

ПОЛУЧЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ
ХАЛЬКОГЕНИДОВ ВИСМУТА И СУРЬМЫ ЗАКАЛКОЙ РАСПЛАВА В
ЖИДКОСТЬ

Прилепо Ю.П.¹, Никулин Д.С.¹, Иванова Л.Д.²

¹ООО «ТЕРМОИНТЕХ», Зеленоград, ²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им.А.А. Байкова РАН, Москва, Россия

E-mail: nikulind@thermointech.ru

Известно, что наиболее эффективными материалами для термоэлектрических устройств, работающих в интервале 200-500 К, являются материалы на основе твердых растворов халькогенидов висмута и сурьмы *p*- и *n*-типов проводимости. В настоящее время много усилий исследователей направлено на увеличение эффективности этих материалов. Чтобы реализовать возможность значительного увеличения термоэлектрической эффективности (*Z*), предсказанную теорией [1], необходимо получить объемные образцы с размером зерен на уровне единиц нанометров, ориентированных в определенном кристаллографическом направлении. Кроме того, есть сведения о том, что наличие достаточно большого числа аморфных наночастиц в объеме термоэлектрического материала должно также повысить его *Z* в 2-3 раза [2]. Одним из способов получения порошка для последующего компактирования его в объемные образцы является быстрая закалка расплава на охлаждаемый диск (спиннинг расплава), использование которого позволяет получить увеличение *Z* горячепрессованного материала [3]. Добиться получения аморфной структуры при большом градиенте температуры можно и при кристаллизации расплава в жидкость. Подобный способ описан в патентах [4,5]. В работе [4] заранее синтезированные слитки твердого раствора $Sb_2Te_3-Bi_2Te_3$, легированного свинцом (*p*-тип проводимости), или твердого раствора $Bi_2Te_3-Bi_2Se_3$ (*n*-тип проводимости) в атмосфере 90% N_2 +10% H_2 расплавляли и разбрызгивали в жидкий парафин, имеющий температуру 20°C. Таким способом получали сферические частицы диаметром от 0.3 до 2.5 мм. Отожженные, горячепрессованные образцы *p*-типа проводимости имели $Z = 3 \times 10^{-3} K^{-1}$. В патенте [5] аморфные наноразмерные частицы термоэлектрических материалов получали закалкой расплава при скоростях охлаждения $10^5 -$

10^6 К/с, давлении 30 МПа, времени кристаллизации 7-8 с и размерах зерен 70-80 нм.

В данной работе исследована возможность получения высокоэффективных твердых растворов халькогенидов висмута и сурьмы *p*- и *n*-типов проводимости, полученных горячим прессованием порошков, приготовленных быстрой закалкой расплава в жидкость. На растровом электронном микроскопе (РЭМ) LEO 1420 изучены размеры и морфология частиц порошков, а также структура сколов и составы образцов, компактированных из этих порошков холодным и горячим прессованием. На рис.1 представлены РЭМ изображения порошков, полученных закалкой в различные жидкие охладители, начиная с очищенной воды, заканчивая жидким азотом и этиловым спиртом, охлаждаемым жидким азотом до температур порядка -95°C.

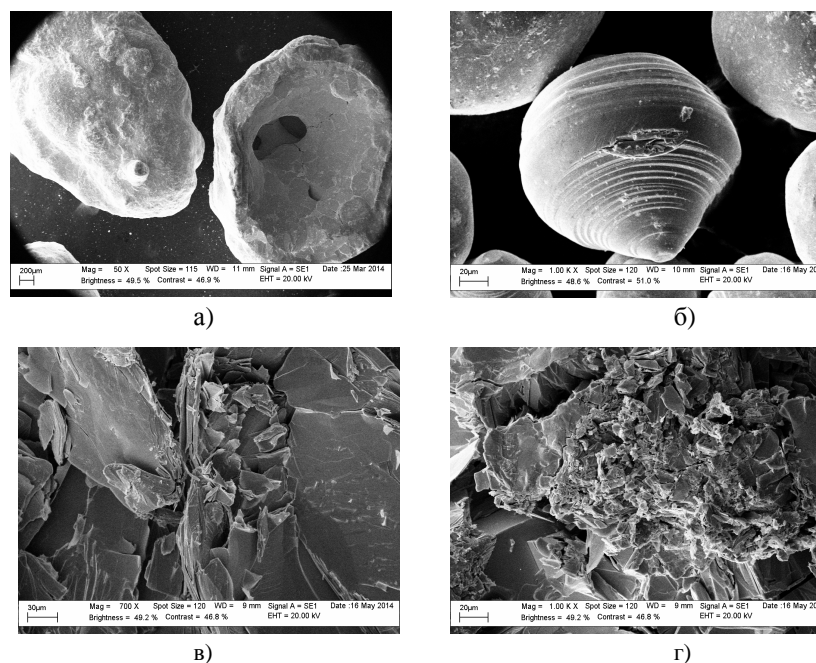


Рис. 1. РЭМ изображения порошков, полученных закалкой в различные жидкие охладители – очищенная вода (а), жидкий азот (б), очищенная вода, охлаждаемая жидким азотом (в), этиловый спирт, охлаждаемый жидким азотом (г).

Видно, что применение различных видов жидких охладителей оказывает существенное влияние на форму получаемых порошков. При

закалке расплава в очищенную воду при нормальном давлении частицы порошков размерами от 1 до 2,5 мкм имеют вид скорлупы или разорвавшихся гранул (рис.1а). Порошки, полученные грануляцией в жидкий азот под избыточным давлением 1,5 бар, помимо малых размеров (~0,1 мм в диаметре) имеют на поверхности уникальные концентрические круги, которые говорят о совершенно другом механизме кристаллизации (рис.1б). Наибольший интерес представляют порошки, полученные с использованием очищенной воды или этилового спирта, охлажденных жидким азотом (рис.1в,г). При наличии внешней кристаллической оболочки гранул, на сколах четко прослеживается аморфный слой, образованный хаотично закристаллизованными пластинами размерами 1-4 мкм.

Проведено сравнение основных свойств твердых растворов на основе халькогенидов висмута и сурьмы *n*- и *p*-типа проводимости, полученных закалкой жидкого состояния в очищенную воду при нормальном давлении (рис.1а), и синтезированных в кварцевой ампуле. Измельчение проводилось в ножевой мельнице с предустановленным ситом с ячейкой 0,5 мм на воздухе. Порошок брикетировался при комнатной температуре с усилием 2 т/см² и выдержкой 2 минуты. Холоднопрессованные образцы спекались при температуре 340°C в течение 66 часов в инертной атмосфере. Горячее прессование образцов проводилось с усилием 5 т/см², температуре 370°C и с выдержкой 5 минут.

Были изучены структуры сколов образцов на разных стадиях их приготовления. Образцы, полученные холодным прессованием, имели зерна округлой формы порядка единиц мкм. На некоторых образцах при двусосном прессовании наблюдали трещины в центральной части образца. После спекания 66 ч при 340°C зерна приобретали пластинчатую форму и появлялись слоистые вытянутые структуры. Размеры зерен от единиц до десятков микрон. После горячего прессования и последующей термообработки при 340°C в течение 66 ч все зерна имели форму пластин, их размеры составляли несколько микрон, и появлялись крупные пластинчатые частицы с хорошо выраженными плоскостями скола, при этом структуры образцов, полученных горячим прессованием порошков, приготовленных закалкой в жидкость (рис.2а,в) и измельчением слитка в ножевой мельнице, почти не отличались (рис.2 в,г).

Результаты микрорентгеноспектрального анализа по содержанию основных компонентов в образцах *p*- и *n*-типов проводимости, полученных горячим прессованием порошка после закалки расплава в жидкость и их сравнение с материалом, полученным стандартным ампульным синтезом,

приведены в таблице 1. Материалы *p*-типа проводимости были легированы свинцом, *n*-типа проводимости – иодидом сурьмы (SbI₃).

Таблица 1.

Данные микрорентгеноспектрального анализа горячепрессованных образцов *p*- (1,2) и *n*- типов проводимости (3,4) из порошков, полученных закалкой расплава в жидкость (1,3) и измельчением слитка после ампульного синтеза (2,4).

№ образца	Состав шихты, вес.%				Спектральный анализ, вес.%			
	Bi	Sb	Te	Se	Bi	Sb	Te	Se
1	16.18	26.83	56.99	-	15.72	26.92	57.36	-
2	16.18	26.83	59.99	-	17.78	24.31	57.92	-
3	54.17	-	39.99	6.14	54.29	-	40.14	5.57
4	54.17	-	39.69	6.14	55.10	-	36.53	8.37
					43.25	-	53.17	3.58

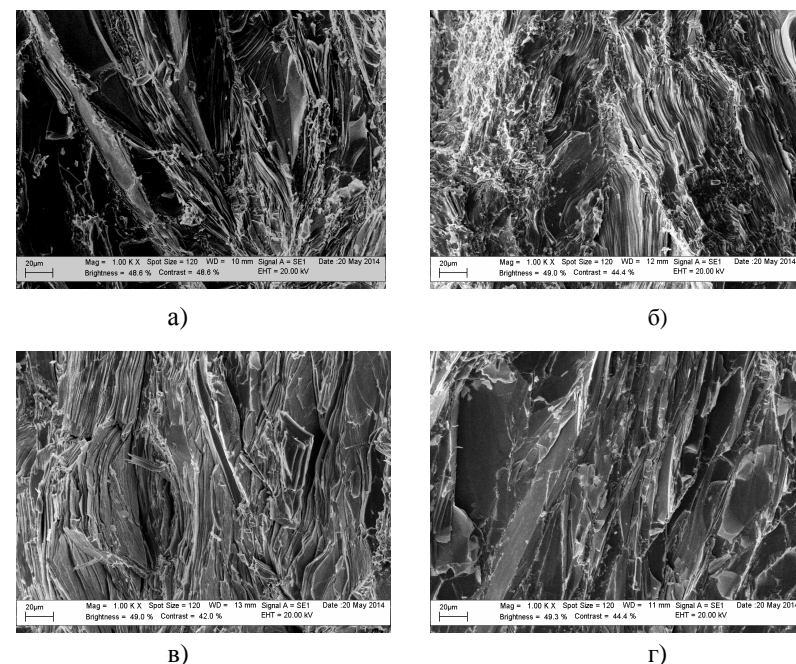


Рис.2. РЭМ изображения сколов горячепрессованных образцов *p*- и *n*-типов проводимости из порошков, полученных закалкой расплава (а – *p*-тип, в – *n*-тип) и измельчением слитка после ампульного синтеза (б – *p*-тип, г – *n*-тип).

По данным рентгеноспектрального анализа состав образцов *p*-типа проводимости близок к составу исходной загрузке, которая

использовалась для получения порошка закалкой жидкого состояния или ампульным синтезом. Разброс значений по содержанию Sb, Bi, Te не превышал 3%. Для горячепрессованного образца *n*-типа проводимости, полученного из измельченного слитка, наблюдалась существенная неоднородность по составу. При этом содержание селена на разных участках поверхности шлифа иногда изменялось в 2-4 раза, в то время как образец, полученный из гранулированного материала, закаленного в жидкость, был достаточно однородным.

Механические свойства (пределы прочности, степень деформации, относительное удлинение) образцов исследовали при 300 и 620 К при деформации на сжатие (скорость деформирования ~ 1 мм/мин). Испытания проводили на установке INSTRON-5800. Полученные результаты приведены в таблице 2.

Таблица 2.

Механические свойства: относительное удлинение (ϵ_v) и пределы прочности (σ_c) при испытаниях на сжатие при 300 К и при 620 К горячепрессованных образцов *p* (1,2)- и *n* (3,4)-типов проводимости, полученных одноосным (1) и двуосным (2) прессованием порошков, полученных закалкой расплава в жидкость и измельчением слитка после ампульного синтеза.

№ образца	Способ получения	Тип прессования	300 К		620 К	
			ϵ_v , %	σ_c , МПа	ϵ_v , %	σ_c , МПа
1	Закалка расплава	одноосное	1	67	2.3	63
		двуосное	1	49	1.9	44
2	Ампульный синтез	одноосное	1	50	4.5	64
		двуосное	0.6	66	4.7	51
3	Закалка расплава	одноосное	1.4	72	3.2	59
		двуосное	1.0	49	2.5	40
4	Ампульный синтез	одноосное	0.5	65	1.7	48
		двуосное	1.5	36	2.1	57

Установлено, что разрушение образцов хрупкое. Пределы прочности при деформации сжатием, σ_c , составляют величину 55 ± 12 МПа. При увеличении температуры σ_c изменяются незначительно, но при 620 К образцы становятся более пластичными, т.к. заметно увеличивается относительное удлинение. Прочностные характеристики горячепрессованных образцов, полученных закалкой жидкого состояния, почти не отличались от образцов, спрессованных из материала, полученного измельчением в ножевой мельнице слитка, приготовленного ампульным синтезом.

Термоэлектрические свойства: коэффициент Зеебека, электропроводность и теплопроводность образцов при 300 К приведены в таблице 3. Измерения проводили на образцах размерами 6x10x15 мм, вырезанных в направлении, перпендикулярном оси сжатия.

Таблица 3.

Коэффициент Зеебека, электропроводность, общая и решеточная теплопроводность и коэффициент термоэлектрической эффективности образцов, полученных одноосным (1) и двуосным (2) при 300К (номера образцов соответствуют номерам таблицы 1)

№№ образца	α , мкВ/К	σ , См/см	$\alpha_{\text{общ}} 10^3$, Вт/см К	$\alpha_{\text{реш}} 10^3$, Вт/см К	$Z \times 10^3 \text{ K}^{-1}$
1-1	137	1680	15.9	7.2	2.0
1-2	145	1640	14.8	6.5	2.3
2-1	153	1830	17.0	7.8	2.4
2-2	154	1780	18.7	9.7	2.3
3-1	-110	1190	15.9	9.4	0.9
3-2	-107	1100	16.4	10.4	0.8
4-1	-156	1200	15.3	9.3	1.9
4-2	-159	1120	13.0	7.5	2.1

Установлено, что термоэлектрическая эффективность при 300 К горячепрессованных образцов твердых растворов халькогенидов висмута и сурьмы *p*- и *n*-типов проводимости из порошков, полученных закалкой расплава и ампульным синтезом зависит от состава шихты и практически не зависит от выбранного способа получения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 13-08-00041 а.

ЛИТЕРАТУРА

- Hicks L.D., Dresselhaus M.S. Phys. Rev. B, 1993, v.47, N19, p. 12727–12731.
- Булат Л.П., Освенский В.Б. и др. ФТТ, 2012, т.54, вып.11, с.20-26.
- Иванова Л.Д., Петрова Л.И., Гранаткина Ю.В. и др. Неорган. материалы. 2013. Т.49. С.110–117.
- V. L. Davis. Sintering spherical granules of thermoelectric alloys. Патент GB 2050437 (London) публ.07.01.1981 (B22F 9/08).
- Xinfeng Tang, Bo Song, Cong Xiong. Amorphous crystallization preparation method for nanocrystal thermoelectric semiconductor material. Патент Китая CN1594624 от 29.06.2004. Оpubл.16.03.2005