

УДК (57.012.3+538.93)669.2/8

## МИКРОСТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЫСТРОЗАТВЕРДЕВШЕГО СПЛАВА Bi-9 ат. % Sb-1,2 ат. % Sn

Гусакова С.В., Шепелевич В.Г., Летко С. В.

Белорусский государственный университет

Минск, Республика Беларусь

Бинарные сплавы висмут, содержащие 8-15 ат. % Sb, относятся к низкотемпературным термоэлектрическим материалам, из которых изготавливают *n*-ветвь термоэлементов. В качестве *p*-ветви рассматриваются сплавы висмут-сурьма, дополнительно легированные акцепторами (оловом, свинцом и индием) [1]. Свойства указанных материалов зависят от дендритной ликвацией, приводящей к неоднородному распределению компонентов [2]. При высокоскоростной кристаллизации создаются условия для протекания бездиффузионной кристаллизации, при которой формируется сплав с однородным распределением компонентов в твердых растворах и дисперсных частиц вторых фаз. Метод высокоскоростной кристаллизации успешно применен при получении фольг ряд термоэлектрических материалов [3–5]. В связи с этим представлены результаты исследования структуры и электрофизических свойств быстрозатвердевших фольг сплава Bi-9 ат. % Sb-1,2 ат. % Sn.

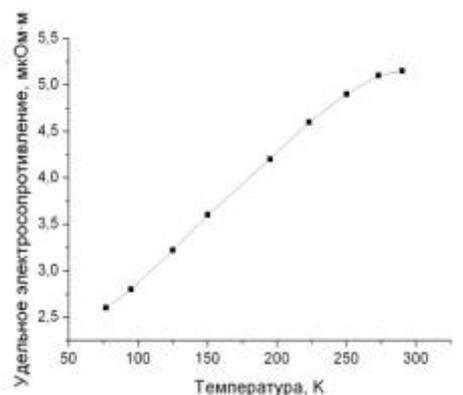
Сплав Bi-9 ат. % Sb-1,2 ат. % Sn получен сплавлением компонентов в кварцевой ампуле. Фольги изготовлены высокоскоростной кристаллизацией расплава на внутренней полированной поверхности вращающегося медного цилиндра (скорость охлаждения жидкости  $\approx 5 \cdot 10^5$  К/с). Рентгеноструктурные исследования выполнены на дифрактометре ДРОН-3. Полусные плотности дифракционных линий рассчитывались по методу Харриса [6]. Измерения удельного сопротивления  $\rho$  и дифференциальной термоэдс.  $\alpha$  проведены при температурах 77–300 К.

Быстрозатвердевшие фольги сплава Bi-9 ат. % Sb-1,2 ат. % Sn имеют микрокристаллическую структуру и содержат дисперсные частицы олова. В таблице приведены значения полюсных плотностей дифракционных линий твердого раствора висмут-сурьма с прилегающего к кристаллизатору поверхности *A* фольги и с ее противоположной поверхности *B*. Наибольшим значением полюсной плотности характеризуется дифракционная линия  $10\bar{1}2$ , что свидетельствует о формировании текстуры  $(10\bar{1}2)$ . При перемещении фронта кристаллизации от поверхности *A* к поверхности *B* текстура ослабевает. В таблице также приведены полюсные плотности дифракционных линий для поперечного сечения быстрозатвердевших фольг (*C*).

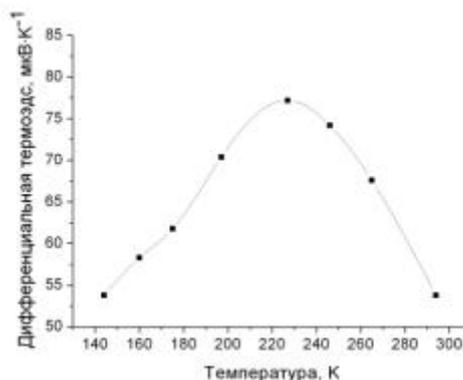
Таблица – Полюсные плотности дифракционных линий твердого раствора висмут-сурьма в фольгах

Дифракционные линии	Поверхность фольги		
	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>
$10\bar{1}2$	8,0	2,9	1,7
$10\bar{1}4$	0,0	0,8	1,5
$11\bar{2}0$	0,0	0,8	1,3
$20\bar{2}0$	0,0	2,1	0,5
$20\bar{2}2$	0,0	0,4	1,0
$21\bar{3}0$	0,0	0,3	0,7
$21\bar{3}2$	0,0	0,3	0,5
0009	0,0	0,4	0,8

Температурные зависимости  $\rho(T)$  и  $\alpha(T)$  представлены на рис. 1а и 1б.



а)



б)

Рисунок 1 – Температурные зависимости а – удельного сопротивления, б – дифференциальной термоэдс

С повышением температуры удельное электросопротивление монотонно увеличивается, а дифференциальное термоэдс достигает максимума при 230 К. Уменьшение термоэдс при нагреве выше 230 К обусловлено появлением электронов в зоне проводимости.

Рассчитаны температурные зависимости коэффициента Пельтье ( $\Pi = \alpha T$ ) исследуемого сплава (1) и чистого висмута (2) (рис. 2 а) и термоэлектрического коэффициента мощности ( $Y = \alpha^2 / \rho$ ) исследуемого сплава (рисунке 2 г).

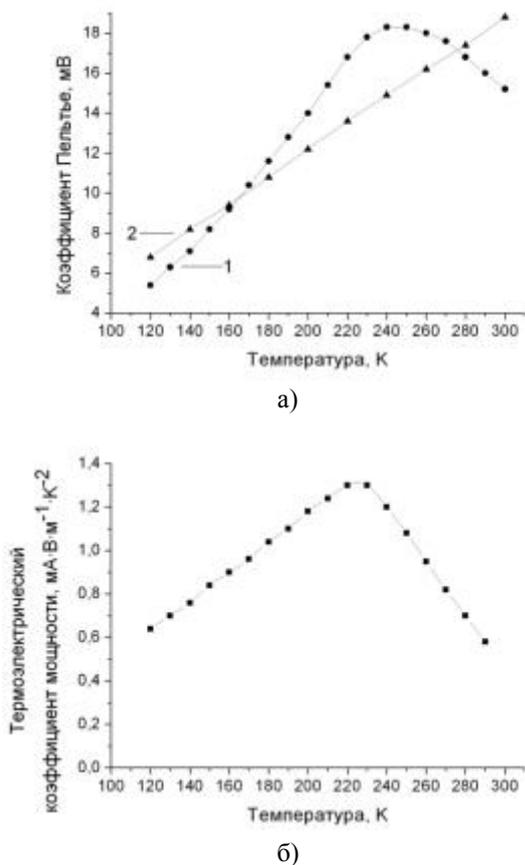


Рисунок 2 – Температурные зависимости а – коэффициент Пельтье, б – термоэлектрического коэффициента мощности

Зависимости  $\Pi(T)$  и  $Y(T)$  характеризуются максимумами при 250 и 230 К соответственно. В интервале температур 170–275 К коэффициент Пельтье быстрозатвердевшего сплава Bi–9 ат. % Sb–1,2 ат. % Sn превышает модуль коэффициента Пельтье чистого висмута.

Полученные данные показывают, что быстрозатвердевшие фольги Bi – 9 ат. % Sb -1,2 ат. % Sn могут быть использованы для изготовления р-ветви низкотемпературных термоэлементов.

В процессе изотермического и изохронного отжига исследовались термическая и временная стабильности структуры и электрофизических свойств фольг бинарного Bi – 9 ат. % Sb и тройного Bi – 9 ат. % Sb – 1,2 ат. % Sn сплавов от комнатной температуры до 200 °С. Исследования текстуры, микротвердости, удельного электросопротивления и дифференциальной термоэдс сплава Bi – 9 ат. % Sb показали, что структура и свойства сплава не изменяются при изохронном отжиге до температуры 150 °С. При температуре выше 190 °С в фольгах Bi – 9 ат. % Sb протекают рекристаллизационные процессы, приводящие к ослаблению текстуры, изменению микротвердости и удельного электросопротивления.

Добавление в состав фольг 1,2 ат. % Sn улучшает их структурную и временную стабильности, так что в процессе изохронного, а также после длительного изотермического отжига (2 часа при 190 °С) текстура и свойства фольг Bi – 9 ат. % Sb – 1,2 ат. % Sn не изменяются.

1. Hor Y. S., Cava R. J. Thermoelectric properties of Sn-doped Bi–Sb // J. of Alloys and Compounds. – 2009. – V. 479. – P. 369–371.
2. Шепелевич В.Г. Влияние гомогенизации на кинетические свойства сплавов системы Bi – Sb // Неорганические материалы. –1986. – Т.22. – С. 378 – 380.
3. Koukharenko E., Frety N., Shepelevich V.G., Tedenac J.-C. Microstructural characterization of ultrarapid quenched bismuth and antimony telluride alloys // J. of Growth. – 2001. – V. 222. – P. 773–778.
4. Koukharenko E., Frety N., Shepelevich V.G., Tedenac J.-C. Electrical properties of Bi<sub>2-x</sub>Sb<sub>x</sub>Te<sub>3</sub> materials obtained by the ultrarapid quenching // J. of Alloys and Compounds. – 2001. – V. 327. – P. 1–4.
5. Koukharenko E., Frety N., Shepelevich V.G., Tedenac J.-C. Thermoelectric properties of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> material obtained by the ultrarapid quenching process route // J. of Alloys and Compounds. – 2000. – V. 299. – P. 254–257.
6. Вассерман Г., Гревен И. Текстуры металлических материалов. – М.: Металлургия, 1969. – 655 с.