

УДК 669-13546.87/86/03

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АНТИМОНИДА ЦИНКА

© 2021 г. Л. Д. Иванова^{1, *}, Ю. В. Гранаткина¹, А. Г. Мальчев¹, И. Ю. Нихезина¹, Д. С. Никулин¹, М. И. Залдастанишвили², С. П. Криворучко², В. В. Новиньков², Е. Р. Щедров²

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, Абхазия
*e-mail: ivanova@imet.ac.ru

Поступила в редакцию 14.03.2021 г.

После доработки 22.04.2021 г.

Принята к публикации 23.04.2021 г.

Разработаны способы синтеза порошка антимонида цинка с использованием методов быстрого охлаждения расплава: спиннингования и охлаждения расплава в жидкости. Исследованы элементный и фазовый составы, а также морфология поверхности горячепрессованных образцов β -Zn₄Sb₃, нелегированных и легированных 3 мас. % In, методами растровой электронной микроскопии, рентгеновской дифракции и оптической микроскопии. Измерены коэффициент Зеебека, электропроводность и теплопроводность в интервале 300–700 К. При легировании индием решеточная составляющая теплопроводности уменьшилась в 1.5 раза. При 600 К термоэлектрическая добротность нелегированного образца ($ZT = 0.8$) в два раза меньше, чем легированного ($ZT = 1.5$). Оценено изменение коэффициента Зеебека и электропроводности образцов при термоциклировании в интервале 300–700 К.

Ключевые слова: антимонид цинка, спиннингование расплава, кристаллизация расплава в жидкости, микроструктура, рентгенофазовый анализ, термоэлектрические свойства, термоциклирование

DOI: 10.31857/S0002337X21070174

ВВЕДЕНИЕ

Структура и свойства антимонида цинка подробно изучены академиком А.Ф. Иоффе в начале XX века, а с середины XX века он стал активно применяться в серийном производстве термоэлектрических генераторов [1]. В дальнейшем для p -ветвей термоэлектрических устройств с температурой горячих спаев 300–800 К стали использовать материалы на основе теллурида висмута и теллурида свинца с более высокой термоэлектрической добротностью ZT , где $Z = \alpha^2 \sigma / \kappa$ (α – коэффициент Зеебека, σ и κ – удельные электропроводность и теплопроводность), T – температура. В последние годы вновь началось интенсивное исследование материалов на основе антимонида цинка, что обусловлено более низкой стоимостью и меньшей токсичностью сурьмы и цинка по сравнению с теллуридом и свинцом, а также возможностью увеличения термоэлектрической добротности посредством структурного упорядочения сплава β -Zn₄Sb₃ и его легирования. Но при этом сохраняется проблема получения однофазного материала со стабильными термо-

электрическими свойствами при термоциклировании в диапазоне температур 300–700 К.

В системе Zn–Sb в области концентраций от 50 до 60 ат. % Zn образуется ряд соединений: ZnSb, Zn₄Sb₃, Zn₃Sb₂, причем два последних претерпевают несколько полиморфных превращений [2] (рис. 1). Соединение Zn₄Sb₃ плавится конгруэнтно при температуре 836 К и имеет три фазовых перехода. Модификация β -Zn₄Sb₃ существует в температурном интервале 263–766 К, выше 766 К образуется γ -модификация, которая при нагревании распадается на ZnSb и Zn, ниже 263 К образуются α - и α' -модификации [3].

Определено, что β -модификация имеет ромбоэдрическую кристаллическую решетку, пр. гр. $R\bar{3}c$. Структуру можно изобразить в виде октаэдров из атомов цинка, внутри которых располагаются атомы сурьмы, связанные с атомами цинка и не связанные между собой. В работах [4–6] состав β -Zn₄Sb₃ представляют как Zn_{3.6}Sb₃ или Zn_{11.9}Sb₁₀. Материал β -Zn₄Sb₃ имеет дырочный тип проводимости и обладает низкой решеточной теплопро-

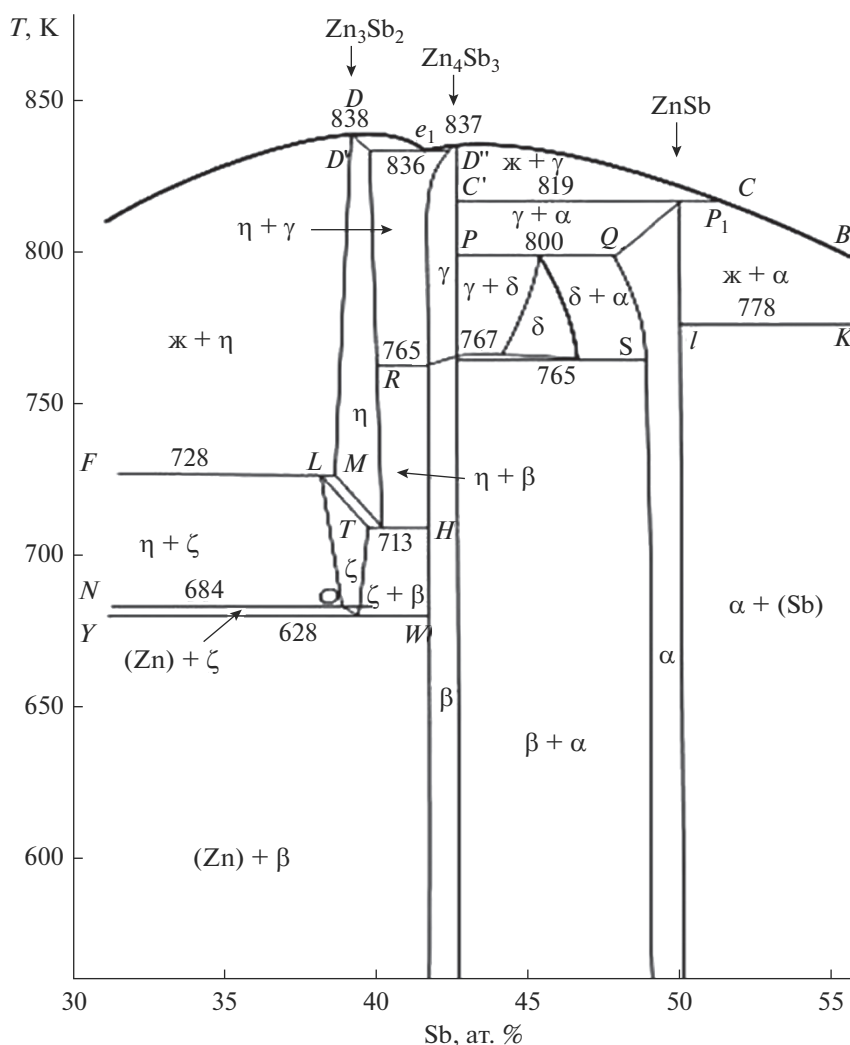


Рис. 1. Диаграмма состояния системы Zn–Sb в интервале составов 30–55 ат. % Sb по данным работы [2].

водностью вследствие структурного разупорядочения. Основной механизм рассеяния фононов происходит за счет их взаимодействия со статистически расположенными атомами цинка, имеющими большие амплитуды тепловых колебаний [6]. Высокие показатели термоэлектрической добротности $ZT = 1.3$ при 650 К горячепрессованных образцов β -Zn₄Sb₃ были получены в работе [7]. Установлено, что антимонид цинка содержит примесь кислородсодержащих фаз, и от их содержания зависит термоэлектрическая добротность материала. Большое количество работ посвящено исследованию влияния легирующих добавок на термоэлектрические свойства антимонида цинка. Так, антимонид цинка, полученный искровым плазменным спеканием (ИПС) и легированный индием, имел $ZT \approx 1.47$ при 720 К и стабильные

термоэлектрические характеристики при термоциклировании от 300 до 723 К [8].

Цель работы – разработка двух способов получения порошков антимонида цинка быстрым охлаждением расплава: спиннингованием и охлаждением расплава в жидкости. При этих способах скорость охлаждения расплава может достигать 10^5 – 10^6 К/с [9]. Тогда при кристаллизации материала возможно получение фазы необходимой модификации (β -Zn₄Sb₃). Большое переохлаждение расплава и интенсивный отвод тепла от фронта кристаллизации подавляют ликвацию, что обуславливает высокую химическую однородность и стабильность термоэлектрических параметров материала. Эти методы были применены нами для получения мелкокристаллических материалов на основе халькогенидов висмута и сурьмы [9] и теллурида свинца [10].

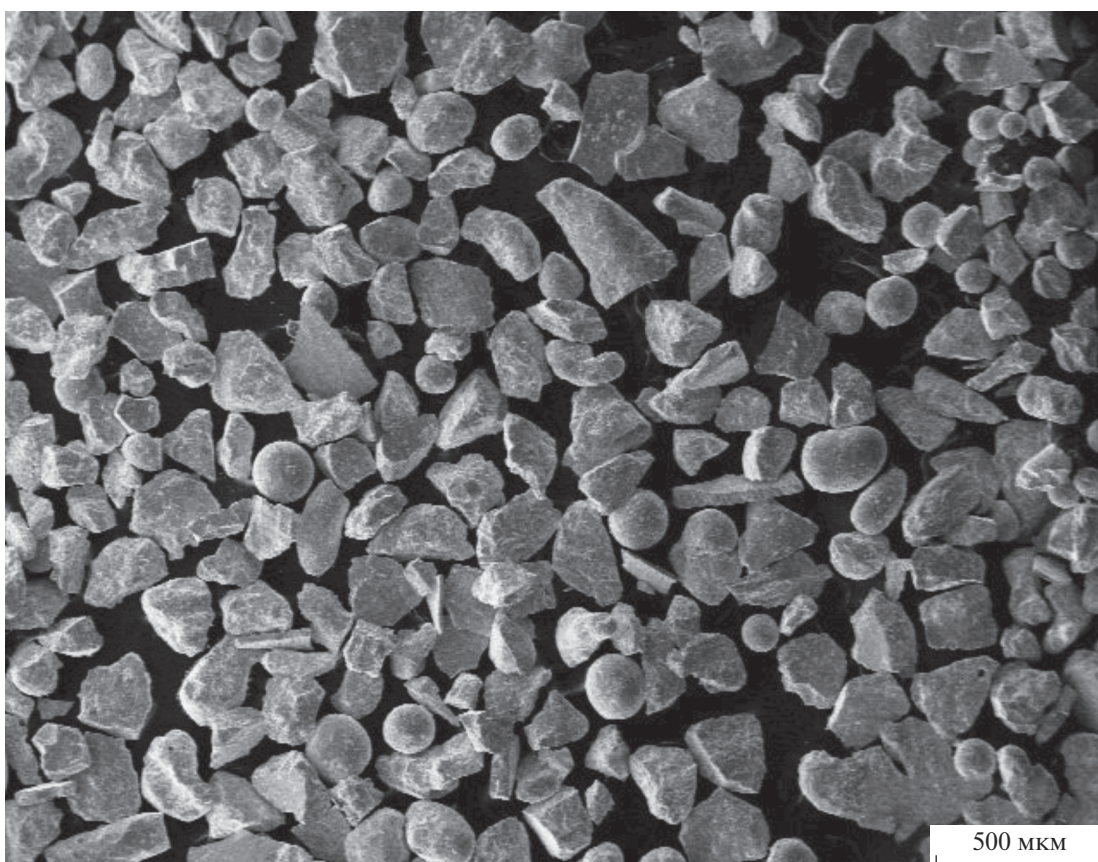


Рис. 2. РЭМ-изображение частиц, полученных спиннингованием расплава.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными компонентами для приготовления сплавов служили: цинк (“ч. д. а.”, содержание цинка 99.9%), сурьма (Су 0, содержание сурьмы 99.6% для спиннингования расплава и 99.996% для кристаллизации расплава в жидкости), а также легирующая примесь – индий марки Ин-00, которую добавляли в количестве 3 мас. %.

Получение слитков для спиннингования проводили в режиме ступенчатого нагрева сплавлением исходных компонентов в кварцевом стакане, вставленном в графитовый тигель, в печах синтеза под давлением инертного газа (аргон). Графитовый тигель закрывали крышкой, откачивали и заполняли инертным газом до 18 атм. На первой ступени температуру поднимали до 1073 К и включали мотор реверсивного вращения тигля. Затем температуру увеличивали до 1173 К и выдерживали в течение 10 мин. На заключительном этапе температуру снижали, при этом давление инертного газа увеличивалось до 50–60 атм. Время синтеза – от 1.5 до 2 ч.

Синтезированный и сбикетированный сплав в виде кусочков размерами не более 20 мм загру-

жали в графитовый тигель с соплом и расплавляли в ВЧ-нагревателе, обеспечивающем высокую скорость нагрева, равномерное перемешивание расплава и его перегрев на 250–300 К выше температуры плавления. В камерах создавали давление инертного газа 1.5–1.7 атм. Расплав, нагретый до ~1300 К, выливали в виде струи диаметром 0.8–1.2 мм на поверхность вращающегося кристаллизатора, выполненного из меди в виде усеченного конуса с никелированной зеркальной поверхностью. Для данного материала скорость вращения кристаллизатора составляла 4500–5000 об./мин. Затвердевший материал под действием центробежных сил отрывается от зеркальной поверхности в виде чешуек и сфер и попадает в накопительный отсек. В процессе, протекающем в течение 1 ч, образуется до 0.5 кг разных частиц: крупных, размерами в сотни микрометров, и мелких до 1 мкм, в основном имеющих форму огранных осколков. Сферические частицы отделяли через сепаратор и подвергали переплавке. РЭМ-изображения некоторых частиц представлены на рис. 2.

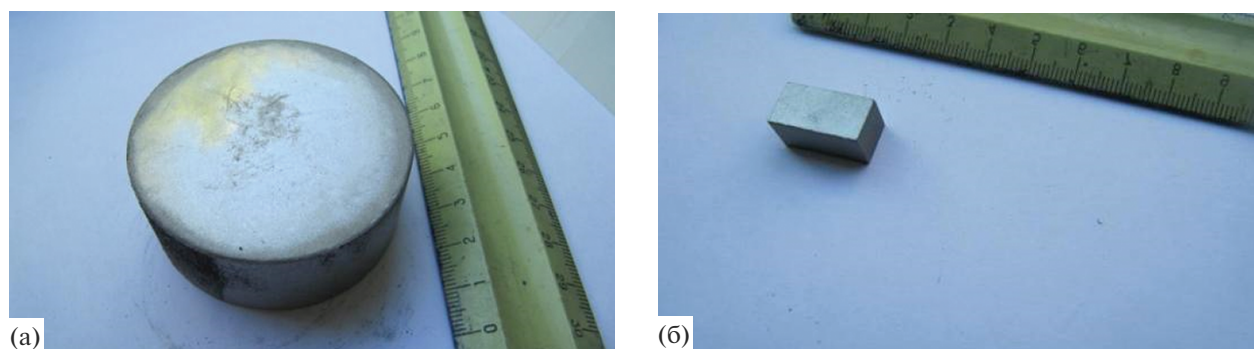


Рис. 3. Слиток (а) и образец (б) антимонида цинка.

Второй способ (закалка расплава в жидкости) был реализован на индукционной литейной установке Indutherm GU500-micro. Исходные компоненты — цинк, индий и сурьму — загружали в графитовый тигель непосредственно перед проведением процесса кристаллизации расплава. Загрузку расплавляли высокочастотным индукционным нагревом в атмосфере азота в течение 2 мин, расплав сливали в бункер с водой, имеющей комнатную температуру.

Полученные порошки засыпали в графитовую пресс-форму диаметром 60 мм и брикетировали при комнатной температуре и удельном давлении 15–20 атм с выдержкой 5–10 с. Горячее прессование брикетов проводили в вакуумированной камере при ступенчатом нагреве и постепенном увеличении давления до 25 МПа при температуре 763–773 К с выдержкой 5 мин.

Образцы размером 10 × 10 × 20 мм вырезали на алмазно-отрезных станках с внутренней режущей кромкой. Внешний вид слитка и образца антимонида цинка показан на рис. 3. Морфологию поверхности образцов изучали на металлографическом оптическом микроскопе Polivar-Met-66 после травления шлифов в растворе $\text{H}_2\text{O} : \text{HNO}_3 = 1 : 1$ и в растворе $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{HNO}_3 = 1 : 1$ в течение 5–10 с. На растровом электронном микроскопе LEO 1420 исследовали фрактограммы сколов образцов, микроструктуру и элементный состав в различных участках зерен. Фазовый состав измельченных образцов определяли на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4.

Коэффициент Зеебека (α), электропроводность (σ), теплопроводность (κ) образцов измеряли при комнатной температуре по стандартным методикам. Электронную составляющую теплопроводности рассчитывали как $\kappa_{\text{эл}} = L\sigma T$, где L — число Лоренца; решеточную как $\kappa_{\text{реш}} = \kappa_{\text{общ}} - \kappa_{\text{эл}}$. Температурную зависимость теплопроводности в интервале 300–500 К для некоторых образцов из-

меряли методом ксеноновой вспышки. Измерены также зависимости $\alpha(T)$ и $\sigma(T)$ в интервале 300–700 К. Оценена термоэлектрическая добротность ZT полученных материалов. Проведено термоциклирование этих образцов с одновременным измерением $\alpha(T)$ и $\sigma(T)$ в указанном выше интервале температур.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследованы элементный и фазовый составы, параметры решетки, морфология поверхности и термоэлектрические свойства образцов $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$, полученных горячим вакуумным прессованием порошка, приготовленного спиннингованием расплава, а также образцов $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$, легированных 3 мас. % In, из порошка, полученного охлаждением расплава в воде.

На рис. 4 приведены результаты исследования состава в разных участках зерен на шлифах образцов. По ним можно судить о характере распределения компонентов по сечению образцов. В горячепрессованных образцах, полученных из порошка, приготовленного спиннингованием расплава (1), и из порошка, полученного охлаждением расплава в воде (2), распределение компонентов по зернам представлено в табл. 1. Разброс значений по содержанию компонентов не превышает 4%. Содержание индия в образце 2 одинаковое в разных областях зерен и составляет 3.1 ± 0.13 мас. %.

Образцы, спрессованные из порошка, полученного охлаждением расплава в воде (1) и спиннингованием расплава (2), имеют структуру, характерную для ромбоэдрической решетки $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ (пр. гр. $R3c$). На дифрактограмме образца 2 обнаружены дополнительные брэгговские пики, указывающие на наличие небольшого количества Zn (рис. 5).

Исследование на оптическом микроскопе полированных поверхностей образцов 1 и 2 после их

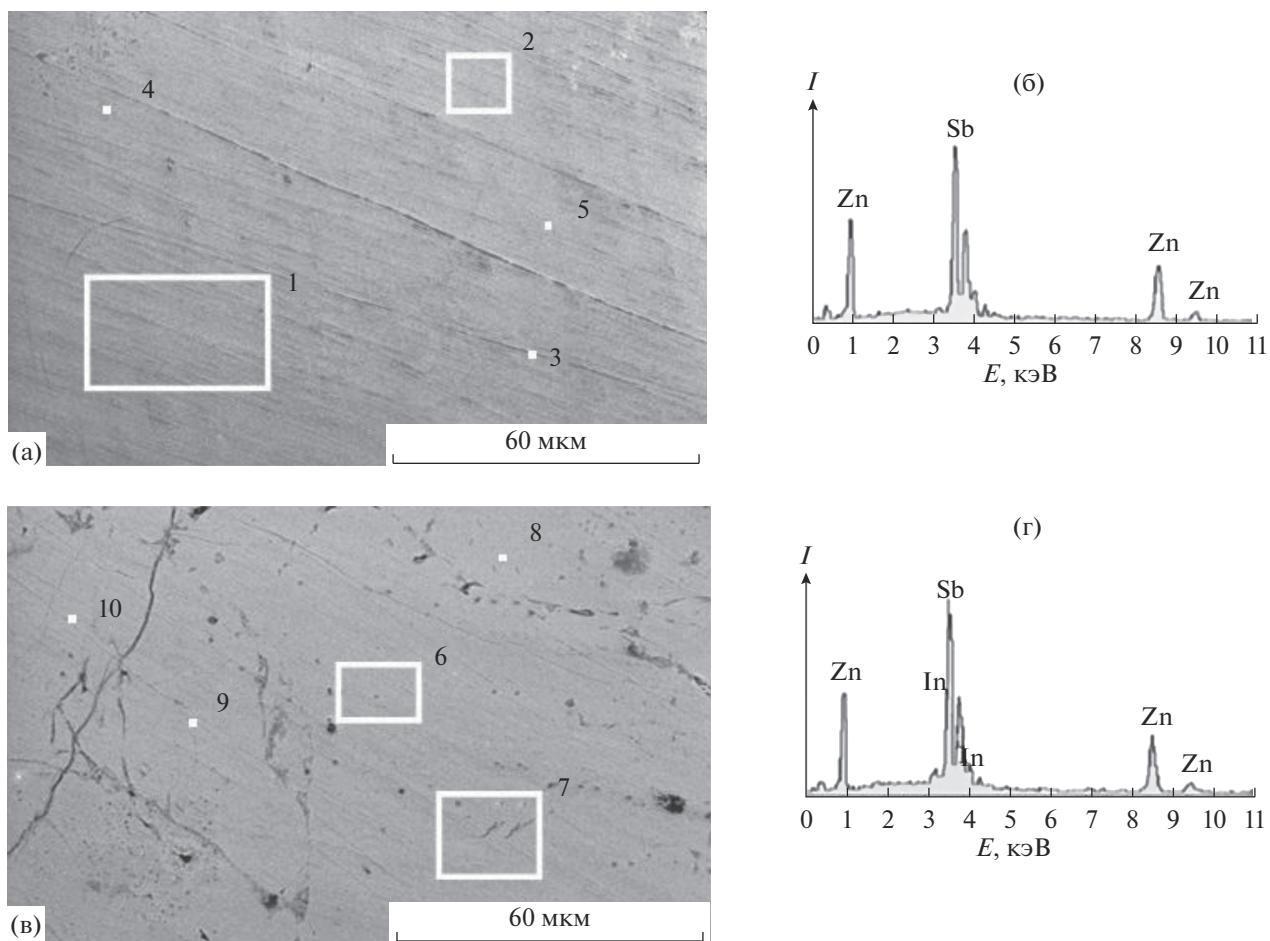


Рис. 4. РЭМ-изображения (а, в) и типичные спектры с поверхностей образцов (б, г), спрессованных из порошков, полученных спиннингованием расплава (а, б) (образец 1) и охлаждением расплава в воде (в, г) (образец 2).

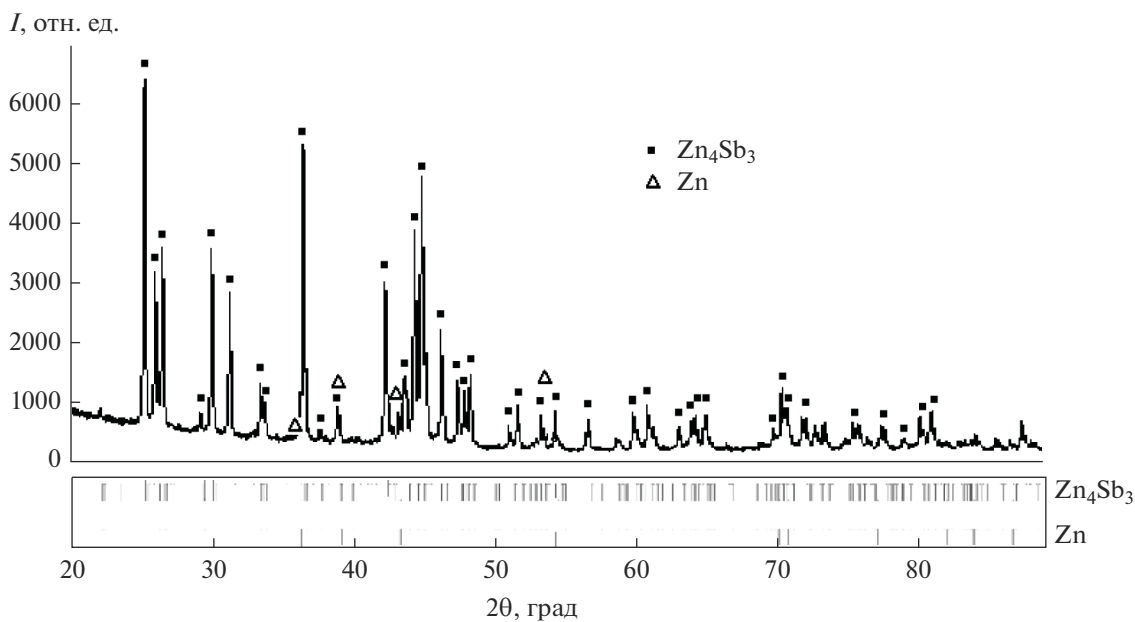


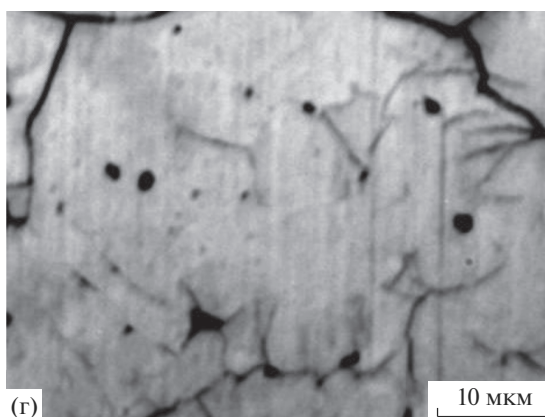
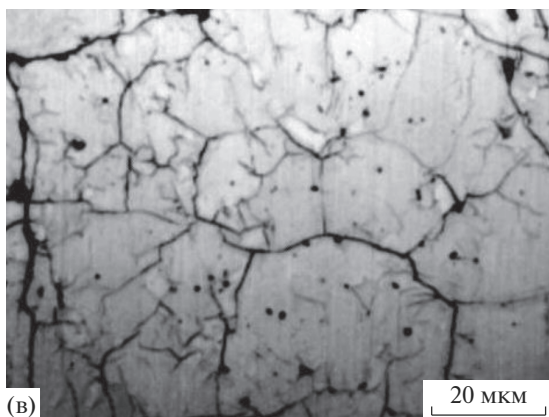
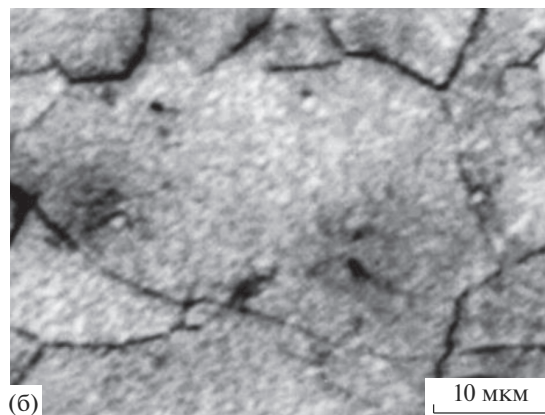
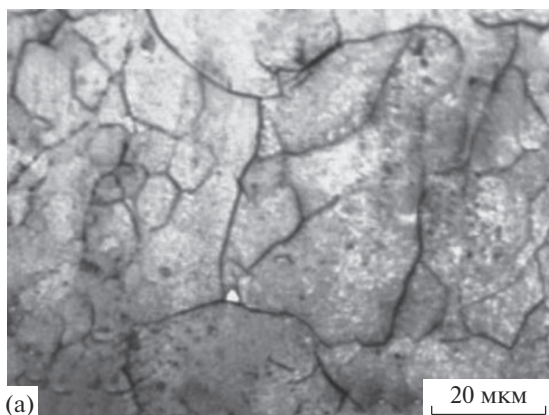
Рис. 5. Дифрактограмма образца 2, полученного горячим прессованием порошка, приготовленного охлаждением расплава в воде, и положения брэгговских пиков.

Таблица 1. Элементный состав образцов по данным микрорентгеноспектрального анализа (см. рис. 4)

Образец	Исследуемые области		Содержание, мас. %		
	№	площадь, мкм	Zn	Sb	In
1	1	34 × 25	38.92	61.08	
	2	15 × 12	37.65	62.35	
	3	1–3	39.59	60.41	
	4	1–3	38.44	61.56	
	5	1–3	36.64	63.36	
	Среднее			38.12 ± 1.5	61.89 ± 1.5
2	6	34 × 25	37.04	59.85	3.12
	7	15 × 12	36.86	59.91	3.23
	8	1–3	36.81	60.18	3.02
	9	1–3	36.88	60.14	2.98
	10	1–3	37.71	59.23	3.06
	Среднее			37.26 ± 0.45	59.71 ± 0.48

Таблица 2. Термоэлектрические свойства образцов антимонида цинка при комнатной температуре

Образец	α , мкВ/К	σ , См/см	$\kappa_{\text{общ}}$, 10^{-3} Вт/(см К)	$\kappa_{\text{реш}}$, 10^{-3} Вт/(см К)	ZT
1	113	776	11.0	6.4	0.28
2	111	443	7.10	4.47	0.25
3 [7]	113	500	9.0	6.5	0.29
4 [9]	107	620	7.90	4.41	0.30

**Рис. 6.** Морфология поверхности образцов, спрессованных из порошков, полученных спиннингованием расплава (а, б) (образец 1), охлаждением расплава в воде (в, г) (образец 2).

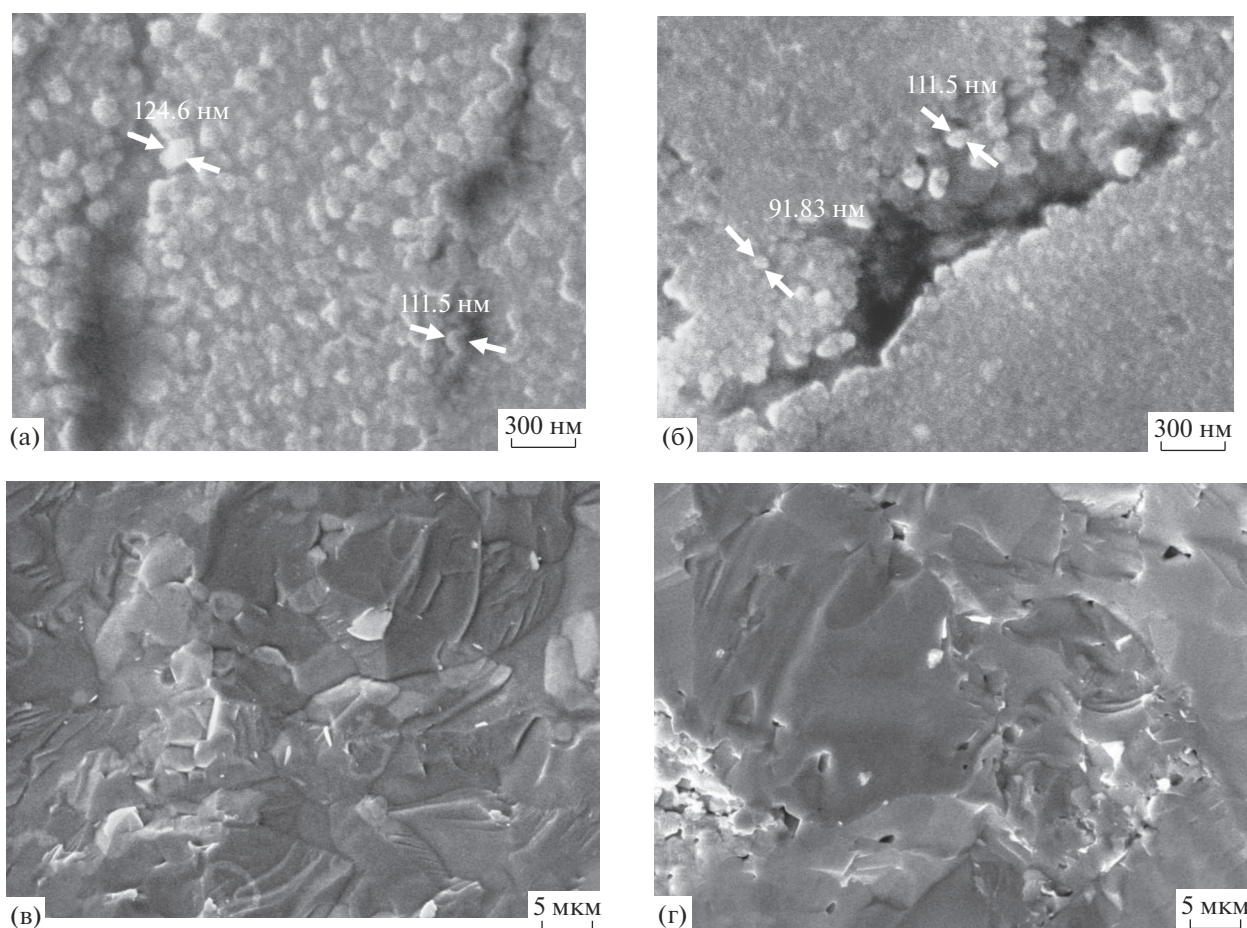


Рис. 7. РЭМ-изображения поверхности (а, б) и сколов (в, г) образцов, спрессованных из порошков, полученных спиннингованием расплава (а, в) (образец 1), охлаждением расплава в воде (б, г) (образец 2).

травления выявило границы зерен размером до нескольких десятков микрометров (рис. 6). РЭМ-изображения зерен представлены на рис. 7а, 7б. Зерна состоят из наноразмерных частиц порядка сотен нанометров. Фрактограммы сколов, полученные на растровом электронном микроскопе, приведены на рис. 7в, 7г. Видны плоскости спайности, характерные для ромбоэдрической структуры.

В табл. 2 приведены коэффициент Зеебека α , электропроводность σ , теплопроводность общая $\kappa_{\text{общ}}$ и решеточная $\kappa_{\text{реш}}$, коэффициент термоэлектрической добротности ZT при комнатной температуре. Исследованные образцы имели $\alpha \sim 110$ мкВ/К. Согласно данным [11], полученным для нелегированного материала $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ ($\text{Zn}_{13}\text{Sb}_{10}$), образцы с таким коэффициентом Зеебека имеют холловскую концентрацию носителей тока $p = 8.3 \times 10^{19}$ см $^{-3}$, подвижность $\mu_p = 29$ см 2 /(В с), эффективную массу плотности состояния $m^* = 0.979 m_0$. По данным [7, 12], оптическая ширина запре-

щенной зоны $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ составляет 1.2 эВ, решеточная составляющая теплопроводности $\kappa_{\text{реш}} = 6.5 \times 10^{-3}$ Вт/(см К). Для образца 1 получена $\kappa_{\text{реш}} \sim 6.4 \times 10^{-3}$ Вт/(см К) (табл. 2), что объясняют структурным разупорядочением, так как $\sim 20\%$ атомов Zn, расположенных в трех различных междуузлиях, создают локальные искажения решетки и очень подвижны [13]. Согласно работе [14], в Zn_4Sb_3 присутствуют включения Zn в виде наноразмерных частиц диаметром около 10 нм в количестве порядка 1% от объема материала, которые рассеивают средние и длинноволновые фононы. В табл. 2 приведены также литературные данные о термоэлектрических свойствах образцов $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$, а именно: нелегированного, полученного горячим прессованием (образец 3 [7]), и легированного индием, полученного ИПС (образец 4 [9]). Легирование индием позволяет почти в полтора раза уменьшить $\kappa_{\text{реш}}$ образцов, хотя термоэлектрическая добротность всех образцов при комнатной температуре $ZT \sim 0.3$.

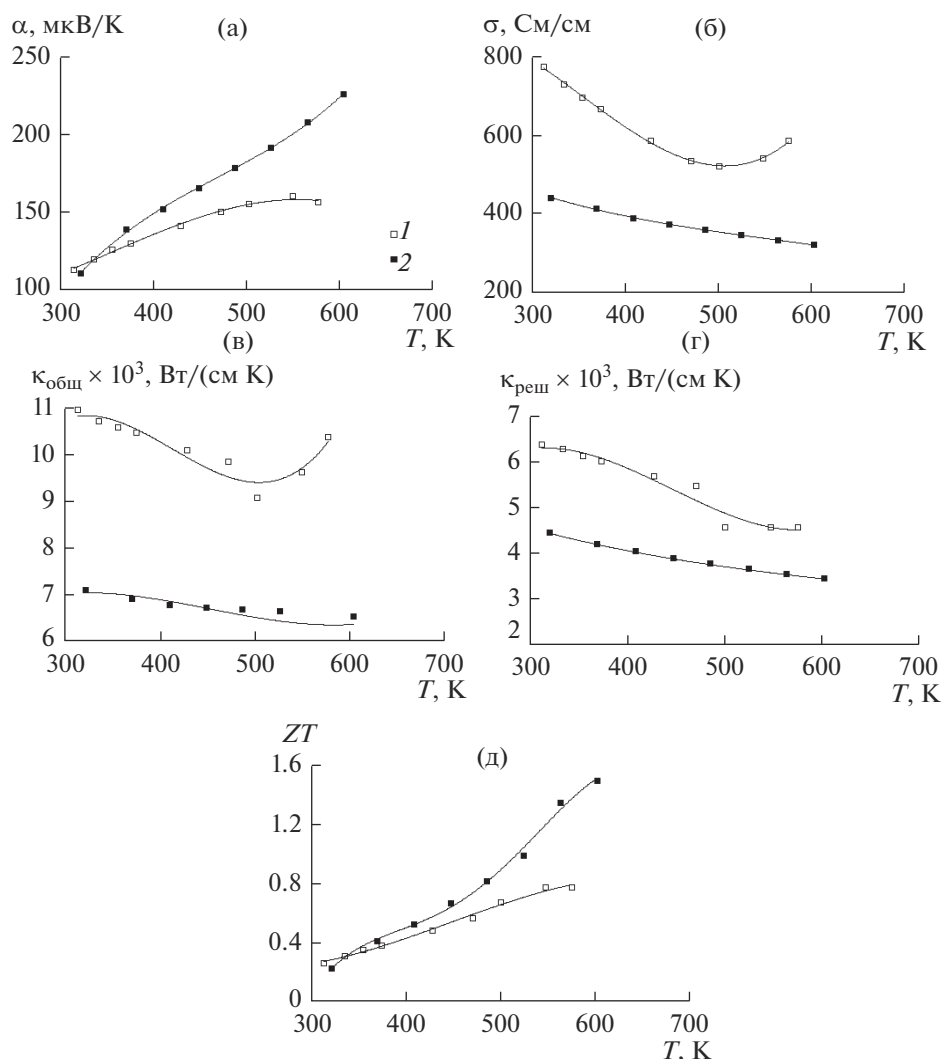


Рис. 8. Температурные зависимости в интервале 300–700 К коэффициента Зеебека (а), электропроводности (б), общей (в) и решеточной (г) теплопроводности, коэффициента термоэлектрической добротности ZT (д) для $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ – образцов 1, 2 (табл. 2).

Температурные зависимости термоэлектрических свойств образцов $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$, нелегированного и легированного In (1 и 2, табл. 2) в интервале 300–700 К представлены на рис. 8. С увеличением температуры коэффициент Зеебека возрастает, электропроводность и теплопроводность уменьшаются. Теплопроводность решетки оценивалась как $\kappa_{\text{реш}} \sim T^{-0.4}$. Для образца $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$, спрессованного из порошка, полученного спиннингованием расплава, термоэлектрическая добротность $ZT = 0.8$ при 600 К. При этой же температуре для образца $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$, легированного индием, где использовали гранулы, полученные охлаждением расплава в жидкости, $ZT = 1.5$.

Чтобы оценить стабильность воспроизведения термоэлектрических свойств полученных мате-

риалов при термоциклической нагрузке, были проведены 4 термоцикла для образца 1 и 14 термоциклов для образца 2. Как видно из рис. 9, для образца 2 в начале термоциклирования наблюдается небольшое увеличение коэффициента Зеебека и уменьшение электропроводности (в пределах 10%). Начиная с третьего цикла для нелегированного образца и с пятого для образца, легированного индием, изменений электрофизических параметров не происходит, что свидетельствует о возможности использования этих материалов в термоэлектрических генераторах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами быстрого охлаждения расплава (спиннингованием и охлаждением расплава в во-

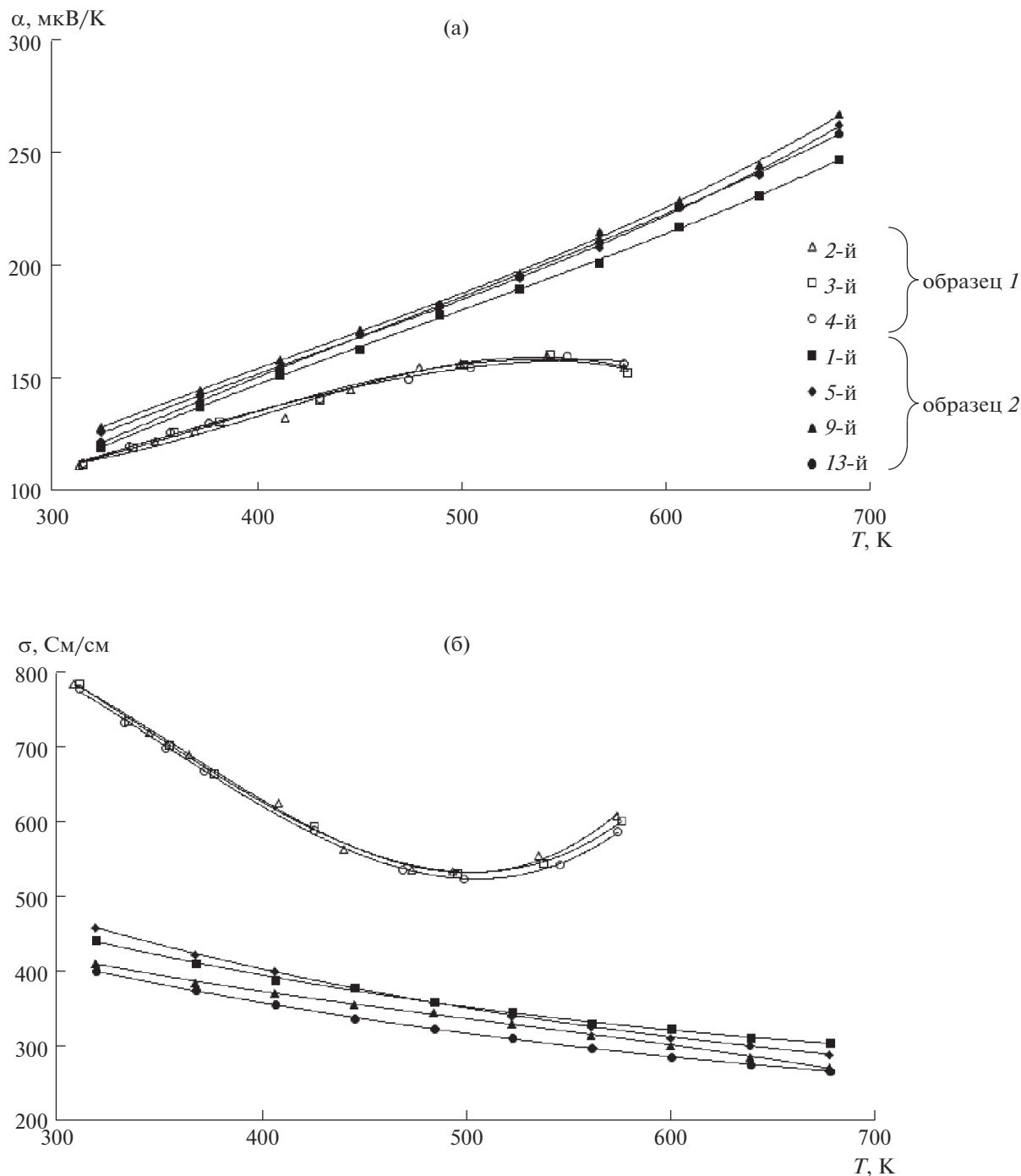


Рис. 9. Температурные зависимости электропроводности (а) и коэффициента Зеебека (б) β - Zn_4Sb_3 в зависимости от количества термоциклов.

ду) определены условия получения образцов β - Zn_4Sb_3 , нелегированного и легированного индием. Разброс значений по содержанию компонентов в разных участках образцов не превышает 4%. Образцы состоят из зерен в несколько десятков микрометров, имеющих субмикронную

структуру. При легировании индием теплопроводность решетки уменьшается в 1.5 раза. Электропроводность и коэффициент Зеебека при термоциклировании в интервале 300–700 К не изменяются после третьего цикла для нелегированного образца и после пятого – для образца,

легированного индием. При 600 К термоэлектрическая добротность нелегированного образца $ZT = 0.8$, легированного – 1.5.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена по Государственному заданию № 075-00328-21-00.

Авторы благодарят академика РАН В.М. Иевлева за рекомендации по оформлению материалов статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Иоффе А.Ф.* Полупроводниковые термоэлементы. М.-Л.: АН СССР, 1960. 189 с.
2. *Vuillard G., Hiron J.-P.* Sur Les Transformations des Phases Intermetalliques du System Antimoine-zinc // C.R. Acad. Sci. 1966. V. 263. № 17. P. 1018–1021.
3. *Lo C.-W.T., Svitlyk V., Chernyshov D., Mozharivskiy Y.* The Updated Zn–Sb Phase Diagram. How to Make Pure $Zn_{13}Sb_{10}$ (“ Zn_4Sb_3 ”) // Dalton Trans. 2018. V. 47. P. 11512–11520. <https://doi.org/10.1039/C8DT02521E>
4. *Cargnoni F., Nishibori E., Rabiller P., Bertini L., Snyder G.J., Christensen M., Gatti C., Iversen B.B.* Interstitial Zn Atoms Do the Trick in Thermoelectric Zinc Antimonide, Zn_4Sb_3 : A Combined Maximum Entropy Method X-ray Electron Density and Ab Initio Electronic Structure Study // Chem. Eur. J. 2004. V. 10. P. 3861–3870. <https://doi.org/10.1002/chem.200400327>
5. *Mozharivskiy Y., Janssen Y., Harringa J.L., Kracher A., Tsokol A.O., Miller G.J.* $Zn_{13}Sb_{10}$: A Structural and Landau Theoretical Analysis of Its Phase Transitions // Chem. Mater. 2006. V. 18. P. 822–831. <https://doi.org/10.1002/chin.200615016>
6. *Snyder G.J., Christensen M., Nishibori E., Caillat T., Iversen B.B.* Disordered Zinc in Zn_4Sb_3 with Phonon-Glass and Electron-Crystal Thermoelectric Properties // Nature Mater. 2004. V. 3. P. 458–463. <https://doi.org/10.1038/nmat.1154>
7. *Caillat T., Fleurial J.-P., Borshchevsky A.* Preparation and Thermoelectric Properties of Semiconducting Zn_4Sb_3 // J. Phys. Chem. Solids. 1997. V. 58. P. 1119–1125. [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(96\)00228-4](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(96)00228-4)
8. *Панченко В.П., Табачкова Н.Ю., Иванов А.А., Сенатулин Б.Р., Андреев Е.А.* Получение и свойства термоэлектрического материала на основе Zn_4Sb_3 // Физика и техника полупроводников. 2017. Т. 51. С. 746–752. <https://doi.org/10.21883/ФТР.2017.06.44549.08>
9. *Иванова Л.Д., Гранаткина Ю.В., Мальчев А.Г., Нухезина 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. Севастопольский гос. ун-т, 2020. С. 70–74.
10. *Иванова Л.Д., Гранаткина Ю.В., Мальчев А.Г., Нухезина И.Ю., Криворучко С.П., Залдастаншвили М.И., Векуа Т.С., Судак Н.М.* Получение и термоэлектрические свойства теллурида свинца с мелкокристаллической структурой // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 8. С. 836–843. <https://doi.org/10.31857/S0002337X20080060>
11. *Timothy C.-W., Kolodiazhnyi T., Song Sh., Tseng Yu-Ch., Mozharivskiy Y.* Experimental Survey of Dopants in $Zn_{13}Sb_{10}$ Thermoelectric Material // Intermetallics. 2020. V. 123. 106831. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2020.106831>
12. *Tapiero M., Tarabichi S., Gies J.G., Noguét C., Zielinger J.P., Joucla M., Loison J.L., Robino M., Herion J.* Preparation and Characterization of Zn_4Sb_3 // Sol. Energy Mater. 1985. V. 12. P. 257–274. [https://doi.org/10.1016/0165-1633\(85\)90051-6](https://doi.org/10.1016/0165-1633(85)90051-6)
13. *Cargnoni F., Nishibori E., Rabiller P., Bertini L., Snyder G.J., Christensen G.J., Gatti C., Iversen B.B.* Interstitial Zn Atoms Do the Trick in Thermoelectric Zinc Antimonide, Zn_4Sb_3 : a Combined Maximum Entropy Method X-ray Electron Density and Ab Initio Electronic Structure Study // Chem. Eur. J. 2004. V. 10. P. 3861–3870. <https://doi.org/10.1002/chem.200400327>
14. *Toberer E.S., Sasaki K.A., Chisholm C.R.I., Haile S.M., Godard W.A., Snyder G.J.* Local Structure of Interstitial Zn in β - Zn_4Sb_3 // Phys. Status Solidi RRL. 2007. V. 1. P. 253–255. <https://doi.org/10.1002/pssr.200701168>