого слоя расплава на внутреннюю поверхность быстровращающегося медного цилиндра.

Установлено, что температурная зависимость  $R(T)$  носит экспоненциальный характер и из температурной зависимости удельного сопротивления  $\log p(10^3/T)$  определена щель  $E_g$ , которая составляла  $\sim 25\text{мэВ}$ , которая превышает значение для монокристаллических массивных образцов аналогичного состава. Показано, что максимальные значения термоэдс достигается в области 80-120К и составляла  $-180\text{мкВ/К}$  в магнитном поле 0.4Т. В легированной оловом фольге термоэдс имеет положительное значение во всей области температур. Обсуждается вопрос возможного использования объектов в виде фольги для термоэлектрических преобразователей энергии.

**Ключевые слова** – термоэлектричество, размерные эффекты, фольга, полупроводниковые сплавы.

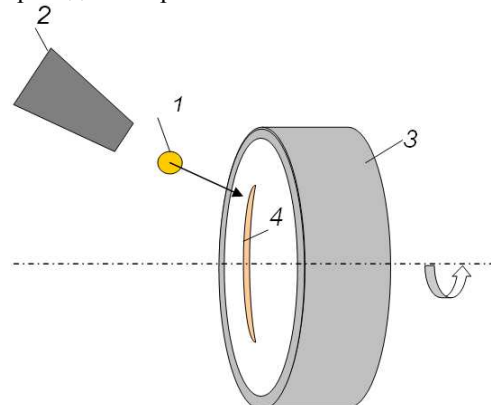
### I. ВВЕДЕНИЕ

Термоэлектрические материалы используются для преобразования тепла в электричество (эффект Зеебека) или искусственного охлаждения (эффект Пельтье). Известно, что сплавы висмут-сурьма в полупроводниковом состоянии ( $0,07 < x < 0,2$ ) являются лучшими термоэлектрическими материалами в области низких температур в качестве  $n$ -ветвей термоэлектрических преобразователей энергии [1-3]. Вопрос о возможном использовании легированных оловом сплавов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  в качестве  $p$ -ветвей рассматриваются в [4]. Однако, физические свойства и технологические параметры указанных сплавов зависят от однородности распределения компонентов [5]. При высокоскоростной кристаллизации создаются условия для протекания бездиффузионной кристаллизации в бинарных сплавах системы висмут – сурьма и однородного распределения выделений второй фазы на основе третьего компонента. При этом структура и свойства сплавов, полученных при сверхбыстрой закалки из расплава, при малых и средних скоростях охлаждения, существенно различаются. При создании термоэлектрических устройств важными является не только удельное электросопротивление, дифференциальная термоэдс и коэффициент теплопроводности  $n$ - и  $p$ -ветвей, определяющих термоэлектрические параметры, но и механические свойства, от которых зависит срок службы изделия.

### II. МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ. ОБРАЗЦЫ.

Синтез многокомпонентных термоэлектрических сплавов  $\text{Bi}$  (8 – 12) ат. %  $\text{Sb}$  и  $\text{Bi}$  (8 – 12) ат. %  $\text{Sb} - x$  ат. %  $\text{Sn}$  ( $x=0.2 - 2.4$ ) производился из висмута (марка  $\text{Bi}$ , чистота 99,9999 %), сурьмы - чистота 99,9999 % и олова, чистота которого не хуже 99,98 %.

При изготовлении фольг капля расплава массой 0.2–0.3 г выплескивалась на полированную внутреннюю поверхность вращающегося полого медного цилиндра. Схема установки, используемой для изготовления фольг, приведена на рис. 1.



**Рис. 1** Схема установки для изготовления быстрозатвердевших фольг: 1. капля расплава, 2. ампула с расплавом, 3. вращающийся кристаллизатор, 4. фольга.

Температура расплава контролировалась термопарой, расположенной в печи в непосредственной близости от расплава, и задавалась в пределах 550–570 К. Для гомогенизации расплава время его выдержки в печи составляло 60 секунд.

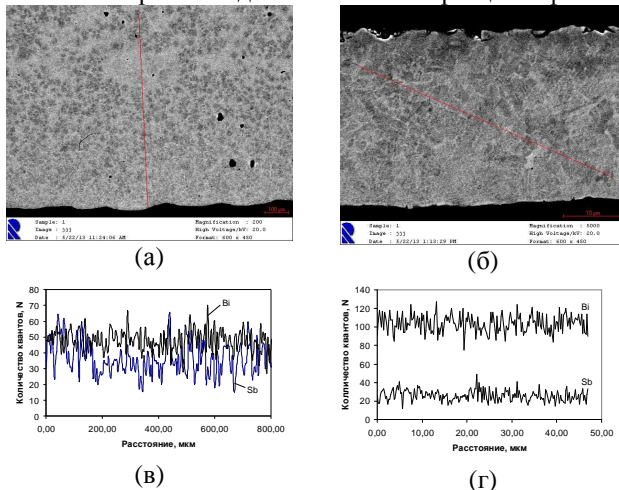
Для фольги со средней толщиной скорость охлаждения расплава составляла величину порядка  $\sim 5 \cdot 10^5$  К/с.

Исследование состава изготовленных массивных образцов и быстрозатвердевших фольги проводилось на полированных образцах. Полировка образцов осуществлялась по методике формы «Struers» на установке TegraPol с охлаждением водой и специальными полирующими охлаждающими суспензиями.

Для исследования состава использовался растровый электронный микроскоп LEO 1455 VP с рентгеноспектральным микроанализатором.

Результаты исследования показали, что состав массивных образцов и состав фольг соответствовал составу исходно заданного сплава.

На рис. 2 представлены микроструктура и распределение висмута и сурьмы вдоль заданной линии сканирования для массивных образцов и фольг.



**Рис. 2** Микроструктура массивных образцов (а), фольг (б) и распределение висмута и сурьмы в массивных образцах (в) и фольгах (г).

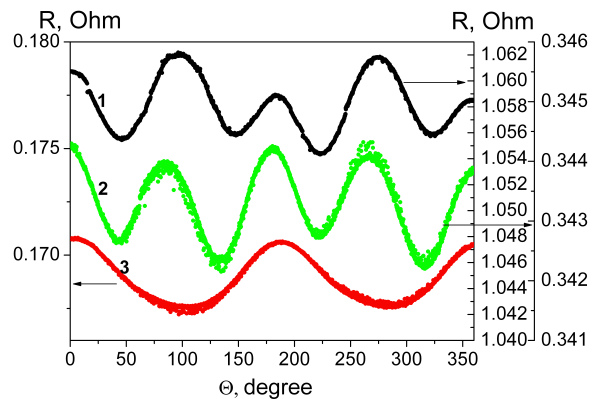
Фольги имеют микрокристаллическую структуру, в которой формируется четкая текстура (10 $\bar{1}$ 2) со стороны фольги, контактирующей с кристаллизатором. Распределение сурьмы и висмута в быстрозатвердевших фольгах в пределах погрешности измерения концентрации, выполненных рентгеноспектральным микроанализатором, является однородным. В фольгах тройных сплавов образуются дисперсные выделения олова, размер которых не превышает 1 мкм. Толщина фольг находилась в пределах 40 – 70 мкм, их ширина достигала 10 мм, а длина -100 мм.

В работе представлены результаты исследования структуры и магнетормоэлектрических свойств фольг системы Vi-9at%Sb, в которых концентрация олова составляла 0.2 и 0.4at% в интервале температур 4.2-300К и магнитном поле 0.4 Т.

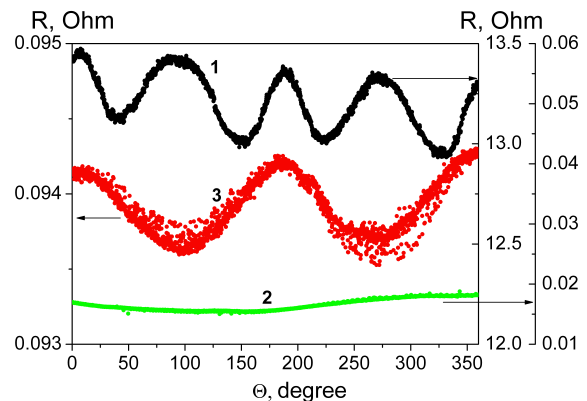
Для изучения электрических и термоэлектрических свойств из фольги вырезались образцы размерами

1x0.2x0.3 см вдоль длины фольги и поперек. Четырехконтактный метод осуществлялся медным проводом с использованием серебряной пасты и In припоем. Вид припоя не играет существенной роли при измерениях. Исследования проводились в интервале температур 4.2 – 300 К и магнитных полях до 0.4 Т.

На рис. 3, 4 приведены диаграммы вращения поперечного магнитосопротивления  $R(\theta)$  фольг Vi-9at%Sb при 300 и 77 К в магнитном поле 0.4 Т. При  $\theta = 0$  магнитное поле  $\vec{B}$  направлено перпендикулярно плоскости фольги, т.е. в направлении близкому к  $B \parallel C_3$ .



**Рис. 3** Диаграммы вращения поперечного магнитосопротивления  $R(\theta)$  фольг Vi-9%Sb (1, 2) и Vi-9%Sb+0,2Sn (3) при температуре  $T = 300$  К.



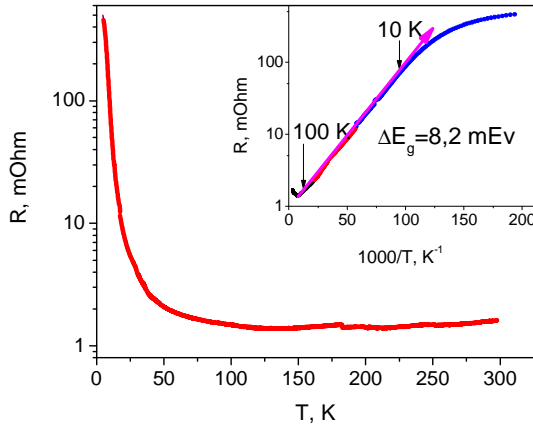
**Рис. 4** Диаграммы вращения поперечного магнитосопротивления  $R(\theta)$  фольг Vi-9%Sb (1, 2) и Vi-9%Sb+0,2Sn (3) при температуре  $T = 77$  К.

Следует отметить очень слабую анизотропию как при 300, так и при 77 К которая не превысила 0.5% при 77 К и 0.3% при 300 К. В фольгах легированных Sn, структура диаграммы вращения имеет симметрию 180° и отличается от чистых сплавов Vi-9at%Sb (кривые 3, 2 на рис. 3, 4). Анизотропия сопротивления в данном случае также достаточно слабая, не более 0.5%.

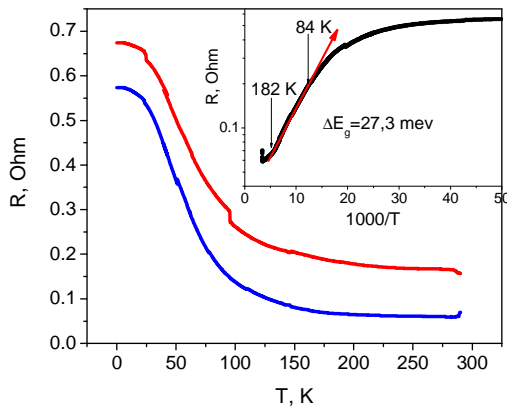
### III. РЕЗУЛЬТАТЫ И ДИССКУСИЯ

На рис. 5, 6 представлены температурные зависимости сопротивления  $R(T)$  фольги Vi-9at%Sb и массивного монокристаллического образца того же состава. На каждой кривой имеется линейный участок на зависимости  $\log R(10^3/T)$  (вставка на рис. 5, 6) из которых определилась щель  $\Delta E_g$ , которая в первом случае составляла 8 мэВ, а во второй 26 мэВ. Такое

различие в  $\Delta E_g$  вероятно связано с наложением размерного эффекта и рассеяния на межфазных границах зерен в объектах из фольги.

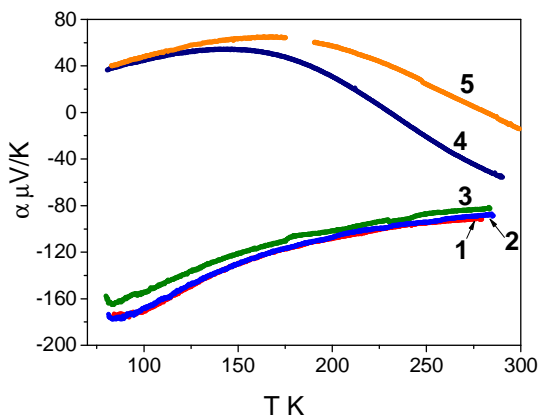


**Рис. 5** Температурная зависимость сопротивления  $R(T)$  массивного образца Bi-9%Sb. Вставка: зависимость  $\log R(1000/T)$ .



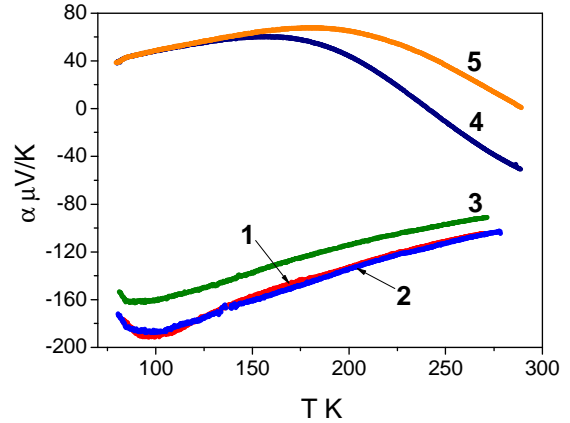
**Рис. 6** Температурные зависимости сопротивления  $R(T)$  фольги Bi-9%Sb,  $d = 45$  мкм. Вставка: зависимость  $\log R(1000/T)$ .

Температурные зависимости термоэдс фольг Bi-9at%Sb и Bi-9at%Sb+0.2at%Sn в интервале температур 80-300 К представлены на рис. 7, 8.



**Рис. 7** Температурные зависимости термоэдс  $\alpha(T)$  фольг Bi-9%Sb (1, 2, 3), Bi-9%Sb+0.2Sn (4), Bi-9%Sb+0.4Sn (5) в отсутствие магнитного поля ( $B = 0$ ).

Как уже упоминалось, фольга была вырезана в 2-х направлениях, параллельно длине и перпендикулярно и т.о. можно было наблюдать анизотропию термоэдс. Магнитное поле 0.4 Т было направлено вдоль оси  $C_3$  (перпендикулярно плоскости фольги  $B \perp I$ ,  $B \parallel C_3$ ) и параллельно плоскости ( $B \perp I$ ,  $B \perp C_3$ ).



**Рис. 8** Температурные зависимости термоэдс  $\alpha(T)$  фольг Bi-9%Sb (1, 2, 3), Bi-9%Sb+0.2Sn (4), Bi-9%Sb+0.4Sn (5) в поперечном магнитном поле ( $B = 0.4$  Т,  $B \parallel C_3$  (кривые 1, 2),  $B \perp C_3$  (кривая 3)).

Как видно из рис. 7, 8 анизотропия термоэдс практически отсутствует в интервале температур 80-100 К.

Представленные на рис. 7, 8 экспериментальные результаты позволяют установить следующее:

- термоэдс фольги сплавов Bi-9at%Sb отрицательна и достигает своего максимального значения при  $T = 80-100$  К составляющего  $-160$  мкВ/К;
- в магнитном поле 0.4 Т,  $B \perp \Delta T$ ,  $B \parallel C_3$  значение термоэдс составляет  $-190$  мкВ/К и слабо зависит от направления магнитного поля;
- легирование оловом до 0.2 и 0.4at% приводят к смене знака термоэдс, и во всем исследуемом интервале температур термоэдс имеет положительное значение.

Т.о. получение фольги сплавов Bi-9at%Sb и легированные Sn могут быть использованы в качестве п и р – ветвей термоэлектрических преобразователей энергии.

В дальнейшем интерес изучения фольг на базе полупроводниковых сплавов  $Bi_{1-x}Sb_x$  состоит в том, что сплавы относятся к классу топологических изоляторов, в которых по аналогии с селенидом висмута [6] образуются кристаллические зерна, образующие поверхности раздела границы. Эти границы, на которых атомные решетки растягиваются или сжимаются, выступают концентраторами упругих напряжений, с помощью которых можно осуществлять настройку электронных свойств топологического изолятора, что предполагается осуществить в дальнейших исследованиях, применив методику упругой деформации нанонитей, применяемую в [7].

БЛАГОДАРНОСТЬ

Данная работа была выполнена при поддержке билатерального проекта Молдова-Беларусь 13.820.05.12/BF.

REFERENCES

- [1] Yim W.M. and Amith A. Bi-Sb Alloys for Magento - Thermoelectric and Thermomagnetic cooling. *Solid State Electron*, vol. 15, pp. 1141, 1972.
- [2] Lenoir B., Dauscher A., Cassart M., Ravich Y.I., Scherrer H. Effect of antimony content on the thermoelectric figure of merit of Bi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub> alloys. *JPhys Chem Solids*, vol. 59(1), pp. 129, 1998.
- [3] Rowe D.M. *Thermoelectric Handbook: Macro to Nano*. Boca Raton: Taylor & Francis, 2006. 1008 p.
- [4] Hor Y.S., Cava R.J. Thermoelectric properties of Sn-doped Bi – Sb. *J. of Alloys and Compounds*, vol. 479, pp. 369, 2009.
- [5] Шепелевич В.Г., Гречанников Э.Е. Взаимосвязь структуры и изических свойств сплавов висмут – сурьма. Минск: УО МГПУ им. И.П. Шамякина, 2007. 128 с.
- [6] Shuang Tang, Mildred S. Dresselhaus. Constructing Anisotropic Single-Dirac-Cones in Bi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub> Thin Films. *Nano Letter*, vol. 12, pp. 2021-2026, 2012.
- [7] Gitsu D., Konopko L., Nikolaeva A. and Huber T. Pressure dependent thermopower of individual Bi nanowires. *Applied Physics Letters*, vol. 86, pp. 10210, 2005.