

# Термоэлектрические и механические свойства твердого раствора $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ , полученного кристаллизацией расплава в жидкости

© Д.С. Никулин<sup>1</sup>, Л.Д. Иванова<sup>2,¶</sup>, Ю.В. Гранаткина<sup>2</sup>, Л.И. Петрова<sup>2</sup>, И.Ю. Нихезина<sup>2</sup>, А.Г. Мальчев<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ООО „Термоэлектрические инновационные технологии“,  
124460 Зеленоград, Москва, Россия

<sup>2</sup> Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,  
119334 Москва, Россия

¶ E-mail: ivanova@imet.ac.ru

(Получена 27 декабря 2016 г. Принята к печати 12 января 2017 г.)

Исследовано влияние условий получения образцов из гранул, приготавливаемых кристаллизацией расплава твердого раствора  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  в жидкости, на механические и термоэлектрические свойства этих образцов. С помощью растровой электронной и оптической микроскопии исследованы микроструктура и рельеф поверхности сколов образцов. Механические свойства образцов исследованы в условиях деформации сжатием при температурах от 300 до 620 К. Термоэлектрические характеристики (коэффициент Зеебека, электропроводность и теплопроводность) измерены при комнатной температуре и в интервале температур 100–700 К. Получены образцы с наиболее высокой максимальной термоэлектрической добротностью  $(ZT)_{\text{max}} \approx 1.3$  при 370 К.

DOI: 10.21883/FTP.2017.07.44652.38

## 1. Введение

В настоящее время задача исследователей состоит в увеличении эффективности и механической прочности термоэлектрических материалов за счет их мелкодисперсной, нанокристаллической структуры. В данной работе был использован новый метод получения таких материалов с помощью быстрой кристаллизации расплава помещением в охлаждающую жидкость применительно к термоэлектрическим материалам твердого раствора теллуридов висмута и сурьмы  $p$ -типа проводимости, который описан в работе [1].

## 2. Экспериментальные результаты

Исследованы термоэлектрические и механические свойства материалов на основе твердого раствора  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ , полученных горячим прессованием и экструзией гранул, измельченных в ножевой или планетарной мельницах. Гранулы получали методом быстрой кристаллизации расплава в жидкости. Кристаллизацию расплава проводили при температурах 300 и 180 К. Полученные гранулы измельчали в ножевой мельнице в течение нескольких секунд на воздухе. Измельчение в планетарной мельнице проходило  $\sim 40$  мин в атмосфере азота. Компактированные брикеты прессовали при температуре 600–650 К и давлении 5 МПа. Экструдированные прутки сечением  $5 \times 5$  мм получали при температуре 650 К. Образцы отжигали в течение 24 ч при 610 К. Все операции проводили в атмосфере азота.

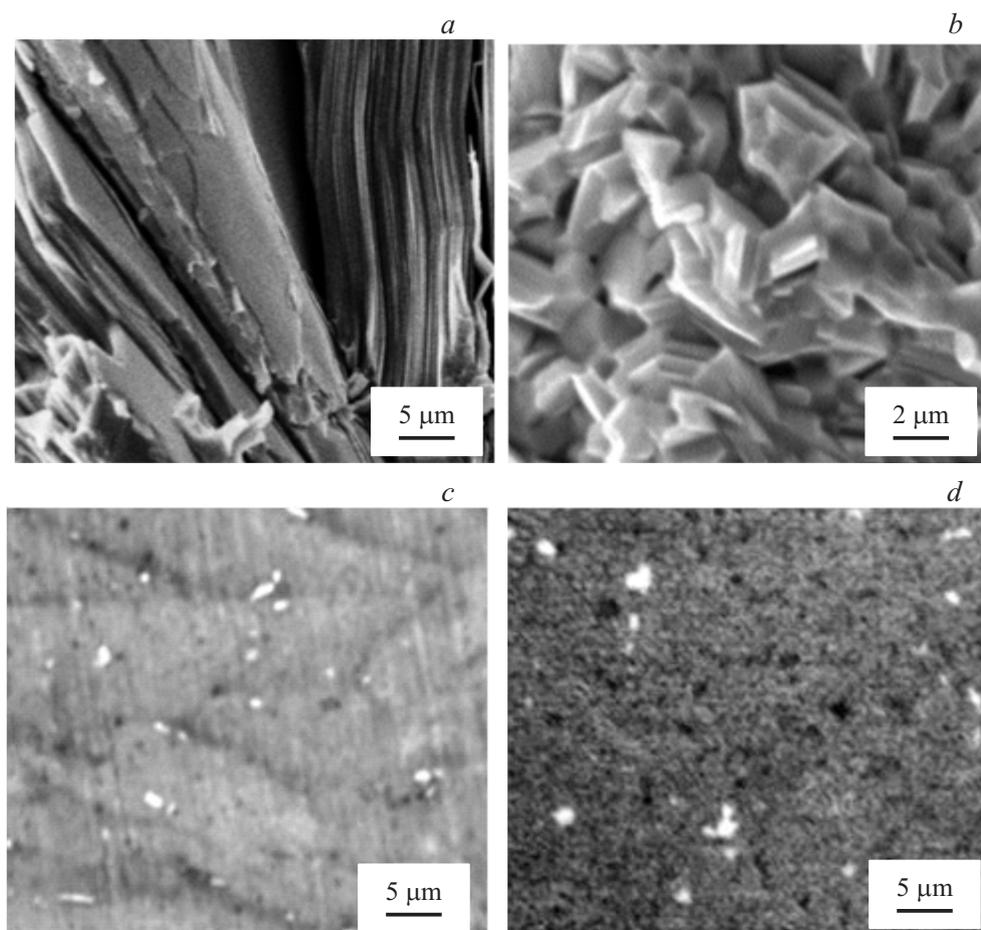
Фрактографические исследования сколов образцов, проведенные в растровом электронном микроскопе (РЭМ), и микроструктурный анализ этих сколов в оптическом микроскопе показали, что горячепрессованные и экструдированные образцы из гранул, измельченных в

ножевой мельнице (НМ) (рис. 1, *a*), состояли из направленных кристаллов с размерами до сотен мкм. Образцы, полученные из гранул, измельченных в планетарной мельнице (ПМ), имели мелкокристаллическую структуру с размером зерен, не превышающим нескольких мкм (рис. 1, *b*). При этом экструдированные материалы имели более однородную структуру по размерам и кристаллографической ориентации зерен. Из полученных в оптическом микроскопе микрофотографий видно, что образцы, кроме фазы на основе твердого раствора (серый фон на фотографии), содержали небольшое количество второй фазы — эвтектики на основе теллура, которая выявляется в виде включений (белых пятен на фотографии), расположенных хаотично (рис. 1, *c* и *d*).

Прочностные характеристики материалов на основе твердого раствора  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  из гранул, полученных быстрой кристаллизацией расплава в охлаждающих жидкостях, измерены на горячепрессованных и экструдированных образцах. Результаты приведены в табл. 1. Грануляцию в жидкости осуществляли при температурах 300 К (образцы Э1, Э4, ГП2, ГП3, ГП5) и 180 К (образец ГП6). Гранулы измельчали в ступке, в планетарной и ножевой мельницах.

Испытания проводили на сжатие при температурах 300, 423, 523 и 623 К на установке фирмы „Instron“. Для всех исследованных образцов было характерно хрупкое разрушение. В табл. 1 представлены усредненные данные по результатам испытаний трех–четырех образцов по каждой позиции.

Наибольшие пределы прочности ( $\sigma_c$ ) при 300 К получены для экструдированных материалов из измельченных в планетарной мельнице гранул (образцы Э1 и Э4). Наименьшие значения  $\sigma_c$  получены при измельчении гранул в ножевой мельнице (образец ГП3). Установлено, что пределы прочности материалов при температурах



**Рис. 1.** РЭМ-изображения сколов образцов, полученных из гранул, измельченных в ножевой (а) и планетарной (b) мельницах, и микрофотографии тех же сколов в оптическом микроскопе (c, d).

> 300 К в основном не изменяются (кроме образца Э1), а деформация при сжатии увеличивается почти в 2 раза, т.е. материал при повышении температуры становится более пластичным.

Термоэлектрические характеристики образцов — коэффициент Зеебека, электропроводность и теплопровод-

ность — измеряли при комнатной температуре и в интервалах температур  $T = 100\text{--}300$  и  $300\text{--}700$  К. Температурные зависимости коэффициента Зеебека  $\alpha(T)$  и удельной электропроводности  $\sigma(T)$  в интервале температур  $T = 100\text{--}300$  К измеряли в криостате, охлаждаемом жидким азотом. Высокотемпературные измерения

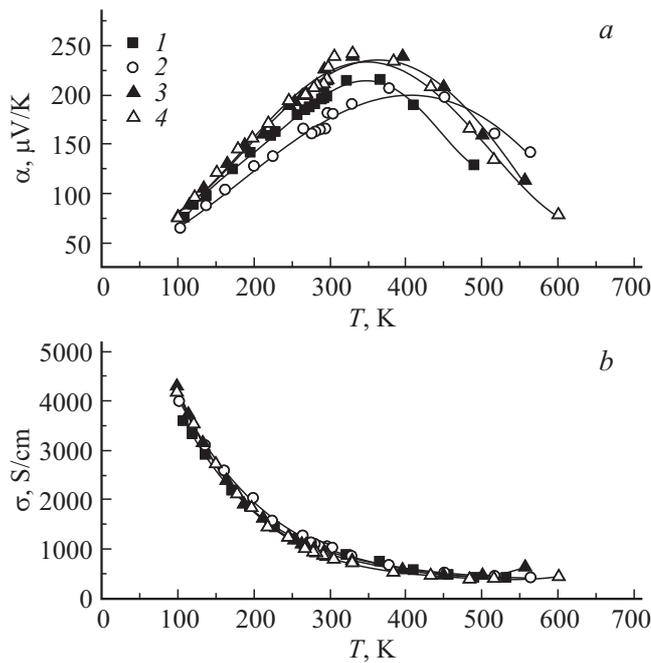
**Таблица 1.** Предел прочности  $\sigma_c$  и деформация при сжатии  $\varepsilon$  твердого раствора  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  в зависимости от способа получения образцов: экструзия (образцы Э1, Э4) и горячее прессование (образцы ГП2, ГП3, ГП5, ГП6)

Номер образца	Способ измельчения	$\sigma_c$ , МПа				$\varepsilon$ , %			
		$T$ , К				$T$ , К			
		300	423	523	623	300	423	523	623
Э1	С	175	133	112	—	1.0	—	1.21	—
ГП2	С	90	—	—	—	0.98	—	—	—
ГП3	НМ	67	—	—	63	1.0	—	—	2.3
Э4	ПМ	166	135	172	—	1	1.2	1.73	—
ГП5	ПМ	110	—	—	—	0.8	—	—	—
ГП6	ПМ	122	—	—	—	0.8	—	—	—

Примечание. С — ступка, НМ — ножевая мельница, ПМ — планетарная мельница.

**Таблица 2.** Термоэлектрические характеристики при 300 К образцов, полученных горячим прессованием и экструзией, в зависимости от температуры охлаждающей жидкости  $T_{cr}$  при кристаллизации расплава твердого раствора

Номер образца	$T_{cr}$ , К	Способ получения	$\alpha$ , мкВ/К	$\sigma$ , См/см	$\kappa \cdot 10^3$ , Вт/см · К	$\kappa_l \cdot 10^3$ , Вт/см · К	$ZT$
1	300	Горячее прессование	203	925	10.1	5.7	1.1
2	180	Горячее прессование	175	998	12.1	7.0	0.8
3	300	Экструзия	221	862	10.8	6.5	1.2
4	180	Экструзия	223	785	12.6	8.5	0.9



**Рис. 2.** Температурные зависимости коэффициент Зеебека (a) и электропроводности (b) образцов твердого раствора  $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ , полученного кристаллизацией расплава в жидкости. Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 2.

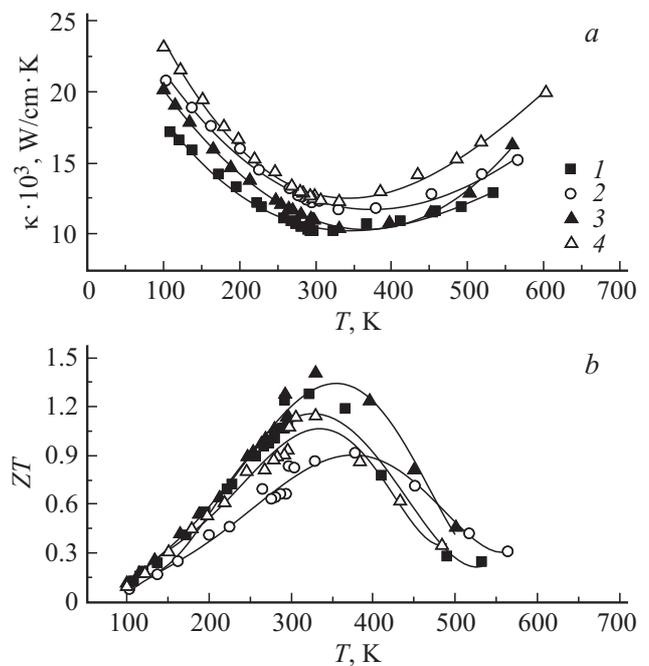
проводили в атмосфере аргона при давлении  $0.7 \cdot 10^5$  Па. Решеточную составляющую теплопроводности  $\kappa_l$  определяли по формуле:  $\kappa_l = \kappa - \kappa_e$ , где  $\kappa$  — общая теплопроводность,  $\kappa_e = L\sigma T$  ( $L$  — число Лоренца,  $T$  — температура образца). Температурные зависимости  $\kappa_l$  исследованных образцов рассчитывали в интервале температур 100–300 К как  $\kappa_l \propto T^{-0.5}$ , а в области собственной проводимости после перегиба кривых  $\alpha(T)$  и  $\sigma(T)$  как  $\kappa_l \propto T^{0.9}$ , основываясь на данных работ [2–4] для образцов, полученных экструзией и методами направленной кристаллизации. Для расчетов  $\kappa_l(T)$  использовали значения  $\kappa_l$ , вычисленные из общей теплопроводности, измеренной при комнатной температуре.

Значения термоэлектрических характеристик (коэффициента Зеебека  $\alpha$ , удельной электропроводности  $\sigma$ , удельной теплопроводности  $\kappa$ , решеточной составляющей теплопроводности  $\kappa_l$  и коэффициента термоэлек-

трической добротности  $ZT$ ) при температуре 300 К представлены в табл. 2.

Более высокие значения  $ZT$  и, в свою очередь, наименьшие значения  $\kappa_l$  получены при кристаллизации расплава твердого раствора  $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$  в воде комнатной температуры.

Температурные зависимости термоэлектрических характеристик образцов в интервале температур 100–700 К представлены на рис. 2 и 3. Температурные зависимости коэффициента Зеебека  $\alpha(T)$  имеют вид кривых с максимумом, положение которого определяется концентрацией носителей заряда в образце. Перегиб кривых  $\alpha(T)$  наступает при температурах 350–400 К (рис. 2, a). Электропроводность всех исследованных образцов в этом температурном интервале уменьшается с ростом температуры (рис. 2, b). Характер данных зависимостей является типичным для вырожденных по-



**Рис. 3.** Температурные зависимости общей теплопроводности  $\kappa$  (a) и коэффициента термоэлектрической добротности  $ZT$  (b) образцов твердого раствора  $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ , полученного кристаллизацией расплава в жидкости. Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 2.

**Таблица 3.** Максимальный коэффициент Зеебека  $\alpha_{\max}$  при температуре  $T$ ,  $(ZT)_{\max}$  и тангенсы углов наклонов зависимостей  $\lg \sigma = f(\lg T)$  и  $\alpha = A \ln T$ . Номера образцов соответствуют номерам в табл. 2

Номер образца	$T$ , К	$\alpha_{\max}$ , мкВ/К	$(ZT)_{\max}$	$r$	$A$ , мкВ/К
1	345	215	1.23	-1.5	133
2	405	200	0.9	-1.6	108
3	370	235	1.34	-1.6	142
4	350	235	1.07	-1.8	140

лупроводников. Зависимости общей теплопроводности от температуры приведены на рис. 3, *a*. При температурах, близких к началу собственной проводимости, теплопроводность начинает возрастать.

Была проведена оценка показателей степени ( $r$ ) зависимостей  $\sigma \propto T^r$  по тангенсу угла наклона  $\lg \sigma = f(\lg T)$  в области температур от температуры Дебая (155 К) до температуры на 50 К ниже температуры  $\alpha_{\max}$  (максимального значения  $\alpha$ ). В том же температурном интервале оценен тангенс угла наклона ( $A$ ) зависимостей  $\alpha = A \ln T$ . Теоретические оценки этих параметров  $r = -1.5$ ,  $A = 129$  мкВ/К получены для параболической зонной структуры, акустического механизма рассеяния, когда эффективная масса носителей заряда не зависит от температуры [5]. Для исследованных материалов  $r = -(1.5-1.8)$ ,  $A = 110-140$  мкВ/К, т.е. близки к теоретическим значениям (табл. 3). На рис. 3, *b* приведены расчетные значения  $ZT$  для интервала температур 100–700 К. Видно, что температурная зависимость  $ZT$  представляет собой кривую с максимумом, положение и величина которого определяются концентрацией носителей заряда в образцах (величиной  $\alpha$ ) и величиной решеточной теплопроводности. В табл. 3 приведены значения  $(ZT)_{\max}$  для всех исследованных образцов. Максимальное значение термоэлектрической добротности  $(ZT)_{\max}$  достигает  $\sim 1.3$  при 370 К для материалов твердого раствора  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ , экструдированных из измельченных в планетарной мельнице гранул, полученных кристаллизацией расплава в воде комнатной температуры.

### 3. Заключение

Исследованы свойства материалов на основе твердого раствора  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ , полученных горячим прессованием и экструзией гранул, приготовленных кристаллизацией расплава в жидкости, измельченных в ножевой или планетарной мельницах. Фрактографический и микроструктурный анализы образцов показали, что экструдированные материалы имеют более однородную мелкокристаллическую структуру по размерам и кристаллографической ориентации зерен, размеры которых не превышали нескольких мкм. Наибольшие пределы

прочности  $\sigma_c = 140-170$  МПа при деформации сжатием при температурах 300, 423 и 523 К получены для экструдированных материалов. Максимальное значение термоэлектрической добротности  $(ZT)_{\max} \approx 1.3$  при 370 К имеют материалы, экструдированные из измельченных в планетарной мельнице гранул, полученных кристаллизацией расплава при 300 К.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 16-08-00033 а.

### Список литературы

- [1] Л.Д. Иванова, Л.И. Петрова, Ю.В. Гранаткина, Д.С. Никуллин, О.А. Райкина. Неорг. матер., **52** (3), 289 (2016).
- [2] Л.Д. Иванова, Ю.В. Гранаткина. Неорг. матер., **36** (7), 810 (2000).
- [3] Л.Д. Иванова, Л.И. Петрова, Ю.В. Гранаткина, В.С. Земсков, О.В. Соколов, С.Я. Скипидаров, Н.И. Дуванков. Неорг. матер., **44** (7), 789 (2008).
- [4] Л.Н. Лукьянова, В.А. Кутасов, П.П. Константинов, В.В. Попов. ФТТ, **52** (8), 1492 (2010).
- [5] Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов. *Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$*  (М., Наука, 1972) с. 320.

Редактор Л.В. Шаронова

### Thermoelectric and mechanical properties of $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ solid solution prepared through melt solidification in liquid

D.S. Nikulin<sup>1</sup>, L.D. Ivanova<sup>2</sup>, Yu.V. Granatkina<sup>2</sup>, L.I. Petrova<sup>2</sup>, I.Yu. Nikhezina<sup>2</sup>, A.G. Mal'chev<sup>2</sup>

LLC „Termointech“,  
124460 Zelenograd, Moscow, Russia  
Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science,  
Russian Academy of Sciences,  
119334 Moscow, Russia

**Abstract** The dependence of mechanical and thermoelectric properties of the samples, prepared by melt solidification in liquid, on preparation conditions was investigated. The microstructure and the morphology of fracture surfaces of the samples were studied using optical and scanning electron microscopy. The mechanical properties of the samples were investigated by compression tests at temperatures from 300 to 620 K. The thermoelectric properties (Seebeck coefficient, electrical conductivity and thermal conductivity) were measured at room temperature and in the range 100–700 K. Samples with the thermoelectric figure of merit  $(ZT)_{\max}$  of about 1.3 at 370 K were obtained.