

УДК 669-13;546.87/86/03

МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ТВЕРДОГО РАСТВОРА $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ С МЕЛКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ, ПОЛУЧЕННЫЕ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ

© 2023 г. Л. Д. Иванова^{1, *}, Ю. В. Гранаткина¹, А. Г. Мальчев¹, И. Ю. Нихезина¹, М. И. Залдастанишвили², С. П. Криворучко², О. Н. Дьяконов², Р. А. Карима²

¹Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова
Российской академии наук, Ленинский пр., 49, Москва, 119334 Россия

²Сухумский физико-технический институт Академии наук Абхазии,
Кодорское ш., 665, Синоп, Сухум, 384990 Абхазия

*e-mail: ivanova@imet.ac.ru

Поступила в редакцию 08.08.2022 г.

После доработки 10.10.2022 г.

Принята к публикации 11.10.2022 г.

Исследованы свойства образцов твердого раствора $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ p -типа проводимости, полученных горячим прессованием, экструзией и искровым плазменным спеканием порошков, приготовленных спиннингованием расплава и измельчением слитка в вихревой мельнице до частиц порядка сотен микрон и частиц меньше сотен нанометров (механоактивацией). Порошки и сколы образцов изучены на оптическом и растровом электронном микроскопах. Порошки, полученные спиннингованием расплава при оборотах диска 3000 и 5500 об./мин, имели форму пластин толщиной в десятки микрон, состоящих из фрагментов толщиной от единиц до сотен нанометров. Микроструктурный анализ показал присутствие во всех образцах небольшого количества теллура, что подтверждено и результатами микрорентгеноспектрального анализа. Измерены термоэлектрические параметры: коэффициент Зеебека, удельная электропроводность и теплопроводность при комнатной температуре и в интервале 100–700 К. Рассчитаны решеточная составляющая теплопроводности и коэффициент термоэлектрической добротности ZT . Максимальное значение $ZT = 1.0 \pm 0.1$ при 380 К достигнуто для образцов, полученных искровым плазменным спеканием и горячим прессованием порошков, приготовленных спиннингованием расплава и механоактивацией соответственно.

Ключевые слова: спиннингование расплава, механоактивация, горячее прессование, искровое плазменное спекание, экструзия, микроструктура, термоэлектрические свойства

DOI: 10.31857/S0002337X23020070, EDN: YDIIKN

ВВЕДЕНИЕ

Материалы на основе твердого раствора Sb_2Te_3 – Bi_2Te_3 применяются для p -ветвей термоэлектрических охладителей и генераторов, имеющих температуру горячих спаев 300–500 К [1]. Эффективность охлаждения или эффективность, с которой преобразуется тепло в электричество, зависит от термоэлектрической добротности материалов ветвей p - и n -типа проводимости, которая определяется как $ZT = (\alpha^2\sigma/\kappa)T$, где α , σ , κ – коэффициент Зеебека, удельные электропроводность и теплопроводность соответственно. Для получения достаточно высоких значений ZT использовалась концепция полупроводниковых твердых растворов, выдвинутая А.Ф. Йоффе в 1950 году [2]. В конце XX столетия была выдвинута новая

концепция наноструктурирования, которая может способствовать повышению добротности уже известных термоэлектрических материалов [3]. Теоретическое обоснование этой концепции приведено в работах [4–6].

В настоящее время ключевой проблемой является повышение термоэлектрической добротности материалов на основе твердых растворов халькогенидов висмута и сурьмы, используемых для термоэлектрических генераторов и охладителей. Эти материалы имеют слоистую структуру минерала тетрадимита $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{S}$ с хорошо выраженными плоскостями спайности. Такая структура характеризуется анизотропией электропроводности σ и теплопроводности κ в направлениях, параллельном и перпендикулярном плоскостям спайности, причем в монокристаллах p -типа проводимости

отношение электропроводности к теплопроводности $\sigma/\kappa \sim 1$, коэффициент Зеебека почти изотропен [2, 7].

В данной работе были рассмотрены структура и термоэлектрические свойства мелкокристаллических образцов $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$, полученных разными методами. Были сопоставлены свойства образцов, полученных экструзией, искровым плазменным спеканием (ИПС) и горячим прессованием порошка, приготовленного спиннингованием расплава и измельчением слитка до субмикронных и наноразмерных частиц.

Цель данного исследования – оценка возможности получения мелкокристаллических материалов p -типа проводимости с высокой термоэлектрической добротностью в заданном интервале температур и определение наиболее предпочтительных способов их приготовления.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследован твердый раствор $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ с добавкой 2 мас. % избыточного теллура сверх стехиометрического состава, легированный свинцом. Избыток теллура добавляли из-за высокой концентрации носителей тока и отклонения состава твердого раствора от стехиометрического в сторону избытка сурьмы [8]. Легирование свинцом позволило сместить максимум термоэлектрической добротности материала в область более высоких температур [9]. Исходные материалы: сурьма Су-0, содержание сурьмы 99.99; теллур Т-А1 (99.96) после дистилляции и дегазации; висмут Ви-00 (99.98); свинец С-000. Порошки и образцы получали горячим прессованием и экструзией в Сухумском физико-техническом институте Академии наук Абхазии. Методы получения термоэлектрических материалов и используемое оборудование описаны в работах [10, 11]. Компактирование методом ИПС порошков, полученных спиннингованием расплава, проводили в МГТУ “СТАНКИН”.

Порошки и сколы образцов исследовали на металлографическом оптическом микроскопе Polivar-Met-66 после травления шлифов в течение 10 с в 50%-ном водном растворе HNO_3 и на растровом электронном микроскопе (РЭМ) LEO 1420 фирмы “Цейс” (Германия). Рентгеновская съемка проводилась на дифрактометре ДРОН-3М (CuK_α -излучение) с графитовым монохроматором. Качественный и количественный рентгенофазовый анализ проводили с использованием программы XRAYAN и базы данных PDF.

Коэффициент Зеебека, электропроводность и теплопроводность образцов измеряли при комнатной температуре по стандартным методикам [12]. Решеточную составляющую теплопроводности рассчитывали по формуле $\kappa_{\text{реш}} = \kappa_{\text{общ}} - \kappa_{\text{эл}}$, где $\kappa_{\text{эл}} = L\sigma T$ (L – число Лоренца, T – температура окружающей среды). Были также проведены измерения $\alpha(T)$, $\sigma(T)$ и $\kappa(T)$ в интервале температур 300–700 К и рассчитаны коэффициенты термоэлектрической добротности ZT .

Слитки получали сплавлением исходных компонентов в кварцевых тиглях при температуре 1143 К в течение 10 мин при непрерывном перемешивании расплава под давлением инертного газа 40 атм. Диаметр слитков ~ 30 мм, вес ~ 200 г. Затем их измельчали в вихревой мельнице в вытяжном шкафу до размеров порошка в несколько сотен микрон или до нанометрических размеров. Использование азота при операциях с наноразмерными порошками позволило минимизировать контакт материала с кислородом, т.к. чем меньше размер частиц порошка, тем больше свободная поверхность и тем интенсивнее окисление материала, что негативно сказывается на электрофизических свойствах скомпактированных образцов.

Метод спиннингования расплава характеризуется высокой скоростью его кристаллизации на охлаждаемом вращающемся диске, причем скорости охлаждения могут достигать 10^4 – 10^6 К/с. При кристаллизации твердого раствора возможно подавление ликвационного процесса и переход жидкой фазы в твердую того же состава. Этот процесс состоит из следующих операций. Полученный брикет дробят и в виде кусочков размером не более 20 мм загружают в графитовый тигель с сифоном специальной конструкции. Используя высокочастотный нагрев, материал расплавляют, перегревая на 250–300 К выше температуры плавления (613°C) при давлении инертного газа в камере 1.5–1.7 атм. Затем расплав сливается через сопло диаметром 0.8–1.2 мм в виде тонкой струи на поверхность быстро вращающегося кристаллизатора внешним диаметром 190 мм, выполненного из меди в виде усеченного конуса с никелированной зеркальной поверхностью, находящейся на расстоянии 1.5 мм от сопла, который вращается со скоростями 3000 и 5500 об./мин. Скорость отвода тепла составила $\sim 10^5$ К/с. Затвердевший материал под действием центробежных сил отрывается от зеркальной поверхности и попадает в накопительный отсек.

РЭМ-изображения полученного порошка приведены на рис. 1. Оказалось, что при данных ско-

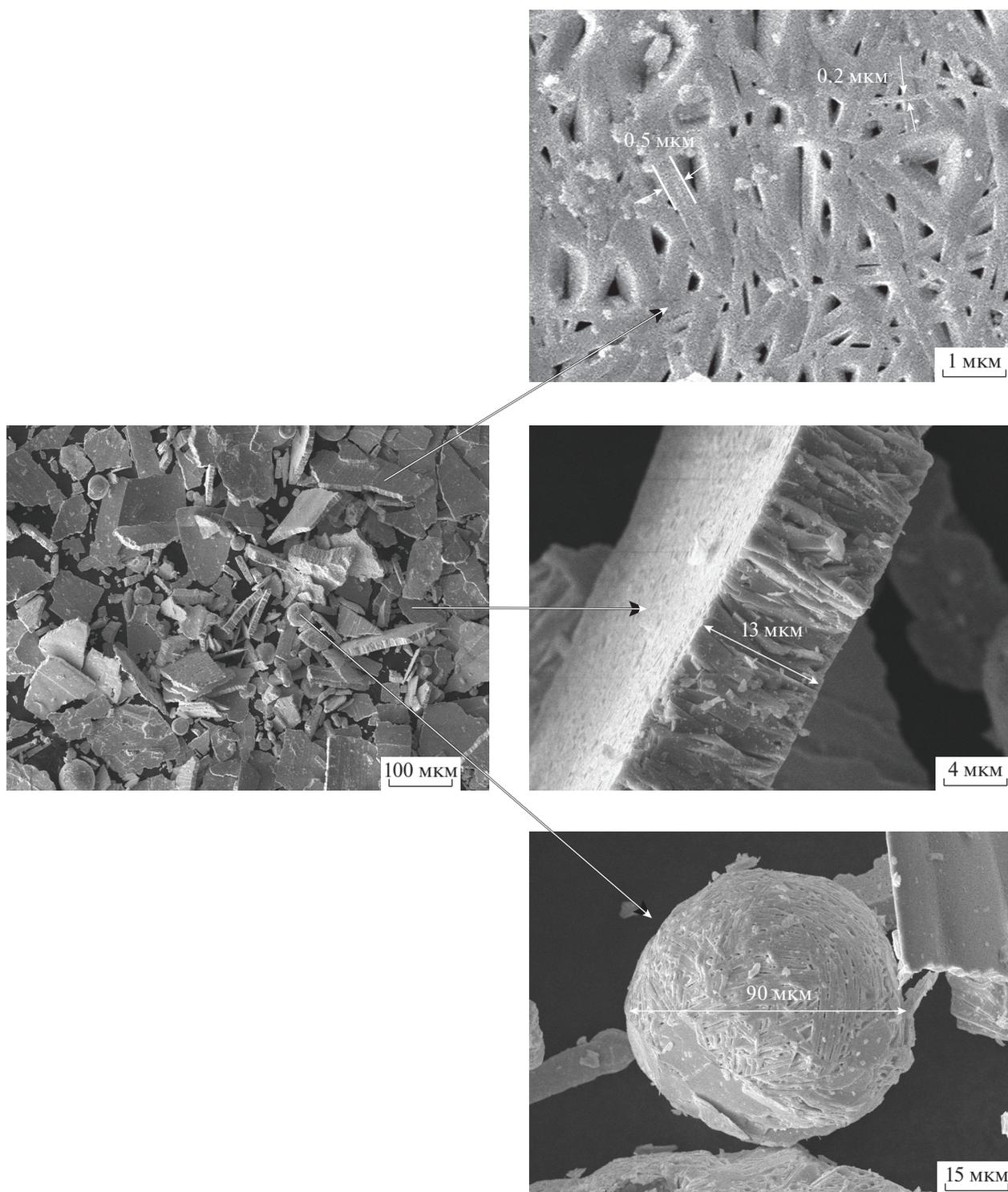


Рис. 1. РЭМ-изображения частиц порошка, полученного спиннингованием расплава, при разных увеличениях.

ростях вращения диска материал кристаллизовался в виде пластинок площадью, не превышающей 1 мм^2 , толщиной менее 20 мкм , состоящих из фрагментов толщиной от 1 мкм до сотен нано-

метров, закристаллизовавшихся перпендикулярно поверхности диска. Были и сферические частицы, которые кристаллизовались, не достигнув поверхности диска, и они также состояли из тон-

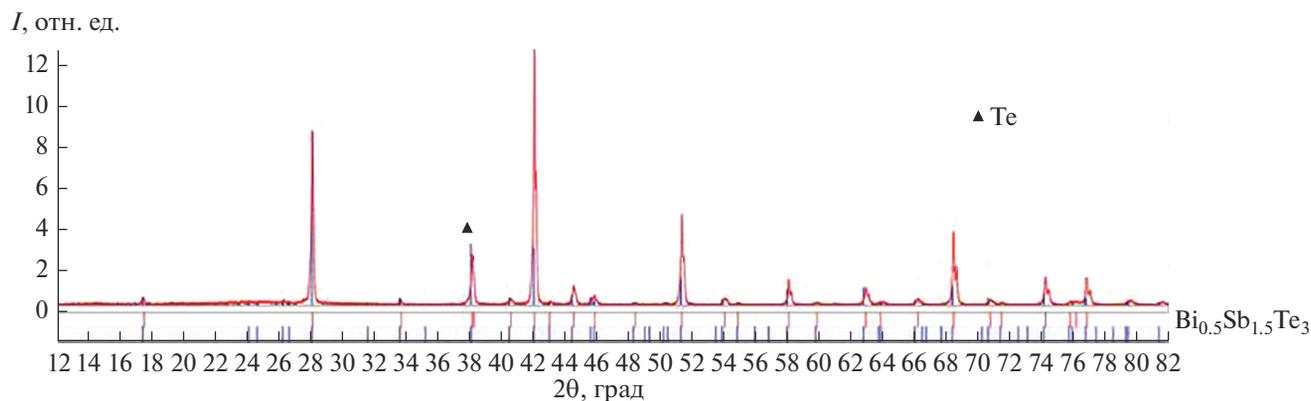


Рис. 2. Дифрактограмма порошка, полученного спиннингованием расплава.

ких пластинок. При увеличении оборотов диска до 5500 об./мин толщины пластинок не изменялись, но немного увеличивались их площади.

Из полученных порошков были изготовлены образцы вакуумным горячим прессованием, экструзией и ИПС. Температура горячего прессования — 753 К, выдержка 15 мин при удельном давлении 5.4 МПа. Горячая экструзия проводилась из спрессованных заготовок диаметром 29 мм, весом 150 г на гидравлическом прессе П–125. Заготовки предварительно отжигали в атмосфере аргона 24 ч при 603 К. Рабочий канал фильер имел сечение 5×5 мм. Рабочая температура экструзии составила 643–653 К, выдержка 10 мин, удельное давление 0.95–1 ГПа. За 60–70 мин получали прутки длиной 65–75 см, из которых вырезали 5–6 образцов длиной 1.5 см. При ИПС при прессовании включался импульсный ток. Для данного материала температура спекания — 723 К, нагрузка — 15 МПа, время спекания — 1 мин. Полученные образцы использовали для исследования микроструктуры и измерения термоэлектрических параметров.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным дифрактометрического анализа, состав порошка, полученного спиннингованием расплава, близок к $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ (рис. 2). Однако при $2\theta \sim 38^\circ$ обнаружены дополнительные пики, которые указывали на присутствие небольшого количества теллура.

Микрофотографии поверхностей образцов, полученные на оптическом микроскопе, приведены на рис. 3. Травление в азотной кислоте полированных поверхностей образцов выявило границы зерен и их микроструктуру. Зерна образцов, полученных ИПС порошка, приготовленного спиннингованием расплава при оборотах диска

5500 об./мин, были мельче, чем при использовании порошка, полученного при вращении диска 3000 об./мин (рис. 3а, 3б). Микроструктуры поверхностей горячепрессованных образцов, полученных перпендикулярно (рис. 3в) и параллельно (рис. 3г) прессованию, почти не отличались. Видна и субмикронная структура зерен образцов. Наиболее мелкозеренная однородная субмикронная структура наблюдалась у образца, полученного горячим прессованием наноразмерного порошка, приготовленного механоактивацией (рис. 3е). Исследованные образцы содержали некоторое количество второй фазы (теллура), которая проявлялась на микроструктурах в виде светлых включений (А на рис. 3). Наличие эвтектики на основе теллура в сплавах твердого раствора $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ характерно для этого материала, т.к. при кристаллизации его состав отклоняется от стехиометрического в сторону недостатка теллура [8].

Состав таких выделений был подтвержден локальным микрорентгеноспектральным анализом (рис. 4). На рис. 4а представлен снимок одного из выделений, полученный на оптическом микроскопе, на рис. 4б — области, где проводили микрорентгеноспектральный анализ: 1, 3 ($\sim 1 \text{ мкм}^2$) и 2, 4 ($\sim 45 \text{ мкм}^2$). Видно, что светлая фаза — это теллур, а основное поле имеет состав, близкий к $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$.

РЭМ-изображения сколов позволили определить форму частиц, из которых состоят образцы (рис. 5). Все частицы имели ярко выраженную слоистую структуру, характерную для минерала тетрадимита. Наиболее мелкие частицы были у образцов, полученных экструзией (рис. 5д) и горячим прессованием порошка, полученного механоактивацией (рис. 5е). На частицах хорошо видны плоскости спайности размерами от не-

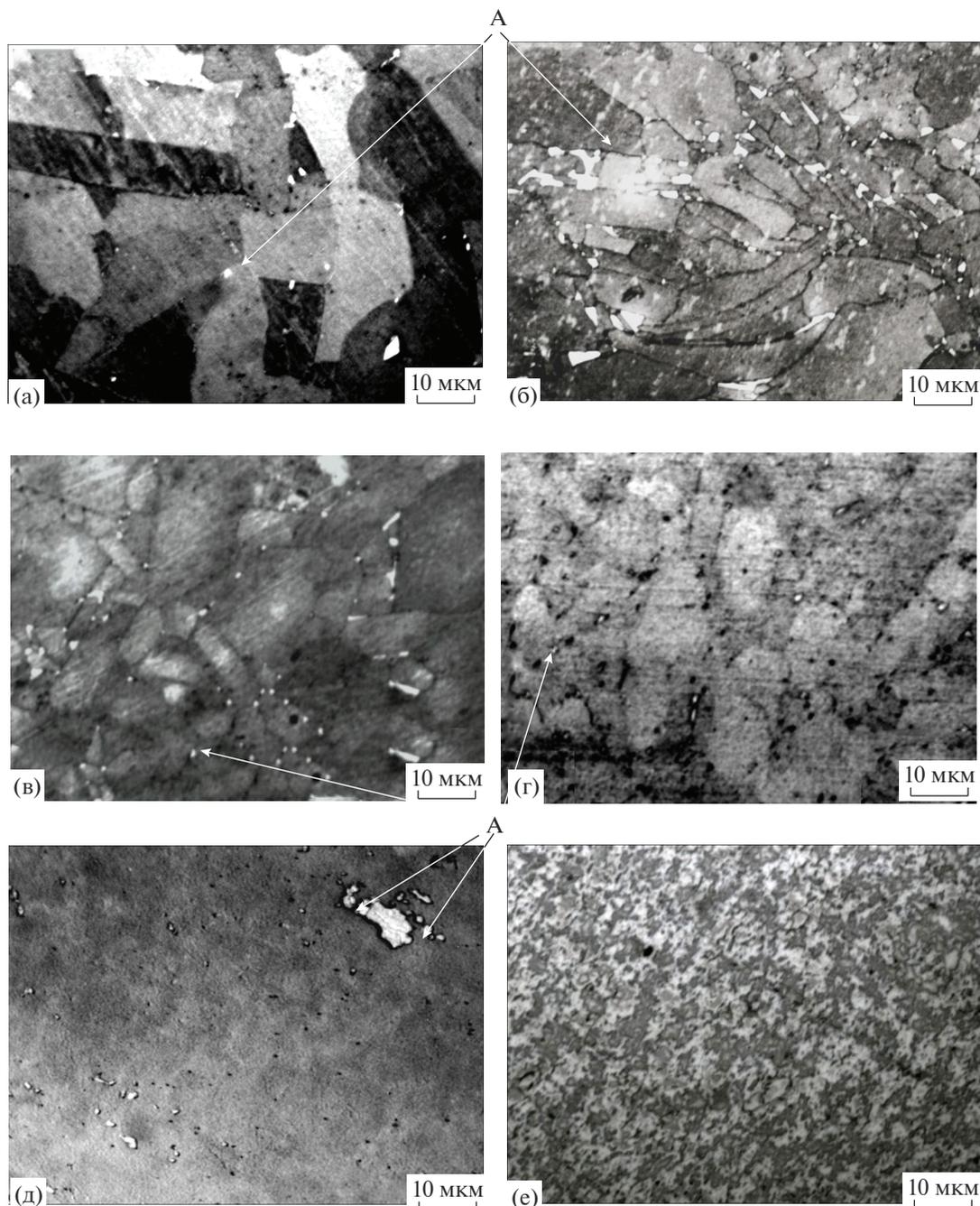


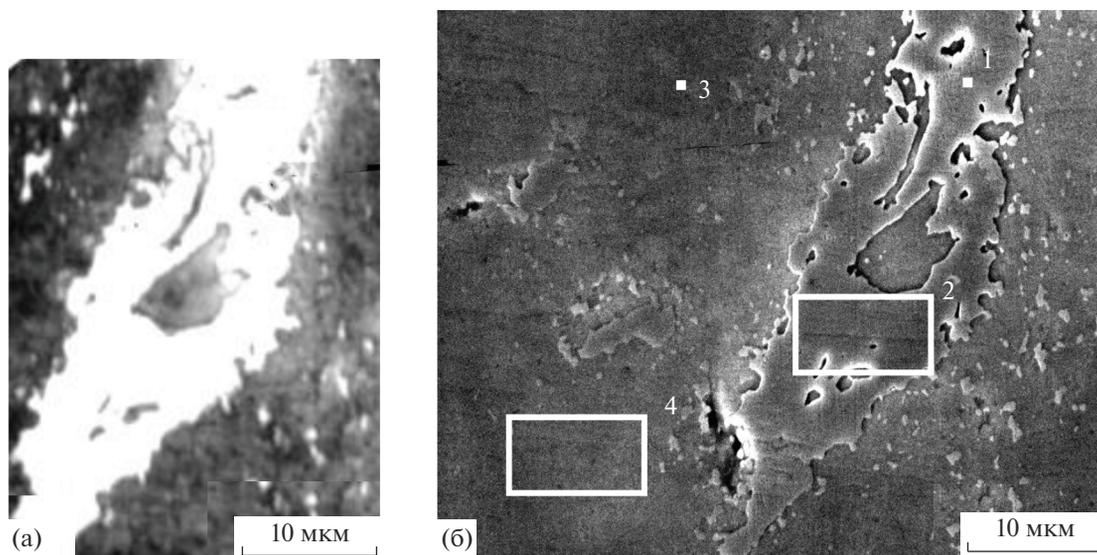
Рис. 3. Микроструктуры образцов, полученных ИПС (а, б), горячим прессованием в перпендикулярном (в, е) и параллельном (г) направлениях, экструзией (д) из порошков, приготовленных спиннингованием расплава при оборотах диска 3000 (а), 5500 об./мин (б–д), механоактивацией (е); А – эвтектика на основе теллура.

скольких сотен микрометров в ширину, толщиной меньше сотен нанометров (рис. 5д).

Измерены термоэлектрические свойства образцов, полученных различными методами, при комнатной температуре и в интервале 100–600 К. Результаты измерений коэффициента Зеебека, электропроводности, теплопроводности и расчетов решеточной составляющей теплопроводности и

коэффициента термоэлектрической добротности представлены в табл. 1 и на рис. 6.

Этот материал является вырожденным полупроводником. С ростом температуры до значения, при котором начиналась собственная проводимость, коэффициент Зеебека возрастал, электропроводность и теплопроводность уменьшались. Собственная проводимость для образцов этого



Спектр	Sb, мас. %	Te, мас. %	Bi, мас. %
1	0.00	100.00	0.00
2	0.00	99.03	0.97
3	26.31	58.14	15.55
4	27.42	58.17	14.41
$\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$	27.26	57.14	15.60

Рис. 4. Снимок включения, полученный на оптическом микроскопе (а); области, исследованные на РЭМ (б).

состава наступает при ~ 400 К. Наибольшую термоэлектрическую добротность $ZT = 1.08$ имел горячепрессованный образец из порошка, полученного механоактивацией (образец 7, см. табл. 1),

$ZT \sim 0.9$ найдено для образцов 3 и 5, полученных ИПС и горячим прессованием. Теплопроводность экструдированного образца 6 была самая высокая, вероятно, за счет наличия большого ко-

Таблица 1. Термоэлектрические свойства при комнатной температуре и максимальная термоэлектрическая добротность материалов, полученных горячим прессованием (ГП), экструзией (Э) и искровым плазменным спеканием (ИПС) из порошков, приготовленных измельчением слитка в шаровой мельнице (ИС), спиннингованием расплава (С) и механоактивацией (МА)

Образец	Получение порошка	Получение образца	α , мкВ/К	σ , См/см	$\kappa \times 10^3$, Вт/(см К)	$\kappa_{\text{реш}} \times 10^3$, Вт/(см К)	T_{max}	$(ZT)_{\text{max}}$
1	С*	ИПС	137	1996	19.7	9.2	435	0.82
2	С**	ИПС	170	1456	14.9	6.9	385	0.93
3	С**	ГП \perp	164	1108	13.3	7.6	365	0.77
4	С**	ГП //	168	1330	13.4	7.1	367	0.89
5	ИС	ГП \perp	140	1855	19.4	8.8	392	0.76
6	С**	Э	175	1220	21.7	15.3	377	0.69
7	МА	ГП	204	848	13.2	9.0	387	1.08

Примечание.

* 3000 об./мин.

** 5500 об./мин, \perp – перпендикулярно прессованию, // – параллельно прессованию.

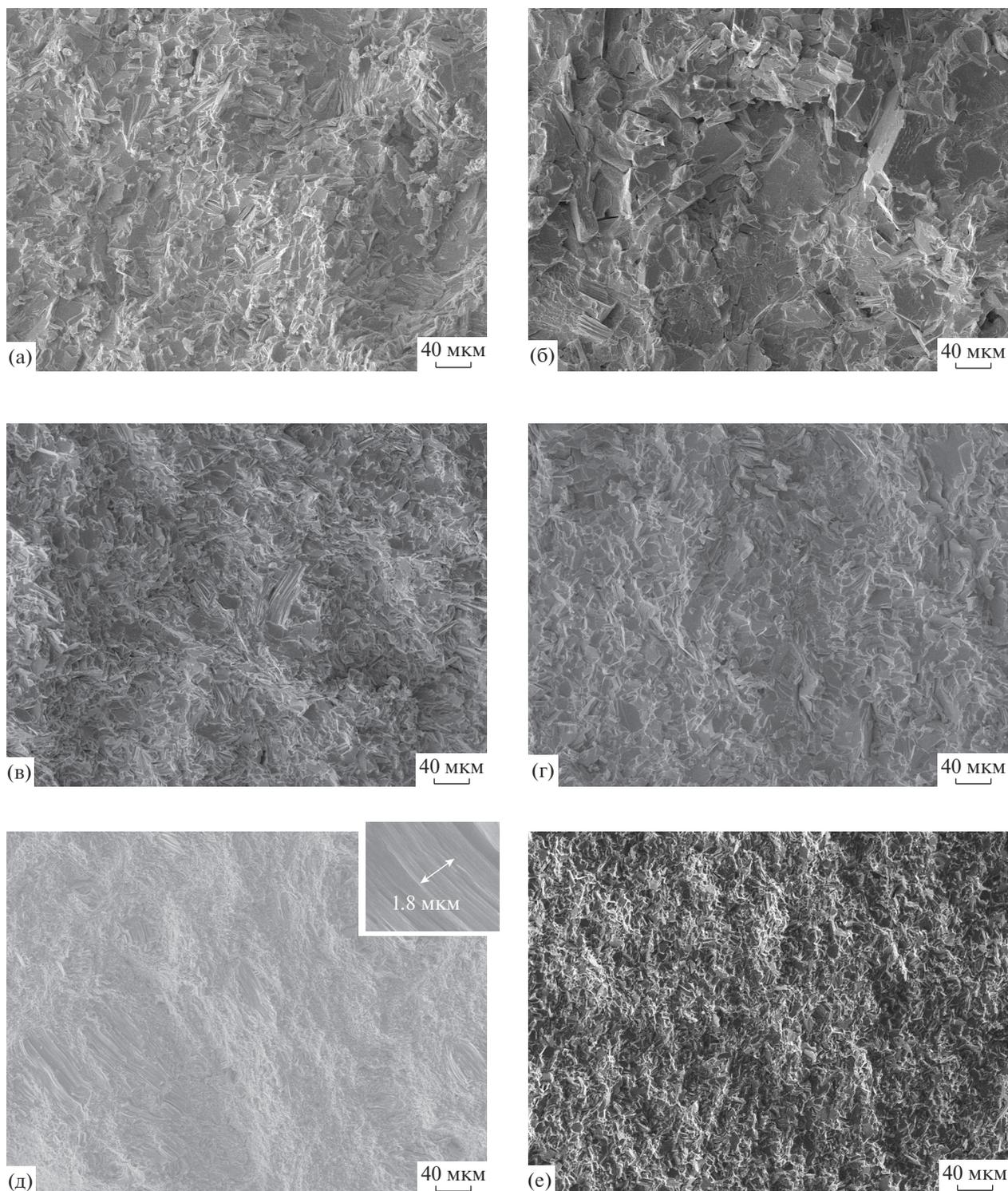


Рис. 5. РЭМ-изображения сколов образцов, полученных ИПС (а, б), горячим прессованием в перпендикулярном (в, е) и параллельном (г) направлениях, экструзией (д) из порошков, приготовленных спиннингованием расплава при оборотах диска 3000 (а), 5500 об./мин (б–д), механоактивацией (е).

личества включений теллура, поэтому его максимальная добротность ZT составила только 0.69 при 377 К. Смещение максимума добротности в

область более высоких температур для образца 1 объясняется более низкой концентрацией носителей тока (меньшим коэффициентом Зеебека).

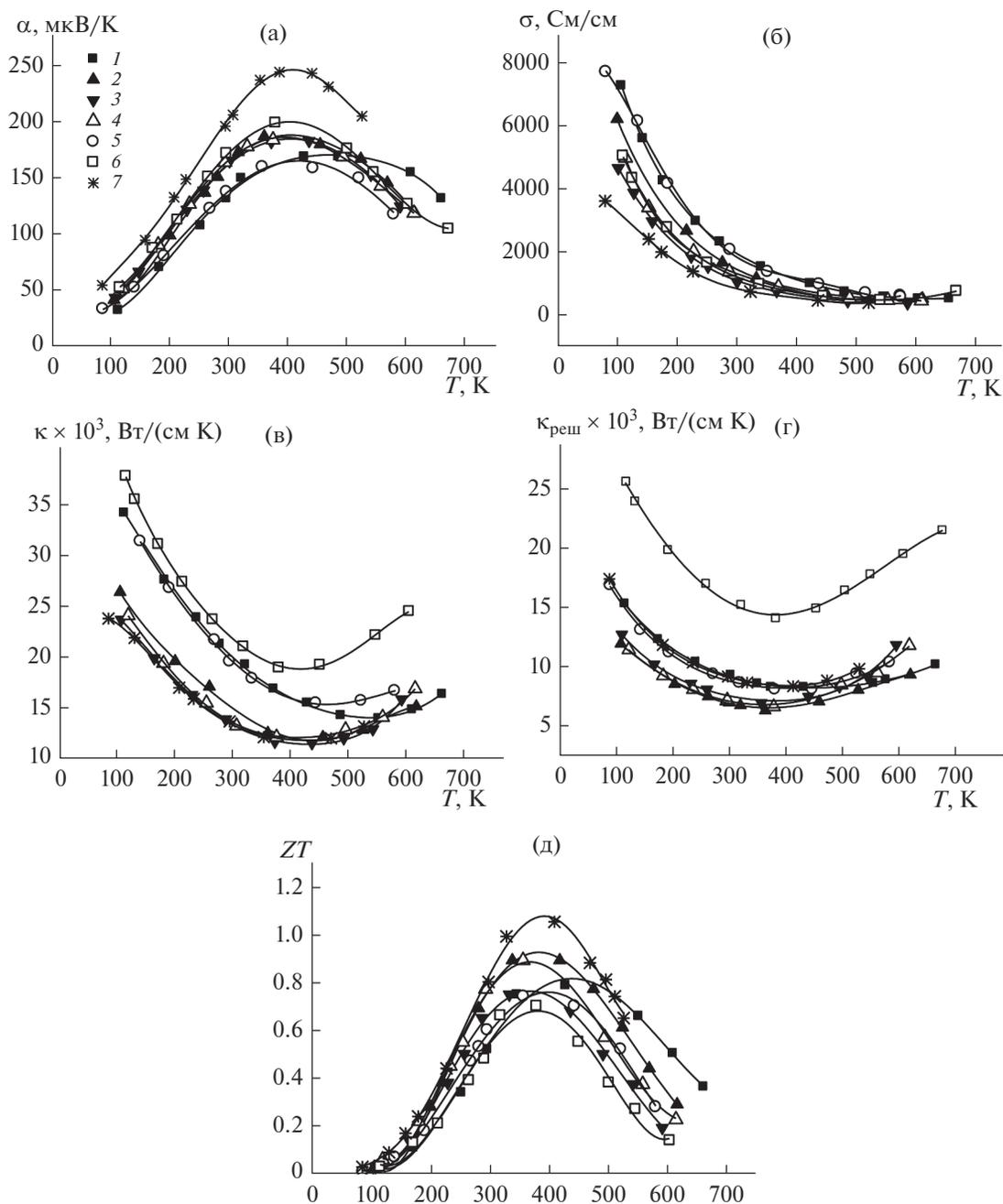


Рис. 6. Температурные зависимости коэффициента Зеебека α (а), электропроводности σ (б), общей κ (в) и решеточной $\kappa_{\text{реш}}$ (г) теплопроводности и термоэлектрической добротности ZT (д) материалов, полученных разными методами (номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы мелкозеренные субмикронные образцы твердого раствора $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$, полученные различными методами. Максимальная термоэлектрическая добротность $ZT = 1.0 \pm 0.1$ при 380 К получена для образцов, при изготовлении которых использовали порошок, полученный спиннингованием расплава или механоактивацией.

Увеличение добротности образцов твердого раствора на 10–20% возможно за счет использования более чистых исходных материалов, с содержанием основного вещества 99.9999% или 99.999% [13], а также за счет получения образцов, не содержащих включений эвтектики теллура (или содержащих минимальное количество таких включений). Спиннингование расплава позволяет получать

достаточно мелкие частицы, которые не окисляются на воздухе, не требуют измельчения и их состав отвечает составу шихты. При использовании таких частиц возможно применение любого способа получения образцов (горячего прессования, искрового плазменного спекания или экструзии).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена по Государственному заданию № 075-00715-22-00.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность сотрудникам МГТУ «СТАНКИН» за изготовление образцов методом искрового плазменного спекания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Анатычук Л.И., Семенюк В.А.* Оптимальное управление свойствами термоэлектрических материалов и приборов. Черновцы: ПРУТ, 1992. 263 с.
2. *Гольцман Б.М., Кудинов В.А., Смирнов И.А.* Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 . М: Наука, 1972. 320 с.
3. *Hicks L.D., Dresselhaus M.S.* Effect of Quantum-well Structures on Thermoelectric Figure of Merit // *Phys. Rev.* 1993. V. 47. № 19. P. 12727. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.12727>
4. *Дмитриев А.В., Звягин И.П.* Современные тенденции развития физики термоэлектрических материалов // *Успехи физ. наук.* 2010. Т. 180. № 8. С. 821–838.
5. *Dresselhaus M.S., Chen G., Tang M.Y., Yang R., Lee H., Wang D., Ren Z.F., Fleurial J.P., Gogna P.K.* New Directions for Low-Dimensional Thermoelectric Materials // *Adv. Mater.* 2007. V. 19. № 8. P. 1043–1053. <https://doi.org/10.1002/adma.200600527>
6. *Snyder J.G., Toberer E.S.* Complex Thermoelectric Materials // *Nat. Mater.* 2008. V. 7. P. 105–114. <https://doi.org/10.1038/nmat2090>
7. *Goldsmid H.J.* Recent Studies of Bismuth Telluride and Its Alloys // *J. Appl. Phys.* 1961. V. 32. № 1. P. 2198–2202.
8. *Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Коломоец Л.А. и др.* Отклонение твердого раствора от стехиометрического разреза $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Sb}_2\text{Te}_3$ в области состава $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы.* 1977. Т. 13. № 5. С. 827–829.
9. *Иванова Л.Д., Гранаткина Ю.В., Мальчев А.Г., Нихезина И.Ю., Емельянов М.В., Никулин Д.С.* Термоэлектрические и механические свойства твердых растворов $\text{Sb}_2\text{Te}_3\text{--Bi}_2\text{Te}_3$, легированных свинцом // *Неорган. материалы.* 2020. Т. 56. № 3. С. 247–252. <https://doi.org/10.31857/S0002337X2003005>
10. *Иванова Л.Д., Гранаткина Ю.В., Мальчев А.Г., Нихезина И.Ю., Никулин Д.С., Криворучко С.П., Залдастаншвили М.И., Судак Н.М.* Использование новых технологий для получения наноматериалов твердых растворов халькогенидов висмута и сурьмы быстрой кристаллизацией расплава // *Перспективные технологии и материалы. Севастополь: Севастопольский гос. ун-т,* 2020. С. 70–74.
11. *Иванова Л.Д., Гранаткина Ю.В., Нихезина И.Ю., Мальчев А.Г., Векуа Т.С., Криворучко С.П., Залдастаншвили М.И.* Термоэлектрические свойства теллурида германия с мелкозеренной структурой // *Перспективные материалы.* 2020. № 11. С. 15–25. <https://doi.org/10.30791/1028-978X-2020-11-15-25>
12. *Равич Ю.И., Ефимова Б.А., Смирнов И.А.* Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца. М.: Наука, 1968. 384 с.
13. *Сабо Е.* Технология халькогенидных термоэлементов (физические основы). Сухум. 1999. 310 с.