

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

**Институт металлургии
и материаловедения
им. А.А. Байкова РАН**

80 лет

Москва

ИМЕТ РАН

2018 г.

УДК 669.1; 546.1; 546.3

Институт металлургии материаловедения им. А.А. Байкова РАН – 80 лет.
Сборник научных трудов.
М.: Интерконтакт Наука, 2018, 644 с.

ISBN 978-5-902063-58-2

Сборник подготовлен в связи с 80-летием создания Института Металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук. В статьях содержатся материалы по основным направлениям научной деятельности в области металлургии черных, цветных и редкоземельных металлов, материаловедения металлических, керамических, нанокристаллических, композиционных материалов, развития методов исследования состава, структуры и свойств материалов.

Материалы сборника могут представлять интерес для ученых и сотрудников научно-исследовательских и учебных институтов и университетов, промышленных предприятий, работающих в области металлургии черных, цветных и редких металлов, материаловедения неорганических материалов и методов исследования.

Редакционная коллегия

Академик К.А. Солнцев (ответственный редактор), академик О.А. Банных (зам. Ответственного редактора), академик В.М. Бузник, академик В.М. Иевлев, академик Ю.В. Цветков, чл.-корр. РАН М.И. Алымов, чл.-корр. РАН С.М. Баринов, чл.-корр. РАН Г.С. Бурханов, чл.-корр. РАН Григорович К.В., чл.-корр. РАН А.Г. Колмаков, чл.-корр. РАН В.С. Комлев, д.ф.-м.н. С.В. Симаков, к.т.н. О.Н. Фомина (ответственный секретарь)

ISBN 978-5-902063-58-2

© ИМЕТ РАН, 2018

Новая технология получения термоэлектрических материалов на основе твердых растворов халькогенидов висмута и сурьмы быстрой кристаллизацией расплава в жидкости

*Л.Д. Иванова, Ю.В. Гранаткина, И.Ю. Нихезина, А.Г. Мальцев,
М.В. Емельянов, Д.С. Никулин*

DOI: 10.30791/978-5-902063-58-2-374-393

Представлена новая технология получения наноразмерных термоэлектрических материалов на основе твердых растворов халькогенидов висмута и сурьмы р- и п-типов проводимости, в которой гранулы получают быстрой кристаллизацией расплава в жидкости. Из гранул, измельченных в ножевой и планетарной мельницах, изготавливаются образцы с помощью методов горячего прессования и экструзии. С использованием оптической, растровой и туннельной микроскопии исследованы морфология порошков, состав, микроструктура и фрактограммы сколов образцов. Термоэлектрические и механические свойства материалов: коэффициент Зеебека, электропроводность, теплопроводность, термоэлектрическая добротность, предел прочности и относительное удлинение измерены при комнатной температуре и в интервале 100–700 К. На основе проведенных экспериментальных исследований показана перспективность использования новой технологии получения термоэлектрических материалов с улучшенными термоэлектрическими и прочностными характеристиками. Найдены технологические условия получения и составы материалов, полученных по новой технологии, с максимальной термоэлектрической добротностью 1.2–1.3 (р-тип проводимости) и 1.0–1.1 (п-тип проводимости) и пределами прочности на сжатие от 100 до 240 МПа. Проведена оценка энергетических характеристик однокаскадных модулей с ветвями из разработанных материалов.

Введение

В настоящее время все больший интерес привлекают исследования в области прямого преобразования тепловой энергии в электрическую. Это связано с тем, что термоэлектрические преобразователи энергии обладают уникальными конструктивными и эксплуатационными характеристиками, такими, как отсутствие движущихся деталей, рабочих жидкостей и газов,

высокая надёжность, возможность эксплуатации в течение нескольких лет без обслуживания и от различных источников тепла (жидкое и газовое топливо, солнечная энергия, радиационные источники и т.д.). Основная задача исследователей – повысить термоэлектрическую эффективность данных устройств, которая определяется коэффициентом термоэлектрической добротности материалов р- и п-ветвей модулей $ZT = \alpha^2 \sigma T / \kappa$, где σ – электропроводность, κ – теплопроводность, α – коэффициент Зеебека, T – абсолютная температура. Лучшие современные термоэлектрические материалы, изготавливаемые по существующим технологиям, имеют добротность ZT , не превышающую 1. Помимо традиционных путей повышения эффективности термоэлектрических материалов, а именно, легирование, поиск новых материалов, большой интерес представляет исследование влияния структуры известных термоэлектрических материалов, в которых значительное увеличение ZT возможно за счет их нанотекстурирования и использования новых технологий получения. В наноразмерных материалах изменяется характер межатомного взаимодействия и поэтому на границах наночастиц рассеяние длинноволновых фононов, определяющих теплопроводность материалов, существенно превышает рассеяние носителей заряда, участвующих в электропроводности и при этом возможно также повышение величины коэффициента Зеебека [1].

Наиболее производительным и технологичным в производстве ветвей термоэлектрических материалов в настоящее время остаётся метод порошковой металлургии. Однако существенная анизотропия электрофизических свойств многих термоэлектрических материалов обуславливает снижение значений их эффективности из-за разориентации зерен при прессовании порошков. Одним из перспективных направлений устранения этого недостатка является разработка методов высоких и сверхвысоких скоростей охлаждения расплавов и применение экструзии, что и определяет актуальность проводимых исследований.

Объектами настоящего исследования являются материалы на основе твердых растворов халькогенидов висмута и сурьмы, которые применяются для изготовления ветвей р- и п-типов проводимости термоэлектрических охладителей и генераторов различного назначения, с температурой горячих спаев от 400 до 250 К. Ранее нами были получены мелкокристаллические материалы на основе твердого раствора теллуридов висмута и сурьмы р-типа проводимости горячим прессованием порошка, приготовленного методом спиннингования расплава [2–4]. При этом методе расплав выливается на

поверхность охлаждаемого быстро вращающегося диска, что позволяет осуществить кристаллизацию расплава при высоких скоростях охлаждения. Полученные материалы имели термоэлектрическую эффективность на ~20 % выше, чем материалы, изготовленные другими методами.

В данной работе впервые использована новая методика изготовления гранул термоэлектрических материалов путем быстрой кристаллизации расплава в охлаждаемые жидкости [5,6]. При таком методе после достижения скоростей охлаждения порядка 10^4 – 10^6 К/с возможно подавление ликвационного процесса при кристаллизации твердого раствора и переход жидкой фазы в твердую фазу того же состава. Большое переохлаждение расплава и интенсивный отвод тепла от фронта кристаллизации обуславливает высокую химическую однородность и приобретение новых физико-механических и электрических свойств, отличных от свойств аналогичных материалов, полученных традиционными методами.

Цель данной работы – определить составы и технологические условия получения механически прочных однородных мелкокристаллических материалов с наиболее высокой термоэлектрической эффективностью на основе твердых растворов халькогенидов висмута и сурьмы р- и п-типов проводимости из гранул, полученных быстрой кристаллизацией расплава в жидкости. Этот метод позволяет получать материал близкий к стехиометрическому составу, что для данных твердых растворов нельзя получить при сплавлении их в ампулах. Показана связь микроструктуры, термоэлектрических и механических свойств материалов на основе твердых растворов $Sb_2Te_3 - Bi_2Te_3$ (р-тип проводимости) и $Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3$ (п-тип проводимости) с режимами получения гранул, способов их измельчения и условий компактирования образцов. Проведена оценка энергетических параметров (максимального перепада температуры и эффективного коэффициента термоэлектрической добротности) однокаскадного модуля с учетом температурных зависимостей термоэлектрических свойств разработанных материалов для п- и р-ветвей модуля. Предварительные исследования, проведенные нами по данной тематике, опубликованы в работах [7–10].

Материалы и методы исследования

Гранулы термоэлектрических материалов на основе твердых растворов $Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3$ дырочного (р-) и $Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3$ электронного (п-) типов проводимости получали быстрой кристаллизацией расплава в различных охлаждающих жидкостях с применением индукционной литьевой

установки Indutherm GU500-micro, которая приведена на рис.1. Исходные компоненты термоэлектрических материалов в заданном стехиометрическом составе (висмут, теллур, сурьма, селен, легирующие компоненты) загружаются в графитовый тигель непосредственно перед проведением процесса кристаллизации расплава, а не синтезируются предварительно в кварцевых ампулах, что является одной из отличительных особенностей данного метода. Расплавление загрузки (3) осуществлялось за счет высокочастотного индукционного нагрева (4) в атмосфере азота в течение двух минут. После полного расплавления исходных компонентов графитовый шток поднимался, и расплав попадал в бункер с охлаждающей жидкостью (5). Главное условие быстрого охлаждения – максимальное утончение струи или порции расплава непосредственно перед охлаждением или в момент охлаждения. Расплав поступал в жидкость со скоростью ~ 5 м/с, при этом скорость охлаждения расплава могла достигать 10^5 К/с. Изменение скорости кристаллизации расплава осуществлялось путем использования жидкостей (вода, спирт, жидкий азот), в которые поступал расплав, охлажденных до разных температур (от комнатной до температуры жидкого азота).

Образцы изготавливали горячим прессованием и экструзией из гранул, измельченных в планетарной мельнице в атмосфере газообразного азота в течение 40–45 минут при скорости вращения 340 об/мин, или в ножевой мельнице на воздухе в течение нескольких секунд с одновременным просеиванием порошка через встроенное сито с ячейкой 0.5 мм, или вручную в ступке. Холодным прессованием при давлении 2 т/см² получали брикеты, которые спекали в атмосфере аргона при температуре 613 К в течение 66 часов. Из этих брикетов горячим прессованием при температуре 743 К и давлении 5 т/см² получали шайбы диаметром 30 мм, толщиной 6 мм. Экструзию проводили следующим образом: порошок загружали в технологическую оснастку диаметром 29 мм и проводили одноосное прессование при комнатной температуре с усилием 2 т/см². Полученные брикеты-заготовки спекали в сушильном вакуумном шкафу при температуре 630 К в течение 24 часов в атмосфере азота при нормальном давлении. После спекания проводили экструзию брикетов-заготовок через фильеру размером 5×5 мм и коэффициентом вытяжки 28 при температуре от 690 К до 740 К с усилием 5 т/см² и скоростью поднятия плиты 0,2–0,3 мм/мин. Полученные прямоугольные прутки сечением 5×5 мм и длиной до 200 мм отжигали 66 часов при 613 К.

На растровом электронном микроскопе (РЭМ) LEO 1420 были изучены электронно-микроскопические изображения гранул и поверхности

сколов образцов, на металлографическом оптическом микроскопе Polivar-Met-66 – микроструктуры поверхности образцов после травления шлифов в течение 10 секунд в 50%-ном водном растворе HNO_3 . На РЭМ с помощью микрорентгеноспектрального анализа определяли состав образцов по основным компонентам. При исследовании образцов твердых растворов халькогенидов висмута и сурьмы применялись также атомно-силовая и сканирующая туннельная микроскопии. В сканирующем зондовом микроскопе исследование рельефа поверхности и ее локальных свойств проводится с помощью специальных зондов в виде игл. Рабочая часть таких зондов (острие) имеет размеры порядка десяти нанометров. Характерное расстояние между зондом и поверхностью образцов составляет 0.1–10 нм. Все измерения проведены в полуконтактном режиме работы с использованием стандартных кантилеверов (зондов).

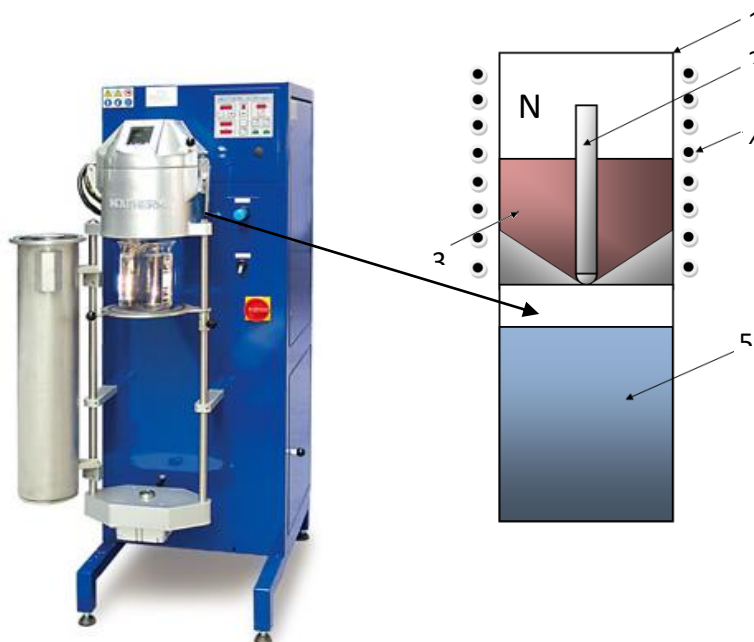


Рис.1. Индукционная литейная установка 1 – графитовый тигель, 2 – графитовый шток, 3 – индуктор, 4 – охлаждающая жидкость, 5 – расплав термоэлектрического материала

Механические свойства (пределы прочности, степень деформации, относительное удлинение) образцов исследовали при деформациях на сжатие и изгиб на установке INSTRON-5800 при комнатной температуре и в интервале 300–600 К. Испытания на сжатие проводили на образцах размерами 5×5×15 мм, изгибом деформировали образцы размерами 5×5×30

мм. Для каждой позиции испытывали по три образца. Скорость нагружения при сжатии – 1 мм/мин, при изгибе – 0.5 мм/мин.

Термоэлектрические свойства образцов: коэффициент Зеебека (α), удельные электропроводность (σ), и теплопроводность (κ), измеряли при комнатной температуре и в интервале 100–600 К. Решеточную составляющую теплопроводности определяли как $\kappa_p = \kappa - \kappa_{эл}$, где $\kappa_{эл} = L\sigma T$ (L – число Лоренца, T – температура окружающей среды). Коэффициент термоэлектрической эффективности материалов рассчитывали по формуле $Z = \alpha^2 \sigma / \kappa$. Для исследований термоэлектрических свойств использовали образцы размером $6 \times 10 \times 15$ мм, вырезанные в направлении, перпендикулярном оси сжатия, из горячепрессованных шайб, и экструдированные образцы длиной 12 мм, сечением 5×5 мм.

Была разработана программа расчета эффективного коэффициента термоэлектрической добротности $Z_{эф}$ и максимального перепада температур ΔT_{max} термоэлементов с температурой горячего спая от 400 до 100 К с использованием метода итерации и решения систем линейных уравнений методом Гаусса. При расчете использовали экспериментальные данные температурных зависимостей α , σ и κ в интервале температур 100–400 К, полученные для материалов р- и п-типов проводимости на основе твердых растворов халькогенидов висмута и сурьмы, экструдированных из гранул, полученных закалкой расплава в жидкость.

Результаты и обсуждение

Исследованы РЭМ-изображения гранул твердых растворов халькогенидов висмута и сурьмы, полученных кристаллизацией расплава в жидком азоте, в спирте, охлаждаемом жидким азотом до температуры ~ 180 К, в воде комнатной температуры и в воде, охлаждаемой жидким азотом до температуры ~ 270 К. Установлено, что получаемые частицы материала имели фасеточную или пластинчатую структуру и отличались размерами и формой. Так, при кристаллизации расплава в жидком азоте получали гранулы в виде шариков диаметром 250–50 мкм с концентрическими окружностями на поверхности (рис. 2а). При грануляции в воде или спирте, охлаждаемых жидким азотом (рис.2б), получали тонкие пластинки различного размера шириной от сотен до единиц микрон. При кристаллизации расплава в воде комнатной температуры образовывались гранулы округлой формы до 2 мм в диаметре, имеющие фасеточную структуру (рис.2в).

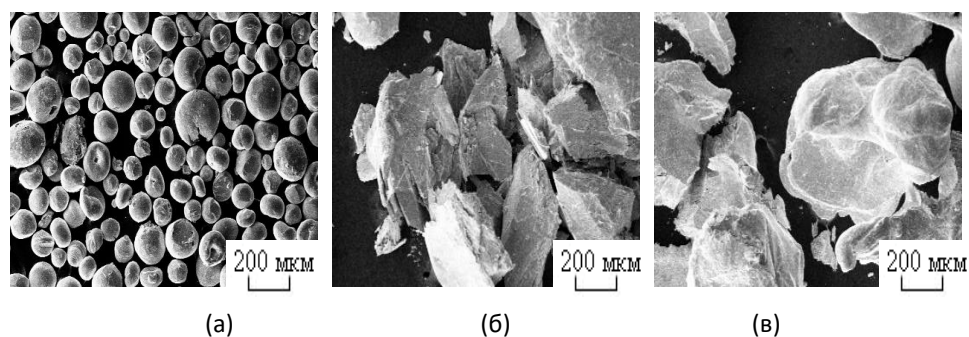


Рис.2. РЭМ-изображения гранул, полученных кристаллизацией расплава в жидком азоте (а), в спирте и воде, охлаждаемых жидким азотом (б), и в воде комнатной температуры (в)

Полученные гранулы измельчали двумя способами: в ножевой и планетарной мельницах, из которых затем формировали образцы горячим прессованием или экструзией. Фрактографические исследования сколов образцов, проведенные на растровом электронном микроскопе, и микроструктурный анализ этих сколов на оптическом микроскопе показали, что горячепрессованные и экструдированные образцы из гранул, измельченных в ножевой мельнице (рис. 3а и 3в), состояли из направленных кристаллов с размерами до сотен микрон. В образцах, спрессованных из таких порошков, сохранялась слоистая структура, свойственная этим материалам. Образцы, полученные из гранул, измельченных в планетарной мельнице, имели мелкокристаллическую структуру с размером зерен от единиц микрон до сотен нанометров (рис. 3а, 3б), причем в экструдированных материалах наблюдали более однородную структуру по размерам и кристаллографической ориентации зерен, по сравнению с горячепрессованными. На полученных в оптическом микроскопе микрофотографиях видно, что образцы р-типа проводимости, кроме фазы серого цвета – на основе твердого раствора, содержали небольшое количество второй фазы – эвтектики на основе теллура, которая выявлялась в виде включений белого цвета, расположенных хаотично (рис. 3в и 3г). Экструдированные образцы п-типа проводимости, также как и образцы р-типа проводимости, состояли из достаточно мелких пластинчатых зерен (рис. 3д и 3е). Топографические изображения поверхностей экструдированных образцов р- и п-типов проводимости, полученных измельчением гранул в планетарной мельнице, и профили поверхности вдоль выделенных линий приведены на рис. 4. На этих изображениях высота различных участков передается с помощью градации оттенков цвета: чем ниже расположен участок

поверхности, тем он темнее, белый цвет имеют наиболее выступающие части. Некоторые участки поверхности образцов р-типа проводимости $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$, экструдированных из гранул, полученных закалкой расплава при 300 К и 180 К, приведены на рис. 4 а-г. Видно, что образцы состоят из вытянутых в одном направлении зерен диаметром порядка сотен нм и более мелких зерен, диаметр которых достигал нескольких десятков нм, причем протяженность зерен вдоль оси симметрии составляет 4–4.5 мкм. Перепад высот рельефа поверхности образцов находился в пределах 50–100 нм и обусловлен в основном формой образующих ее зерен. Также на поверхности образцов наблюдались образования округлой формы, имеющие латеральные размеры от пятидесяти нанометров. На основании приведенных данных рентгеноспектрального анализа образцов р-типа проводимости, эти включения можно интерпретировать как включения эвтектики на основе теллура. На рис. 4д, 4е представлены топографическое изображение и профиль поверхности образца n-типа проводимости $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.76}\text{Se}_{0.24}$, легированного CdCl_2 , экструдированного из гранул, полученных закалкой расплава при 180 К и измельченных в планетарной мельнице.

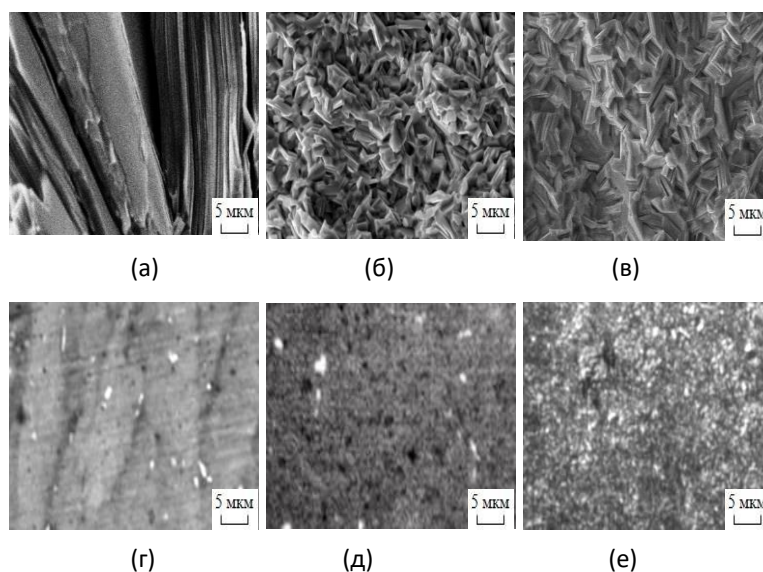


Рис.3. Исследования сколов образцов р – (а), (б), (г), (д) и n- (в), (е) типов проводимости, приготовленных горячим прессованием гранул, измельченных в ножевой мельнице (а,г), и полученных экструзией и измельченных в шаровой мельнице (б, в, д, е), полученные на РЭМ (а), (б), (д); и оптическом микроскопе (г), (д), (е)

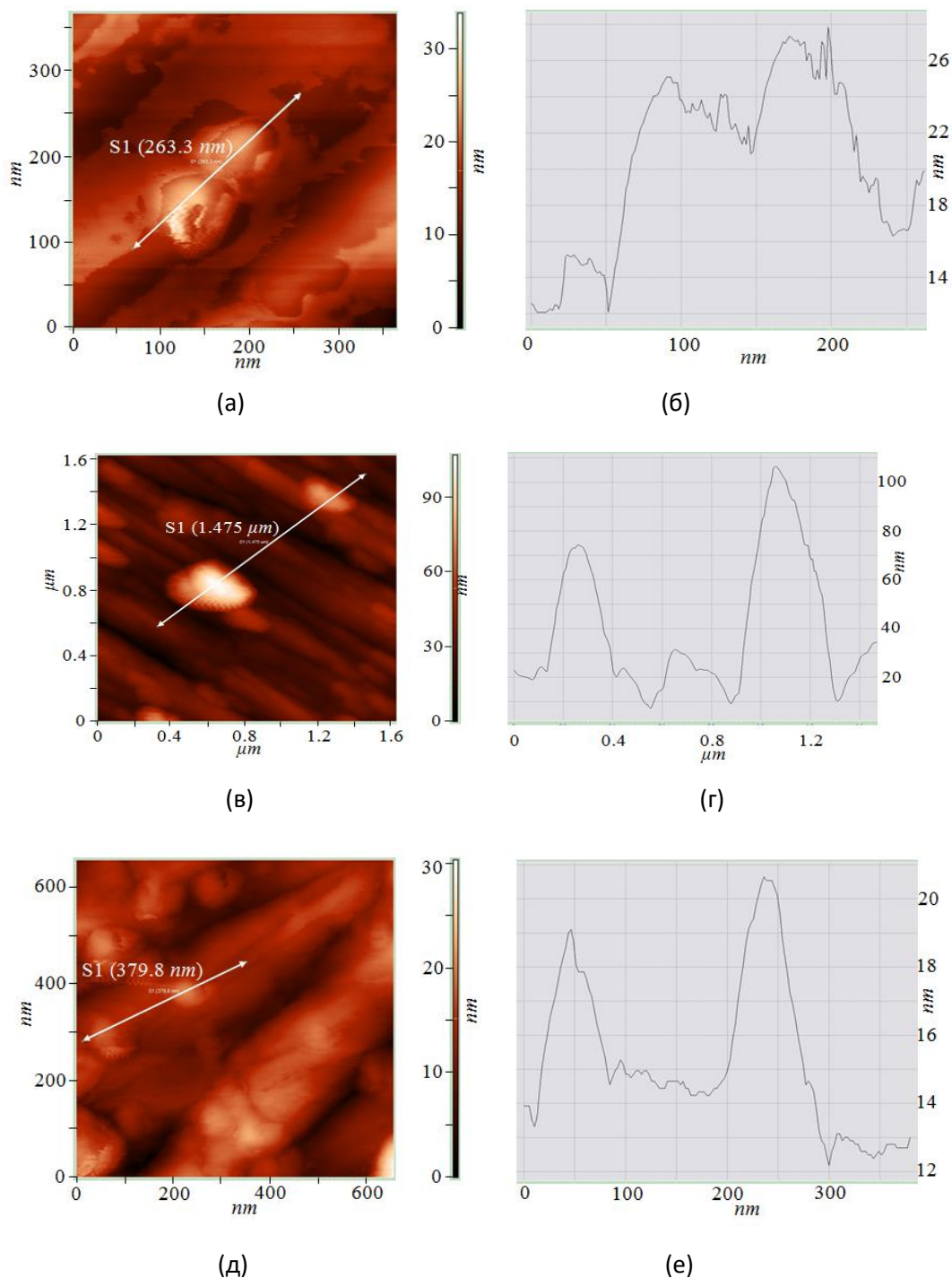


Рис.4. Топографические изображения поверхности (а, в, д) и профили вдоль указанных на топографиях линий (б, г, е) образцов р-типа (а-г) и п-типа (д, е) проводимости, экструдированных из гранул, полученных закалкой расплава при 300 К(а, б) и 180 К(в, г, д, е) и измельченных в планетарной мельнице

Эти изображения похожи на топографические изображения образцов *p*-типа проводимости, т. е. образец *p*-типа проводимости состоит из вытянутых зерен от десятков до сотен нанометров шириной и длиной несколько микрометров, что характерно для материалов со слоистой структурой минерала тетрадимита. В материале *p*-типа проводимости также возможны включения, но их трудно интерпретировать, т.к. их размеры не превышают нескольких нанометров (рис. 4д).

С помощью микрорентгеноспектрального анализа были исследованы составы по содержанию основных компонентов горячепрессованных образцов твердых растворов $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ (*p*-тип проводимости) и $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ (*n*-тип проводимости), полученные из материалов после кристаллизации расплава при 180 К с измельчением в ножевой мельнице (таблица 1). Анализ проводился в разных участках образцов. Установлено, что состав образца *p*-типа проводимости (1) близок к составу исходной загрузки, которую использовали при кристаллизации расплава в жидкости. Разброс значений по содержанию Bi не превышал 15%, Sb – 3%, Te – 1.5%. Горячепрессованный образец *n*-типа проводимости, полученный из измельченных гранулированных частиц, также был достаточно однородным (2). Его состав по содержанию Se, с точностью до 10 %, отвечал составу исходной шихты.

Таблица 1

Данные микрорентгеноспектрального анализа горячепрессованных образцов *p*-(1) и *n*-(2) типов проводимости из материалов, полученных кристаллизацией расплава при 180К (измельчение в ножевой мельнице).

№ образца	Состав шихты, масс.%				Спектральный анализ образцов, вес.%			
	Bi	Sb	Te	Se	Bi	Sb	Te	Se
1					13.78	27.77	58.45	-
					15.72	26.92	57.36	-
					14.31	28.23	57.46	-
					53.36	-	41.04	5.60
2	54.17	-	39.69	6.14	54.29	-	40.14	5.57
					53.88	-	40.56	5.57

Примечание: образцы *p*-типа проводимости легированы свинцом, *n*-типа – CdCl_2

Были исследованы прочностные характеристики деформированием сжатием при комнатной температуре горячепрессованных и экструдированных материалов на основе твердых растворов халькогенидов висмута и сурьмы *p*- и *n*-типов проводимости, полученных закалкой расплава в жидкости, в зависимости от состава и условий получения гранул и образцов. Для всех образцов зависимости напряжения от деформации

оказались линейные, что говорит об упругой деформации, при этом разрушение образцов хрупкое и наступает при деформации (0,7–1,5)%. В таблице 2 приведены пределы прочности, относительная деформация и коэффициенты упрочнения исследованных материалов. Предел прочности образцов, полученных горячим прессованием, почти в 2 раза меньше, чем предел прочности экструдированных образцов. Наименее прочными оказались образцы р- и п-типов проводимости, полученные горячим прессованием гранул, измельченных в ножевой мельнице (1, 5) ($\sigma_B^{сж}$ ~65 МПа). Экструдированный образец р-типа проводимости (6) имел предел прочности ~150 МПа. Наиболее прочные – материалы п-типа проводимости, легированные $CdCl_2$ (7) и C_6Br_6 (9) и экструдированные из гранул, полученных кристаллизацией расплава при 180 К (7) и при 300 К (9) и измельченных в планетарной мельнице. Пределы прочности этих образцов составили ~250 МПа.

Таблица 2

Прочностные характеристики при 300 К: предел прочности $\sigma_B^{сж}$, деформация $\varepsilon_B^{сж}$ и коэффициент упрочнения $(d\sigma/d\varepsilon)^{сж}$ горячепрессованных и экструдированных образцов р- (1-4) и п (5-9)-типа проводимости из гранул, полученных кристаллизацией расплава в жидкости

№№ п/п	Состав	$T_{крит}$, К	Измельч. гранул	Получение образцов	$\sigma_B^{сж}$, МПа	$\varepsilon_B^{сж}$, %	$(d\sigma/d\varepsilon)^{сж}$, ГПа
1	$Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3+0.14\%Pb$	300	НМ	ГП	66	1.0	7
2	$Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3+0.17\%Pb$	300	ПМ	ГП	110	0.7	16
3	$Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3+0.1\%Pb$	180	ПМ	ГП	120	0.8	15
4	$Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$	300	ПМ	Э	147	0.8	18
5	$Bi_2Se_{0,6}+0.3\%Te+0.3\%SbI_3$	300	НМ	ГП	65	1.4	5
6	$Bi_2Te_{2,76}Se_{0,24}+0.02\%CdCl_2$	300	ПМ	ГП	135	0.75	23
7	$Bi_2Te_{2,76}Se_{0,24}+0.026\%CdCl_2$	180	ПМ	Э	260	1.2	22
8	$Bi_2Te_{2,76}Se_{0,24}+0.05\%C_6Br_6$	300	ПМ	Э	194	0.83	23
9	$Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}+0.05\%C_6Br_6$	300	ПМ	Э	248	1.02	24

НМ – ножевая мельница, ПМ – планетарная мельница

Исследование термоэлектрических свойств – коэффициента Зеебека, удельных электропроводности и теплопроводности при комнатной температуре и в интервале температур 100–600 К горячепрессованных и экструдированных образцов позволило определить составы расплавов и

технологические условия получения гранул, порошков и объемных образцов с высокой термоэлектрической добротностью.

В таблице 3 приведены составы, способы получения и термоэлектрические свойства при комнатной температуре материалов р- и п-типов проводимости, приготовленных из гранул, закаленных в жидкости. При получении материалов п-типа проводимости в шихту также добавляли избыточный теллур в количестве 0.3 масс.% (8, 9) и 0.075 масс.% (10–11). Установлено, что термоэлектрическая добротность ZT материалов р-типа проводимости несущественно зависела от состава и режимов получения образцов и находилась в пределах 0.7–1.2. Однако, более низкую теплопроводность и, соответственно, более высокие значения ZT имели образцы твердого раствора $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$, полученные горячим прессованием (5) или экструзией (6) гранул, измельченных в планетарной мельнице (температура кристаллизации расплава $T_{\text{кр}} = 300 \text{ K}$), при этом $ZT=1.2$ имел экструдированный образец с коэффициентом Зеебека $\alpha \sim 220 \text{ мкВ/К}$ (6). Образцы на основе твердого раствора $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Bi}_2\text{Se}_3$ с 20 мол.% Bi_2Se_3 ($\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$) (8, 9), полученные горячим прессованием гранул, измельченных в ножевой мельнице, имели при комнатной температуре большую концентрацию носителей заряда, о которой можно судить по коэффициенту Зеебека. Значение этого параметра оказалось -103 мкВ/К и -134 мкВ/К , что почти в два раза меньше оптимального ($\alpha \sim -200 \text{ мкВ/К}$), поэтому их термоэлектрическая добротность ZT при 300 K составила только $\sim (0.3\text{--}0.4)$. При уменьшении количества легирующих добавок (избыточного теллура и CdCl_2) и содержания Bi_2Se_3 до 8 мол.% ($\text{Bi}_2\text{Te}_{2.76}\text{Se}_{0.24}$) в твердом растворе и измельчении гранул в планетарной мельнице удалось получить экструдированный материал с термоэлектрической добротностью ~ 0.8 при 300 K (10). Получены также экструдированные образцы п-типа проводимости, легированные гексабромбензолом (C_6Br_6) с содержанием 4, 6 и 8 мол.% Bi_2Se_3 (12–14). Для образцов, легированных C_6Br_6 , снижение концентрации носителей тока достигалось путем уменьшения содержания в твердом растворе Bi_2Se_3 . Коэффициент термоэлектрической добротности этих материалов $ZT \sim 0.83$ при 300 K.

Результаты измерения зависимостей термоэлектрических параметров (коэффициента Зеебека, электропроводности, теплопроводности и термоэлектрической добротности) в интервале температур 100–600 K образцов твердого раствора $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ р-типа проводимости и $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Bi}_2\text{Se}_3$ п-типа проводимости приведены на рис. 5-7. Температурные зависимости коэффициента Зеебека имеют вид кривых с максимумом. Положение

максимума зависит от концентрации носителей заряда образца, о которой можно судить по величине коэффициента Зеебека. Чем выше концентрация, тем выше температура, при которой происходит перегиб кривой (рис. 5а-7а). Электропроводность этих образцов уменьшается с ростом температуры (рис. 5б-7б). Зависимости теплопроводности от температуры приведены на рисунках 5в-7в. При температурах, близких к температуре начала собственной проводимости, теплопроводность образцов начинает возрастать. Такой характер зависимостей является типичным для вырожденных полупроводников. На рисунке 5г-7г приведены расчетные значения ZT в интервале температур 100–600 К. Видно, что ZT изменяется с температурой по кривой с максимумом, положение которого зависит от концентрации носителей заряда.

Таблица 3

 Термoeлектрические свойства при 300 К образцов p (1-7) и n (8-14) типов проводимости

№ обр.	Состав	$T_{кр.}$, К	Измерение	Получение обр.	α , мкВ/К	σ , См/см	$\kappa \times 10^3$, Вт/см·К	ZT
1	$Bi_{0.5}Sb_{1.6}Te_3 + 0.14 \% Pb$	300	НМ	ГП	152	1730	14,7	0,8
2	$Bi_{0.5}Sb_{1.6}Te_3 + 2.3\%Te + 0.17\%Pb$	300	НМ	ГП	161	1660	17,4	0,7
3	$Bi_{0.52}Sb_{1.48}Te_3 + 0.1\% Pb$	270	ПМ	ГП	202	760	11,0	0,8
4	$Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$	180	ПМ	ГП	175	998	12,1	0,8
5	$Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$	300	ПМ	ГП	203	925	10,1	1,1
6	$Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$	300	ПМ	Э	221	862	10,8	1,2
7	$Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$	180	ПМ	Э	223	785	12,6	0,9
8	$Bi_2Te_{2.4}Se_{0.6} + 0.3\% SbI_3$	300	НМ	ГП	-103	1274	14,3	0,2
9	$Bi_2Te_{2.4}Se_{0.6} + 0.15\% CdCl_2$	300	НМ	ГП	-134	1176	14,52	0,4
10	$Bi_2Te_{2.76}Se_{0.24} + 0.02\% CdCl_2$	180	ПМ	ГП	-175	1345	15,4	0,8
11	$Bi_2Te_{2.76}Se_{0.24} + 0.015\% CdCl_2$	180	ПМ	Э	-220	685	14,0	0,7
12	$Bi_2Te_{2.82}Se_{0.18} + 0.05\% C_6Br_6$	300	ПМ	Э	-183	1361	16,5	0,8
13	$Bi_2Te_{2.76}Se_{0.24} + 0.05\% C_6Br_6$	300	ПМ	Э	-208	905	13,8	0,8
14	$Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3} + 0.05\% C_6Br_6$	300	ПМ	Э	-227	690	13,0	0,8

НМ – ножевая мельница, ПМ – планетарная мельница, ГП – горячее прессование, Э – экструзия

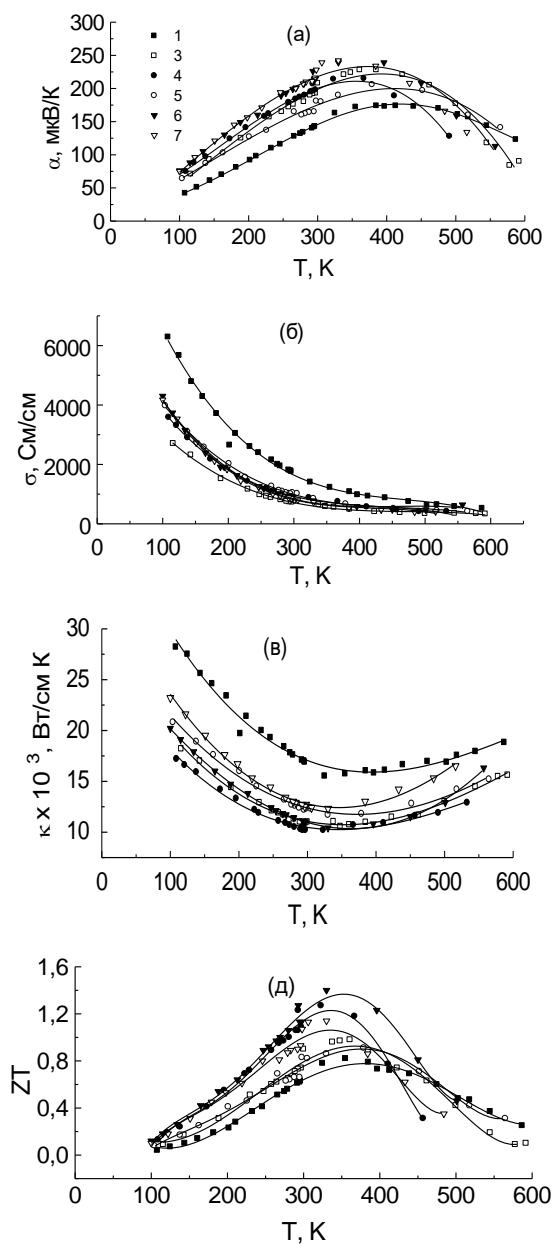


Рис.5. Зависимости термоэлектрических параметров: (коэффициента Зеебека (а), электропроводности (б), теплопроводности (в) и термоэлектрической добротности (г) в интервале температур 100–600 К образцов твердого раствора $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ *p*-типа проводимости

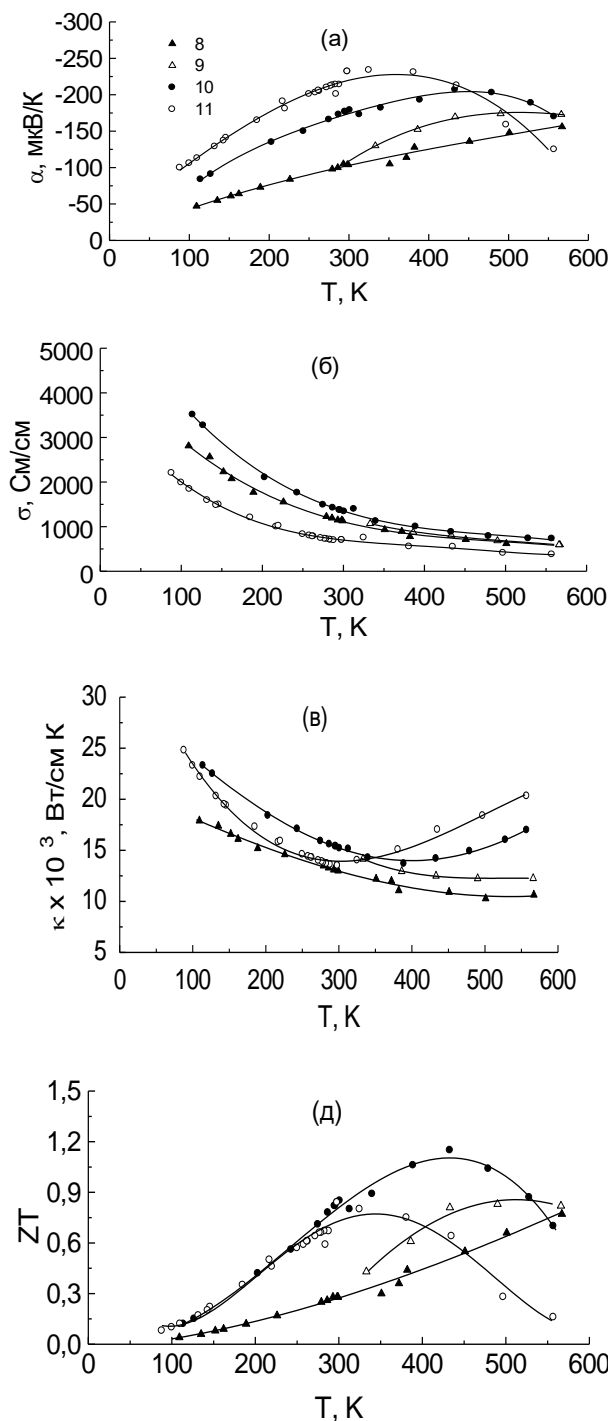


Рис.6. Зависимости термоэлектрических параметров: (коэффициента Зеебека (а), электропроводности (б), теплопроводности (в) и термоэлектрической добротности (г) в интервале температур 100–600 К образцов твердого раствора $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Bi}_2\text{Se}_3$ n -типа проводимости, легированного CdCl_2

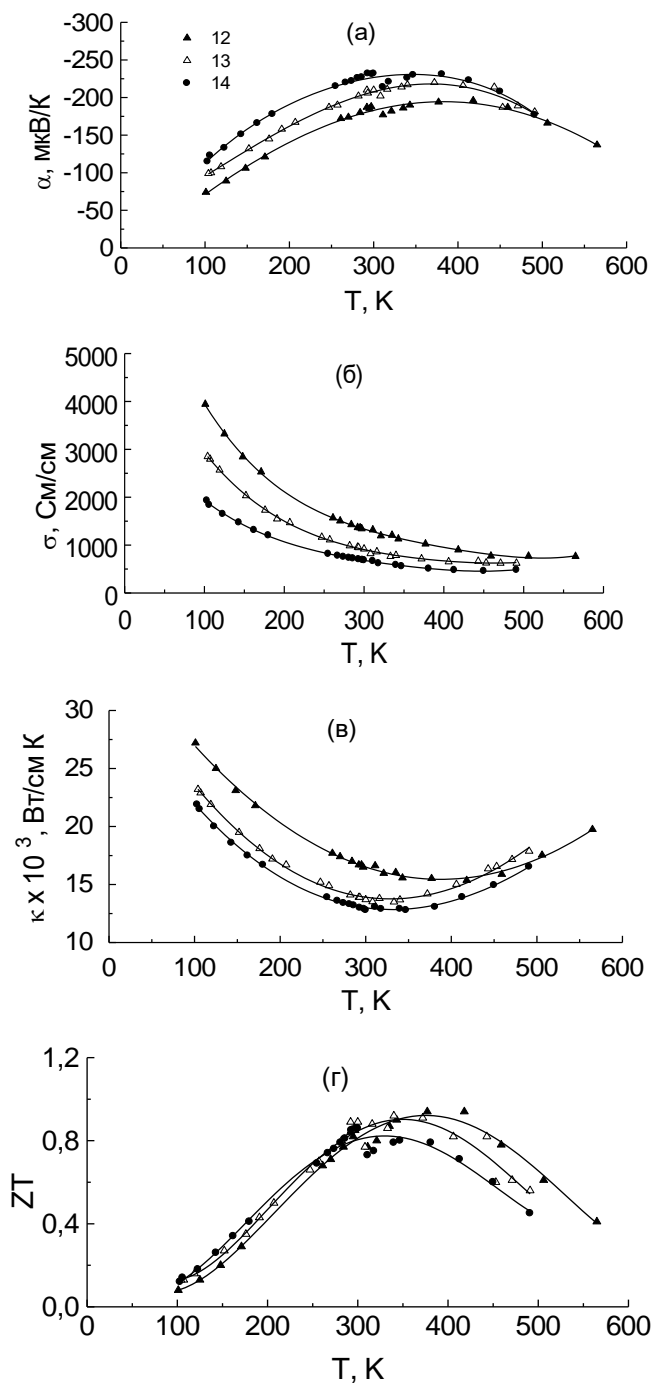


Рис.7. Зависимости термоэлектрических параметров: (коэффициента Зеебека (а), электропроводности (б), теплопроводности (в) и термоэлектрической добротности (г) в интервале температур 100–600 К образцов твердого раствора $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ n -типа проводимости, легированного C_6Br_6

В таблице 4 приведены максимальные значения коэффициента Зеебека, α_{\max} , и термоэлектрической добротности, $(ZT)_{\max}$, при температурах T , а также показатели степени (γ) зависимостей $\lg \sigma = f \lg T$ и тангенсы угла наклона (A) зависимостей $\alpha = f \ln T$ в области температур от температуры Дебая (155 К) до температуры на 50 К ниже температуры α_{\max} . Установлено, что для материалов р-типа проводимости эти параметры близки к теоретическим, которые оценены как $\gamma = -1.5$, $A = 129$ мкВ/К для параболической зонной структуры и акустического механизма рассеяния, когда эффективная масса носителей заряда не зависит от температуры. Для материалов п-типа проводимости получены более слабые, чем предсказывает теория, зависимости $\alpha(T)$ и $\sigma(T)$: $\gamma \sim -1$ и $A \sim 110$ мкВ/К, что в данном случае может быть связано с зависимостью эффективной массы носителей заряда от температуры [11]. Такие же величины γ и A были получены для мелкокристаллических материалов п-типа проводимости на основе твердого раствора $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Bi}_2\text{Se}_3$ в работах [4, 12]. Максимальное значение термоэлектрической добротности $(ZT)_{\max} \sim 1.3$ при 370 К было получено для материалов р-типа проводимости твердого раствора $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$, экструдированных из измельченных в планетарной мельнице гранул, полученных кристаллизацией расплава при 300 К. Для материалов п-типа проводимости $(ZT)_{\max} \sim 1.0$ при 430 К для состава $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$, легированного CdCl_2 , и $(ZT)_{\max} \sim 0.9$ при 350–370 К для твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.76}\text{Se}_{0.24}$ и $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.82}\text{Se}_{0.18}$, легированных 0.05% C_6Br_6 , полученных экструзией гранул, измельченных в планетарной мельнице.

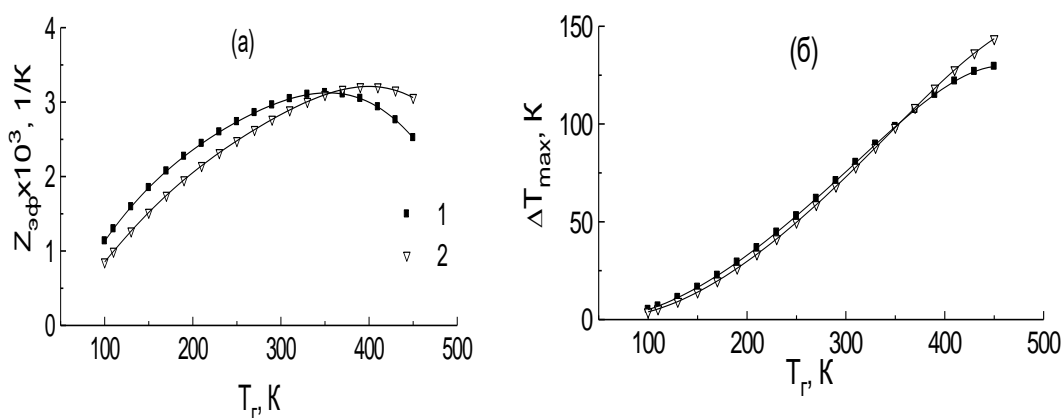


Рис.8. Зависимости эффективной термоэлектрической добротности $Z_{\text{эф}}$ (а) и максимального перепада температур ΔT_{\max} (б) модулей М1 и М2

Таблица 4

α_{max} при температуре T , $(ZT)_{max}$ и тангенсы углов наклонов (r и A) логарифмических зависимостей $\lg \sigma = flgT$ и $\alpha = flnT$ образцов p - и n -типов проводимости $Bi_2Te_{2.76}Se_{0.24}$.

Номера образцов соответствуют номерам на рисунках

№ обр	T, K	$\alpha_{max}, \text{мкВ/К}$	$(ZT)_{max}$	r	$A, \text{мкВ/К}$
1	415	180	0,76	-1,56	118
3	390	230	0,89	-1,6	137
4	345	215	1,2	-1,5	133
5	405	200	0,9	-1,6	123
6	370	235	1,3	-1,6	142
7	350	235	1,1	-1,8	140
10	433	-203	1.0	-0.91	98
11	345	-229	0.8	-1.27	112
12	370	-194	0.9	-1.02	113
13	350	-217	0.9	-1.1	111
14	320	-230	0.8	-1.05	110

Были рассчитаны зависимости эффективной термоэлектрической добротности $Z_{эф}$ и максимального перепада температур ΔT_{max} от температуры горячего спая модулей из материалов твердых растворов халькогенидов висмута и сурьмы p - и n -типа проводимости, экструдированных из порошка, приготовленного измельчением в планетарной мельнице гранул, полученных закалкой расплава в жидкости (модули М1 и М2). Для расчетов использовались данные по температурным зависимостям коэффициента Зеебека, электропроводности и теплопроводности материалов, которые приведены на рис. 5-7. На рис. 8 представлены полученные зависимости для модулей, изготовленных из этих материалов. Получена эффективная термоэлектрическая добротность $Z_M \sim 3,2 \times 10^{-3} K^{-1}$ при 350 К (М1) и 400 К (М2), при этом ветви этих модулей имеют достаточно согласованные параметры, поэтому и токи будут близки к оптимальным для ветвей обоих типов проводимости.

Заключение

Предложен и реализован новый метод получения мелкокристаллических термоэлектрических материалов на основе твердых растворов халькогенидов висмута и сурьмы быстрой кристаллизацией расплава в охлаждающей жидкости. Благодаря исследованиям морфологии и состава полученных материалов с помощью электронной растровой, оптической и туннельной микроскопии, а также термоэлектрических и механических свойств разработаны технологические условия получения гранул, способы их измельчения и режимы компактирования

мелкокристаллических материалов p - и n -типа проводимости с высокой плотностью границ зерен, высокой механической прочностью и повышенной термоэлектрической эффективностью. Установлено, что такие образцы, должны быть получены экструзией порошков из гранул, полученных закалкой расплава при 300 или 180 К и измельченных в планетарной мельнице. Оценка энергетических характеристик термоэлектрических модулей с ветвями из разработанных материалов показала, что данные модули будут иметь эффективную термоэлектрическую добротность, на 10–20 % превышающую добротность аналогичных модулей, используемых в настоящее время.

Литература

1. Hicks L.D., Dresselhaus M.S. Effect of Quantum-well Structure on Thermoelectric Figure of Merit // *Phys. Rev. B*. 1993. V.47. N19. P. 12727–12731.
2. Иванова Л.Д., Петрова Л.И., Гранаткина Ю.В. и др. Материалы твердого раствора $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$, полученные спиннингованием расплава // *Неорган. материалы*. 2013. Т.49. С.110–117.
3. Иванова Л.Д., Петрова Л.И., Гранаткина Ю.В. и др. Спиннингование расплава – перспективный метод получения материалов твердого раствора теллуридов висмута и сурьмы // *Термоэлектричество* 2013. №1. с.34-45.
4. Иванова Л.Д., Петрова Л.И., Ю.В. Гранаткина и др. Материалы на основе твердого раствора $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ n -типа проводимости, полученные спиннингованием расплава // *Неорган. материалы*. 2015. Т.51. № 7. С. 808–812.
5. Davis V. L. Sintering Spherical Granules of Thermoelectric Alloys. Патент GB 2050437 (London) Опубликовано 07.01.1981 (B22F 9/08).
6. Никулин Д.С., Дорченкова О.А., Прилепо Ю.П. и др. Способ получения гранул термоэлектрических материалов // Патент R 2567972 C1 от 0.1.07.2014. Опубликовано 10.11.2015 (B22F 9/08, H01L 35/12).
7. Иванова Л.Д., Петрова Л.И., Ю.В. Гранаткина и др. Кристаллизация и механические свойства твердых растворов халькогенидов висмута и сурьмы // *Неорган. материалы*. 2016. Т. 52. № 3. С. 289–296.
8. Иванова Л.Д., Петрова Л.И., Ю.В. Гранаткина и др. Термоэлектрические свойства твердых растворов системы Sb_2Te_3 - Bi_2Te_3 , полученных кристаллизацией в жидкости // *Неорганические материалы*, 2016, том 52, № 8, с. 815–821.
9. Никулин Д.С., Иванова Л.Д., Гранаткина Ю.В. и др. Термоэлектрические и механические свойства твердого раствора $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$, полученного кристаллизацией расплава в жидкости // *Физика и техника полупроводников*. 2017. Т. 51. Вып.7. С. 955–958.
10. Никулин Д.С., Иванова Л.Д., Гранаткина Ю.В. и др. Прочностные характеристики материалов твердых растворов халькогенидов висмута и сурьмы, полученных кристаллизацией расплава в жидкости // *Деформация и разрушение материалов*. – 2017. № 9. С.24–29.



ИМЕТ РАН

ИМЕТ РАН

80 лет

11. Гольцман Б.М, В.А. Кудинов, Смирнов И.А. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 // М.: Наука, 1972. 320 с.
12. Иванова Л.Д., Петрова Л.И., Ю.В. Гранаткина и др. Экструдированные термоэлектрические материалы на основе твердых растворов системы $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3$ // Неорган. материалы. 2009. Т. 45. № 2. С. 159–164.