

УДК 669-13;546.87/86/03

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ Sb_2Te_3 – Bi_2Te_3 , ЛЕГИРОВАННЫХ СВИНЦОМ

© 2020 г. Л. Д. Иванова¹, *, Ю. В. Гранаткина¹, А. Г. Мальчев¹,
И. Ю. Нихезина¹, М. В. Емельянов¹, Д. С. Никулин¹

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

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

Поступила в редакцию 03.06.2019 г.

После доработки 03.09.2019 г.

Принята к публикации 01.10.2019 г.

Исследованы свойства образцов, полученных горячим прессованием и экструзией брикетов из гранул, приготовленных кристаллизацией расплава твердых растворов Sb_2Te_3 – Bi_2Te_3 , содержащих 24 и 25 мол. % Bi_2Te_3 , легированных свинцом от 0.04 до 0.14 мас. %, в жидкость и измельченных в ступке, ножевой и планетарной мельницах. Исследованы микроструктура и фрактограммы сколов на оптическом и растровом микроскопах. Установлено, что легирование свинцом существенно не меняет предела прочности материалов при деформации сжатием, который зависит от условий их получения и наименьший для образцов, полученных горячим прессованием гранул, измельченных в ножевой мельнице. Наиболее прочными оказались образцы, полученные экструзией прутков диаметром 25 мм. Легирование свинцом приводит к увеличению концентрации носителей заряда (уменьшению коэффициента Зеебека) и смещению максимума коэффициента термоэлектрической эффективности материала $(ZT)_{max}$ в область более высоких температур. Наибольшая величина $(ZT)_{max} = 1.1 \pm 0.1$ получена при 360 К для твердого раствора $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$, легированного 0.05 мас. % Pb, экструдированного из гранул, измельченных в планетарной мельнице.

Ключевые слова: теллуриды висмута и сурьмы, свинец, кристаллизация расплава в жидкости, экструзия, горячее прессование, предел прочности, термоэлектрическая эффективность

DOI: 10.31857/S0002337X20030057

ВВЕДЕНИЕ

Из материалов на основе твердого раствора теллуридов висмута и сурьмы изготавливают p -ветви термоэлектрических холодильников и генераторов, работающих при температурах горячих спаев ниже 450 К. В настоящее время задачи, связанные с повышением механической прочности и термоэлектрической добротности этих материалов, достаточно актуальны. Данное исследование посвящено изучению влияния легирования свинцом твердых растворов Sb_2Te_3 – Bi_2Te_3 , содержащих 24 и 25 мол. % Bi_2Te_3 , полученных горячим прессованием или экструзией гранул, приготовленных кристаллизацией расплава в жидкости, на их механические и термоэлектрические свойства. Технология и условия получения твердых растворов на основе халькогенидов висмута и сурьмы p - и n -типа проводимости были разработаны нами ранее и представлены в работах [1–4].

Цель настоящего исследования – определить эффективность использования свинца в качестве легирующей добавки для увеличения термоэлек-

трической добротности материала при разных температурах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследовали свойства следующих твердых растворов: $Sb_{1.5}Bi_{0.5}Te_3$, легированного 0.12 и 0.45 мас. % Pb, полученного горячим прессованием гранул, и $Sb_{1.6}Bi_{0.4}Te_3$, легированного 0.04, 0.45 и 0.05 мас. % Pb, полученного экструзией прутков диаметром 25 мм. Гранулы получали кристаллизацией расплава указанных выше твердых растворов в воду комнатной температуры (300 К) и измельчали в ножевой или планетарной мельнице. Часть гранул прессовали в брикеты диаметром 30 и толщиной 6 мм при температуре 380°C и давлении 0.5 ГПа. Другую часть гранул использовали для экструзии прутков диаметром 25 и длиной 300 мм при температуре 450–470°C, давлении до 6 ГПа и скорости вытяжки 1–5 мм/мин. Образцы вырезали из горячепрессованных брикетов перпендикулярно направлению прессования и из экструдированных прутков вдоль направления

Таблица 1. Составы образцов, легированных свинцом, полученных горячим прессованием и экструзией гранул, приготовленных кристаллизацией расплава при температуре 300 К

| Образец | Состав | | | | | | | Измельчение гранул | Получение образца |
|---------|---------------|-------|-------|---------|-----------------------------|-------|-------|--------------------|-------------------|
| | шихта, мас. % | | | | спектральный анализ, мас. % | | | | |
| | Bi | Sb | Te | изб. Pb | Bi | Sb | Te | | |
| 1 | 12.64 | 29.46 | 57.89 | 0 | | | | С | ГП |
| 2 | 15.60 | 27.26 | 57.14 | 0.12 | | | | Н | ГП |
| 3 | 15.60 | 27.26 | 57.14 | 0.14 | 14.6 | 27.64 | 57.76 | Н | ГП |
| 4 | 12.64 | 29.46 | 57.89 | 0 | 12.27 | 29.01 | 58.72 | П | Э |
| 5 | 12.64 | 29.46 | 57.89 | 0.04 | | | | П | Э |
| 6 | 12.64 | 29.46 | 57.89 | 0.045 | | | | П | Э |
| 7 | 12.64 | 29.46 | 57.89 | 0.05 | | | | П | Э |

Примечание. С – ступка, Н – ножевая мельница, П – планетарная мельница, ГП – горячее прессование, Э – экструзия.

экструзии сечением 5×5 мм длиной 15 мм для измерения термоэлектрических и механических свойств. Отжиг образцов проводили в течение 24 ч при 610 К. Составы и способы получения образцов представлены в табл. 1.

На растровом электронном микроскопе (РЭМ) проведен микрорентгеноспектральный анализ и исследованы фрактограммы сколов образцов. Микроструктурный анализ этих образцов проводили на оптическом микроскопе после травления шлифов в растворе $\text{H}_2\text{O} : \text{HNO}_3 = 1 : 1$.

Деформацию образцов сжатием проводили при комнатной температуре на установке фирмы Instron при скорости нагружения 1 мм/мин. Определяли следующие прочностные характеристики: предел прочности, относительную деформацию при разрушении и модуль упругости.

Термоэлектрические параметры (коэффициент Зеебека α , электропроводность σ , теплопроводность κ и термоэлектрическую добротность $ZT = \alpha^2 \sigma T / \kappa$) образцов измеряли при комнатной температуре и в интервалах 100–300 и 300–700 К. Описание установок, методик измерения и расчетов параметров аналогичных материалов представлены в работах [2–4].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как показал микрорентгеноспектральный анализ, проведенный на РЭМ, по основным компонентам состав образцов близок к составу загружаемой шихты (см. табл. 1). Чувствительность метода не позволила провести количественный анализ на содержание свинца.

Фрактограммы сколов образцов, полученных горячим прессованием гранул, измельченных в ступке и ножевой мельнице (рис. 1а, 1б), существенно отличаются от фрактограмм сколов образцов, полученных экструзией гранул, измель-

ченных в планетарной мельнице (рис. 1в). В первом случае это вытянутые довольно крупные зерна со слоистой структурой, длиной до сотен микрон, во втором – зерна гораздо мельче, их размеры не превышают единиц микрон, причем на сколах хорошо проявляются плоскости спайности слоистой структуры этих материалов, характерной для минерала тетрадимита. Размеры зерен можно оценить на микрофотографиях, полученных на оптическом микроскопе, протравленных поверхностей образцов (рис. 1г–1е). На этих снимках видны незначительные выделения эвтектики на основе теллура, которая проявляется в виде включений второй фазы. Несмотря на то что шихта, которая использовалась для изготовления гранул, была стехиометрического состава, происходит небольшое отклонение состава твердого раствора от стехиометрии.

Механические свойства образцов – предел прочности, относительную деформацию при разрушении и модуль упругости – определяли из зависимостей напряжения от деформации, которые оказались линейными, что говорит об упругой деформации. Полученные значения приведены в табл. 2. Наименьшие пределы прочности получены для образцов, измельченных в ножевой мельнице. Наиболее прочными оказались образцы, экструдированные из гранул, измельченных в планетарной мельнице. Легирование свинцом не оказало существенного влияния на прочностные характеристики материала.

Термоэлектрические параметры образцов при комнатной температуре в зависимости от состава расплава, условий получения гранул и образцов представлены в табл. 3. Установлено, что с увеличением количества свинца в твердых растворах теллуридов висмута и сурьмы увеличивается концентрация носителей заряда, следовательно, коэффициент Зеебека при комнатной температуре уменьшается, а электропроводность увеличивается.

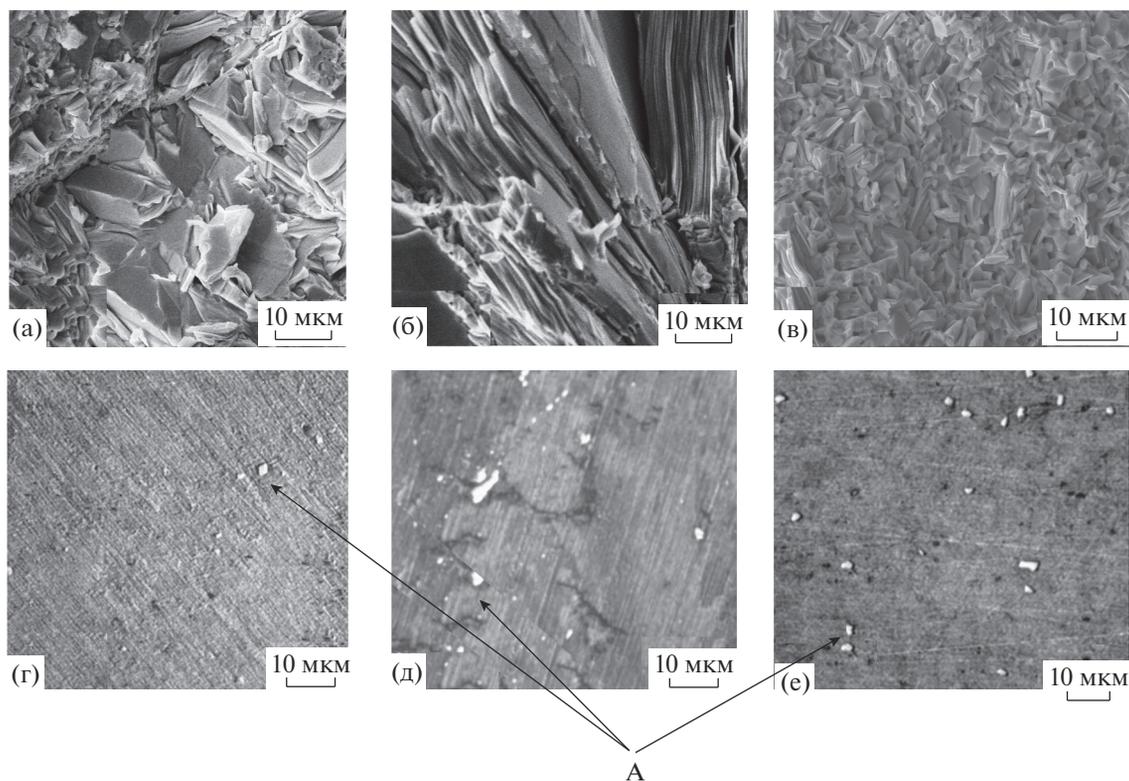


Рис. 1. РЭМ-изображения (а–в) и микрофотографии, полученные на оптическом микроскопе (г–е), сколов образцов, приготовленных горячим прессованием гранул, измельченных в ступке (а, г) и ножевой мельнице (б, д), и экструзией гранул, измельченных в планетарной мельнице (в, е) (температура кристаллизации 300 К, А – эвтектика на основе теллура).

Как показано в [5] при исследовании легированных свинцом монокристаллов твердого раствора теллуридов висмута и сурьмы, полученных методом Чохральского с подпиткой расплава жидкой фазой с применением плавающего тигля, свинец является однозарядным акцептором. В горячепрессованных образцах легирование 0.14 мас. % Pb приводит к значительному снижению коэффициента Зеебека при комнатной температуре.

Температурные зависимости термоэлектрических параметров нелегированных (1, 4) и легированных свинцом (2, 7) образцов в интервале 100–600 К представлены на рис. 2 и 3. Установлено, что перегиб на кривых $\alpha(T)$ и $ZT(T)$ горячепрессованных образцов (1, 2) происходит в интервалах температур 340–360 и 420–440 К соответственно. Причем наибольшее значение коэффициента термоэлектрической добротности $(ZT)_{max} = 1.16$ при 340 К соответствует нелегированному образцу состава 25 мол. % $Bi_2Te_3 + 75$ мол. % Sb_2Te_3 . Экструдированные образцы (4, 7) имели более низкую концентрацию носителей тока и, соответственно, более высокие значения коэффициента Зеебека. Эти материалы наиболее эффективны в интервале температур 330–350 и 350–370 К соответственно. Наибольшее значение $(ZT)_{max} = 1.15$ имел образец со-

става 24 мол. % $Bi_2Te_3 + 76$ мол. % Sb_2Te_3 с избытком 0.05 мас. % Pb.

Как в случае горячепрессованных, так и в случае экструдированных образцов наблюдалось небольшое смещение максимума термоэлектрической добротности в область более высоких температур даже при незначительном увеличении содержания свинца: до 0.12 мас. % для горячепрессованных образцов и до 0.05 мас. % для экструдированных образцов.

Таблица 2. Прочностные характеристики при испытаниях на сжатие при комнатной температуре образцов, легированных свинцом (см. табл. 1)

| Образец | $\sigma_b^{сж}$, МПа | ϵ_b , % | $d\sigma/d\epsilon$, ГПа |
|---------|-----------------------|------------------|---------------------------|
| 1 | 85 | 0.85 | 10.0 |
| 2 | 80 | 1.25 | 6.4 |
| 3 | 67 | 0.98 | 6.8 |
| 4 | 201 | 1.10 | 18.0 |
| 5 | 225 | 1.00 | 20.5 |
| 6 | 213 | 0.95 | 22.4 |
| 7 | 170 | 0.85 | 20.2 |

Таблица 3. Термоэлектрические свойства при температуре 300 К образцов, легированных свинцом (см. табл. 1)

| Образец | α , мкВ/К | σ , См/см | $\kappa \times 10^3$, Вт/(см К) | $\kappa_p \times 10^3$, Вт/(см К) | ZT |
|---------|------------------|------------------|----------------------------------|------------------------------------|------|
| 1 | 192 | 862 | 11.6 | 7.38 | 0.82 |
| 2 | 148 | 1545 | 17.5 | 9.7 | 0.58 |
| 3 | 137 | 1602 | 17.5 | 9.2 | 0.52 |
| 4 | 231 | 771 | 12.1 | 8.5 | 1.02 |
| 5 | 213 | 1000 | 13.4 | 8.6 | 1.02 |
| 6 | 208 | 1180 | 14.8 | 9.2 | 1.03 |
| 7 | 205 | 1180 | 13.4 | 7.8 | 1.11 |

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние добавки свинца на механические и термоэлектрические свойства горячепрессованных и экструдированных образцов твердого раствора на основе теллуридов вис-

мута и сурьмы *p*-типа проводимости, полученных из порошков, приготовленных кристаллизацией расплава в жидкости.

Предел прочности образцов при деформации сжатием зависел от способа их получения и не зависел от количества введенного свинца. Наиме-

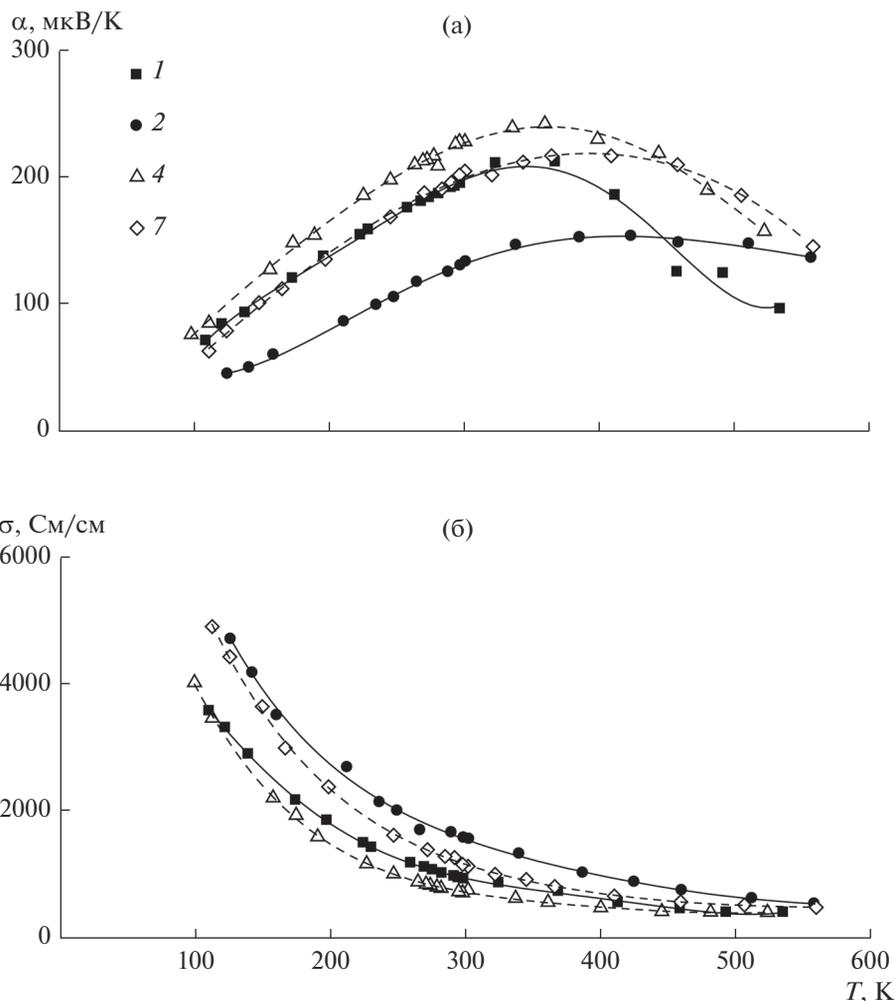


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента Зеебека α (а) и электропроводности σ (б) твердого раствора теллурида висмута и теллурида сурьмы, легированного свинцом, полученных кристаллизацией расплава в жидкость (номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1).

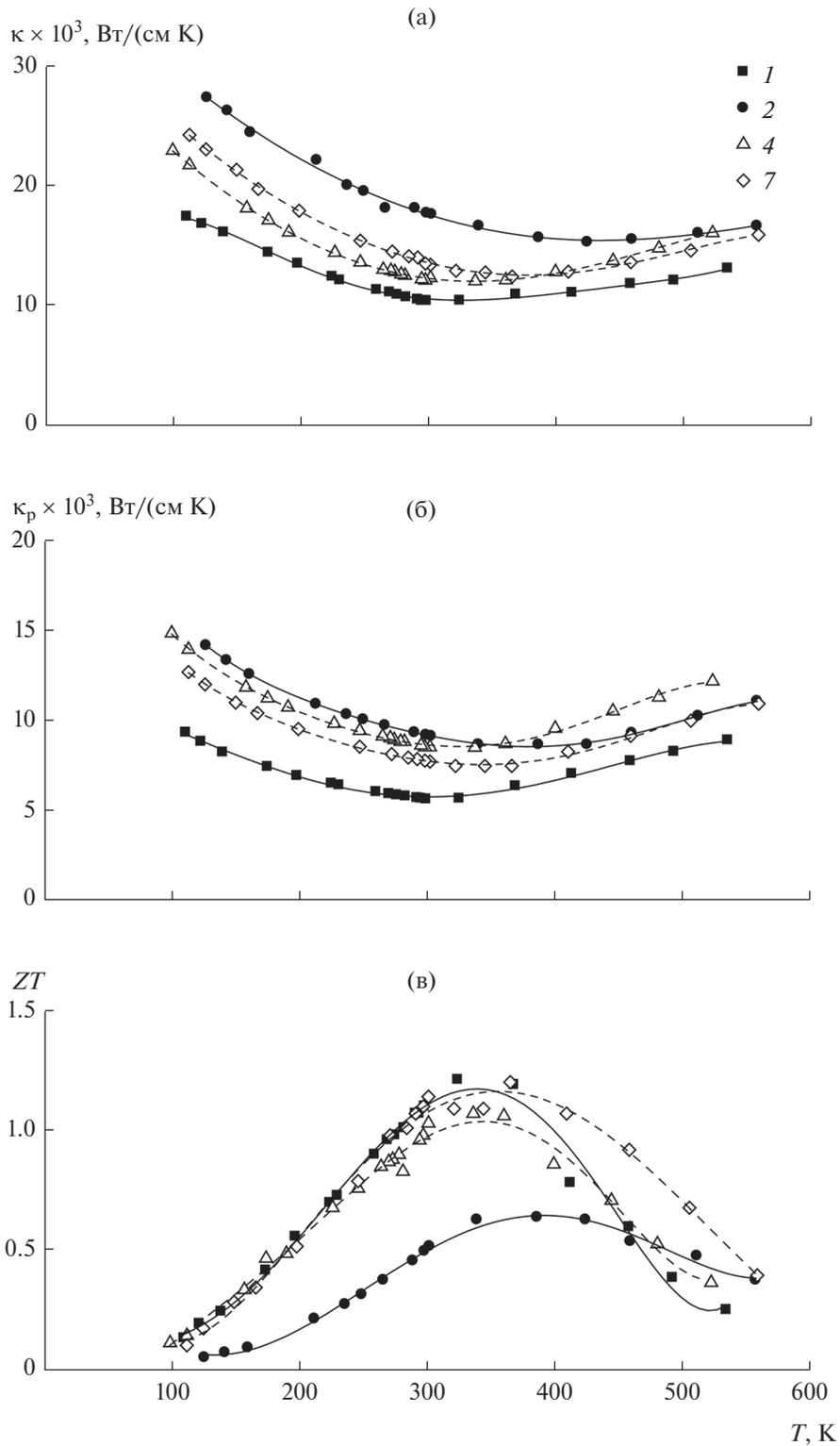


Рис. 3. Температурные зависимости общей κ (а) и решеточной κ_p (б) теплопроводности и термоэлектрической добротности ZT (в) твердого раствора теллурида висмута и теллурида сурьмы, легированного свинцом, полученных кристаллизацией расплава в жидкость (номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1).

нее прочные образцы получены из гранул, измельченных в ножевой мельнице ($\sigma_b^{сж} = 60$ МПа), наиболее прочные образцы ($\sigma_b^{сж} = 200$ МПа) получены экструзией из гранул, измельченных в планетарной мельнице.

Установлено, что свинец, являясь акцепторной примесью, увеличивает концентрацию носителей заряда и позволяет смещать максимум коэффициента термоэлектрической добротности материала в область более высоких температур. Максимальная термоэлектрическая добротность $(ZT)_{max} = 1.15$ при 360 К получена для твердого раствора состава 24 мол. % Bi_2Te_3 и 76 мол. % Sb_2Te_3 , легированного 0.05 мас. % Рв.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена по государственному заданию № 075-00746-19-00 и государственному контракту от 04.04.2019 года № Д4Р.241.9Б.19.1029.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Никулин Д.С., Дорченкова О.А., Прилепо Ю.П. и др. Способ получения гранул термоэлектрических материалов: Патент R 2567972 С1 от 01.07.2014. Опубликовано 10.11.2015 (В22F 9/08, H01L 35/12).
2. Иванова Л.Д., Петрова Л.И., Гранаткина Ю.В., Никулин Д.С., Райкина О.А. Кристаллизация и механические свойства твердых растворов халькогенидов висмута и сурьмы // Неорган. материалы. 2016. Т. 52. № 3. С. 289–296. <https://doi.org/10.7868/S0002337X16030040>
3. Никулин Д.С., Гранаткина Ю.В., Петрова Л.И., Нихезина И.Ю., Мальчев А.Г. 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. <https://doi.org/10.21883/FTP.2017.07.44652.38>
4. Иванова Л.Д., Гранаткина Ю.В., Мальчев А.Г., Нихезина И.Ю., Емельянов М.В., Никулин Д.С. Механические и термоэлектрические свойства твердых растворов теллуридов висмута, полученных кристаллизацией расплава в жидкости // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 12. С. 1250–1255. <https://doi.org/10.1134/S0002337X18120072>
5. Абрикосов Н.Х., Иванова Л.Д., Поликарпова Н.В., Галечан М.Г. Легирование свинцом монокристаллов твердых растворов системы $\text{Sb}_{1.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Te}_3$ – Bi_2Se_3 // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1984. Т. 20. № 10. С. 1624–1627.