

Получение и свойства термоэлектрического материала на основе Zn_4Sb_3

© В.П. Панченко^{1,2}, Н.Ю. Табачкова², А.А. Иванов¹, Б.Р. Сенатулин², Е.А. Андреев²

¹ АО „Гиредмет“,
119017 Москва, Россия

² Национальный исследовательский технологический университет „МИСиС“,
119079 Москва, Россия

E-mail: vppanchenko@mail.ru

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

Проведено исследование влияния условий синтеза на структуру и термоэлектрические свойства материалов на основе антимонида цинка. Рассмотрены вопросы, касающиеся влияния избыточного Zn, режимов искрового плазменного спекания и легирования In на фазовый состав и термостабильность свойств полученного материала. Материал получали методом прямого сплавления компонентов с последующим искровым плазменным спеканием. Показано, что при определенных режимах искрового плазменного спекания введение избыточного количества Zn и легирование In позволяют получить материал β - Zn_4Sb_3 со значением термоэлектрической эффективности $ZT \approx 1.47$ при температуре 720 К, который показал стабильность свойств в рамках проведенных испытаний.

DOI: 10.21883/FTP.2017.07.44653.39

1. Введение

Соединение $ZnSb$ давно известно и широко применялось в СССР в 50-е годы прошлого века в качестве материала для положительных ветвей термоэлементов термоэлектрических генераторов типа ТГК-1, ТГК-3 и ТГК-2-2-ТЭГ [1], но с разработкой более эффективной системы твердых растворов $Bi_2Te_3-Sb_2Te_3$ использовать $ZnSb$ перестали. Новый интерес к материалам на основе антимонида цинка появился после того, как в 1997 г. Лаборатория реактивного движения (НАСА) опубликовала работу, в которой в связи с поиском новых высокоэффективных термоэлектрических материалов была изучена система $Zn-Sb$ [2]. В данной системе были подробно исследованы и описаны свойства фазы β - Zn_4Sb_3 , а также сообщалось о фазах $ZnSb$ и Zn_3Sb_2 .

Фаза β - Zn_4Sb_3 , существует в области температур 263–765 К и характеризуется значительной долей разупорядоченности — около 20% атомов Zn расположены в трех различных междоузлиях. Эти междоузельные атомы создают значительные локальные искажения решетки и очень подвижны (скорость диффузии Zn почти такая же, как в суперионных проводниках) [3]. Следствием структурного разупорядочения является низкая решеточная теплопроводность β - Zn_4Sb_3 и соответственно возможность получения высоких значений термоэлектрической добротности. Однако одной из главных проблем является нестабильность этого материала при нагреве до 765 К даже в инертной атмосфере [4].

Целью работы являлось исследование влияния условий синтеза на структуру, термоэлектрические свойства и стабильность полученных характеристик в материалах на основе антимонида цинка.

2. Методика эксперимента

Соединения на основе Zn_4Sb_3 синтезировали методом прямого сплавления компонентов при температуре 1023 К в течение 2 ч с последующей закалкой в ледяной воде. Синтезированный материал измельчали до размера частиц < 40 мкм. Объемные образцы получали методом искрового плазменного спекания (ИПС) при следующих режимах: температура 673 К, давление 40 или 100 МПа, время выдержки при температуре спекания 5 или 10 мин.

Температурные зависимости электропроводности, термоэдс, температуропроводности и теплоемкости измеряли в циклах „нагрев–последующее охлаждение“ в интервале температур 300–723–400 К. Электропроводность и термоэдс измеряли на установке ZEM 3 (Ulvac, Япония). Теплопроводность рассчитывали по формуле $\alpha = D_t C_p d$, где D_t — температуропроводность, C_p — удельная теплоемкость, d — плотность. Температуропроводность и удельную теплоемкость измеряли методами лазерной вспышки на установках LFA 457 (Netzsch, Германия) и дифференциальной сканирующей калориметрии DSC-404C (Netzsch, Германия) соответственно. Плотность образцов измеряли методом Архимеда. Фазовый анализ проводили методом рентгеновской дифрактометрии на установке Bruker D8 (Германия).

3. Экспериментальные результаты

При синтезе соединения Zn_4Sb_3 методом прямого сплавления компонентов, взятых в стехиометрическом мольном соотношении, $[Zn]/[Sb] = 4/3$, получили материал, содержащий две фазы — β - Zn_4Sb_3 и $ZnSb$. Проведение синтеза с добавлением избыточного цинка

в количестве 2.5% (здесь и далее указывается массовая концентрация Zn) не изменило фазовый состав материала, но повлияло на формирование структуры при последующем искровом плазменном спекании. При компактировании образцов методом ИПС при температуре 673 К в течение 10 мин, при давлении 40 МПа из порошков синтезированного материала без избытка Zn получили однофазный материал ZnSb. Компактирование материала из порошков синтезированного материала с избытком Zn при таких же условиях спекания позволило получить материал, в основном содержащий фазу Zn_4Sb_3 . Изменение фазового состава наблюдали только в тонких слоях на поверхности образца. С одной стороны образца кроме фазы Zn_4Sb_3 наблюдали присутствие Zn. С другой стороны образца слой ~ 50 мкм содержал только фазу ZnSb. Так как спекание методом ИПС осуществляется пропусканием импульсного электрического тока через компактируемый материал, мы полагаем, что с пропуском электрического тока происходила электромиграция ионов цинка к катоду. Это привело к образованию слоя, содержащего избыточный цинк на поверхности образца со стороны катода, и к образованию обедненного цинком слоя, а именно ZnSb, на поверхности образца со стороны анода. Для уменьшения разложения в ходе компактирования методом ИПС мы увеличили прикладываемое давление к спекаемому материалу с 40 до 100 МПа. В результате пиковое значение пропускаемого электрического тока упало с 630 до 420 А, а среднее значение тока уменьшилось с 600 до 370 А. Время выдержки при температуре спекания уменьшили с 10 до 5 мин. Это позволило получить однофазный материал Zn_4Sb_3 во всем объеме образца.

Дальнейшие исследования структуры и свойств проводили только на полученном материале Zn_4Sb_3 , так как этот материал обладает большей величиной термоэлектрической эффективности, чем ZnSb, и представляет интерес как реальный материал для термоэлектрических генераторов, работающих в диапазоне температур $T = 500\text{--}765$ К.

Измерения электропроводности (σ) и термоэдс (α) образцов β - Zn_4Sb_3 проводились в процессе циклирования температуры от комнатной до 723 К. Уже в ходе первого цикла наблюдалось резкое падение электропроводности и рост термоэдс. Выдержка образцов при комнатной температуре и повторные измерения показали, что значения электропроводности и термоэдс не вернулись к своим исходным значениям (рис. 1).

Фазовый анализ образцов, прошедших циклические исследования термоэлектрических свойств, показал, что при нагреве происходит распад β - $Zn_4Sb_3 \rightarrow 3ZnSb + Zn$. Такая деградация структуры характерна для фазы β - Zn_4Sb_3 и связана с переходом атомов цинка из межузельных позиций (характерных для фазы β - Zn_4Sb_3) в позиции решетки: $Zn_I \rightarrow Zn_L$ [5,6].

С целью уменьшения количества атомов цинка, занимающих межузельные позиции в β - Zn_4Sb_3 , провели

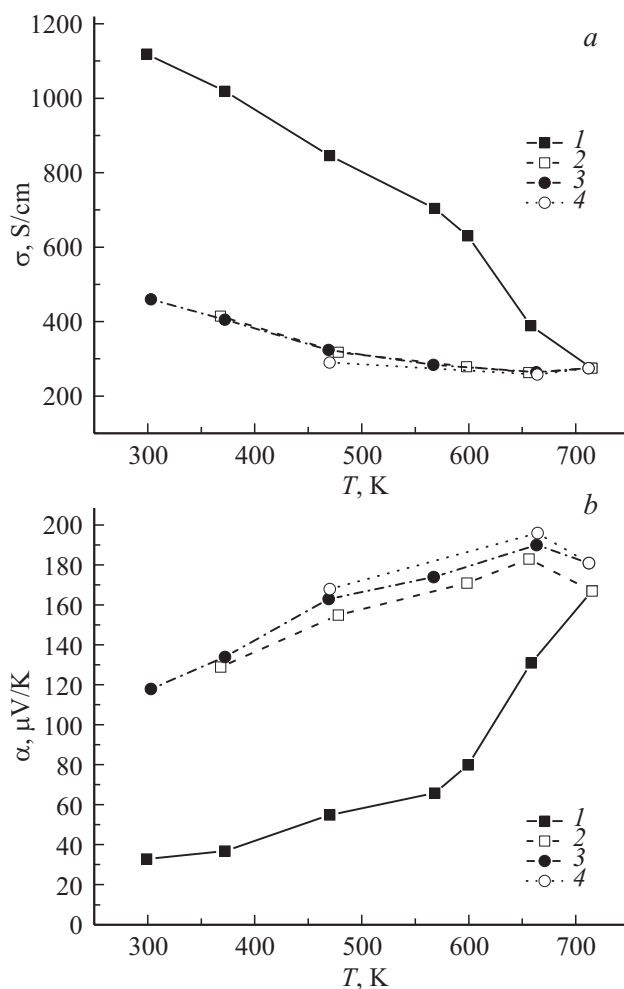


Рис. 1. Изменение электропроводности (а) и термоэдс (б) в процессе циклирования температуры в образцах $Zn_4Sb_3 + 2.5\%$ Zn: 1 — нагрев в 1-м цикле, 2 — охлаждение в 1-м цикле, 3 — нагрев во 2-м цикле, 4 — охлаждение во 2-м цикле.

синтез материала с легирующей добавкой индия. Введение небольших концентраций металла приводит к перераспределению атомов цинка, атомы легирующего металла занимают позиции Zn_I и увеличивают количество атомов цинка в позициях Zn_L [7]. Методом прямого сплавления компонентов были синтезированы образцы составов $Zn_{3.82}In_{0.18}Sb_3$ и $Zn_{3.82}In_{0.18}Sb_3 + 2.5\%$ Zn. Компактирование материала проводили при температуре 673 К, давлении 100 МПа в течение 5 мин. Для исследования термостабильности полученного материала были проведены измерения термоэлектрических характеристик в процессе циклирования температуры, также были проведены исследования фазового анализа образцов до и после 7 циклов термоциклирования. Фазовый состав образцов, легированных In, с избытком и без избытка Zn после ИПС был одинаковым, образцы содержали только фазу β - Zn_4Sb_3 . После термоциклирования в образцах $Zn_{3.82}In_{0.18}Sb_3$, полученных без избытка Zn,

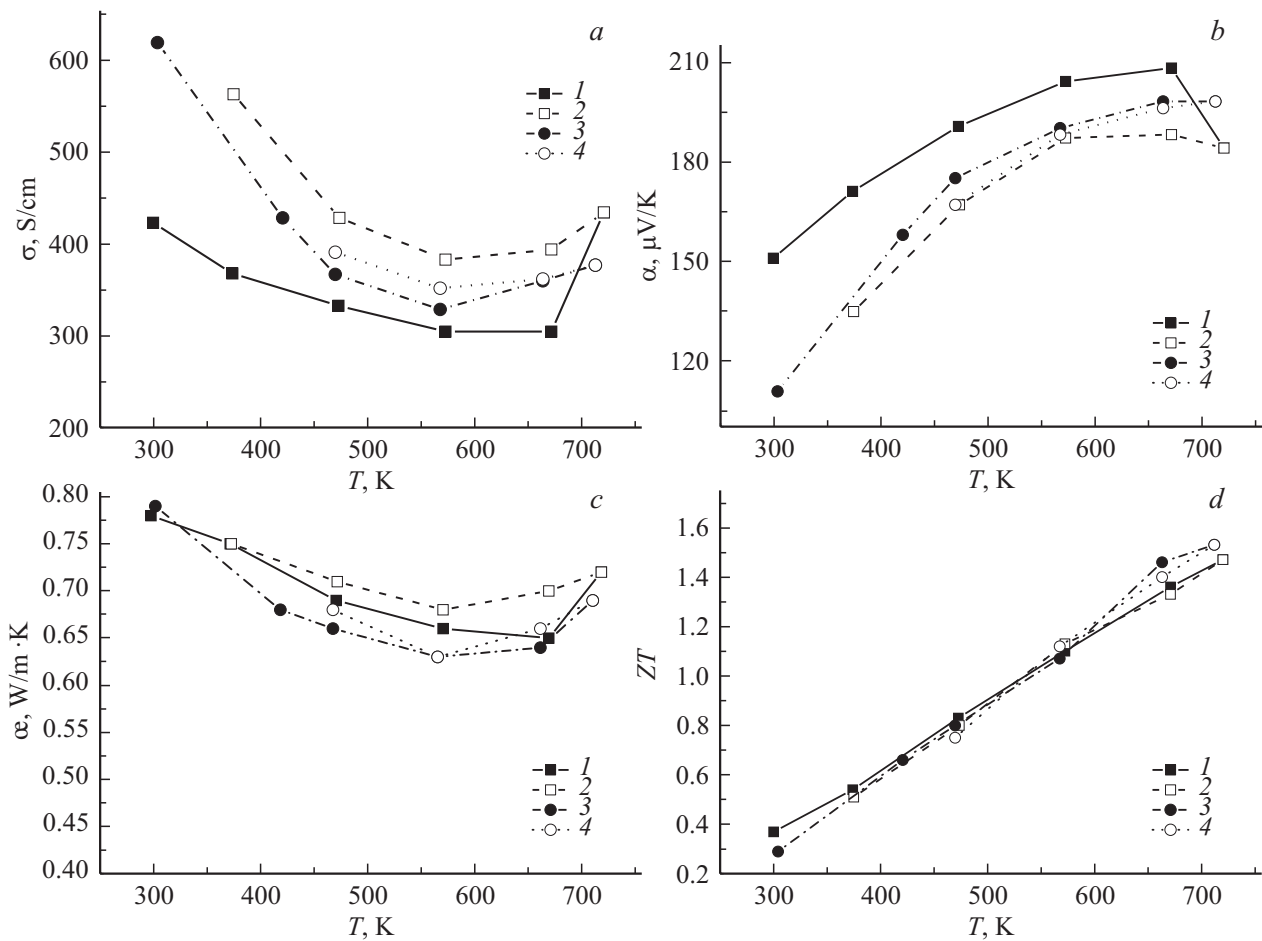


Рис. 2. Зависимости электропроводности (а), термоэдс (b), теплопроводности (с) и термоэлектрической эффективности (d) образцов $Zn_{3.82}In_{0.18}Sb_3 + 2.5\% Zn$ при термоциклировании: 1 — нагрев в 1-м цикле, 2 — охлаждение в 1-м цикле, 3 — нагрев в 7-м цикле, 4 — охлаждение в 7-м цикле.

произошел частичный распад $\beta-Zn_4Sb_3$. Материал после термоциклирования содержал смесь фаз: Zn_4Sb_3 , $ZnSb$ и $InSb$. В образцах $Zn_{3.82}In_{0.18}Sb_3 + 2.5\% Zn$ после термоциклических испытаний помимо основной фазы $\beta-Zn_4Sb_3$ наблюдалось только выделение небольшого количества $InSb$.

В образцах $Zn_{3.82}In_{0.18}Sb_3$ без избытка цинка в ходе первого цикла наблюдался гистерезис электропроводности и термоэдс, связанный с процессом термического разложения $\beta-Zn_4Sb_3$, в 7-м цикле величина σ в среднем увеличилась на 19% в сравнении с 1-м циклом, а α уменьшилась на 10%. Величина теплопроводности для образцов $Zn_{3.82}In_{0.18}Sb_3$ при температурах 650–723 К увеличилась в 7-м цикле на 20–30% по сравнению с 1-м циклом. Как следствие, величина термоэлектрической эффективности ZT изменилась от значения 1.23 до 1.09 при температуре 714 К.

На рис. 2 представлены результаты измерений в 1-м и 7-м циклах для образцов с избыточным содержанием цинка.

В образцах $Zn_{3.82}In_{0.18}Sb_3 + 2.5\% Zn$ в первом цикле наблюдается небольшой гистерезис электропроводности

и термоэдс, в 7-м цикле их величины практически не изменяются. Величина теплопроводности в ходе термоциклирования не изменилась. В результате величина термоэлектрической эффективности в образцах, легированных индием, с избыточным содержанием цинка практически не меняется и при температуре 720 К составляет $ZT \approx 1.47$. Таким образом, при определенных режимах ИПС введение избыточного количества Zn и легирование In позволили получить материал $\beta-Zn_4Sb_3$, который показал стабильность свойств в данных условиях эксперимента.

4. Заключение

Показано, что методом прямого сплавления компонентов не удалось синтезировать однофазный материал Zn_4Sb_3 . Требуемая фаза $\beta-Zn_4Sb_3$ получается методом искрового плазменного спекания из синтезированного материала, взятого в стехиометрическом мольном соотношении с добавлением избыточного цинка.

Обнаружено электролитическое разложение материала при пропускании импульсов постоянного тока во время искрового плазменного спекания. Увеличение давления спекания до 100 МПа снизило величину пропускаемого электрического тока через материал, что позволило устранить электромиграцию ионов цинка к катоду при искровом плазменном спекании.

Показано влияние легирования In на термоэлектрические свойства и термостабильность β -Zn₄Sb₃. В ходе термоциклирования максимальное значение термоэлектрической эффективности твердых растворов Zn_{3.82}In_{0.18}Sb₃ с избыточным содержанием Zn практически не меняется и при температуре 720 К составляет $ZT \approx 1.47$.

Список литературы

- [1] А.Ф. Иоффе. *Полупроводниковые термоэлементы* (М.—Л., Изд-во АН СССР, 1960) гл. IV, с. 127.
- [2] T. Caillat, J.-P. Fleurial, A. Borshchevsky. *J. Phys. Chem. Solids*, **58**, 1119 (1997).
- [3] E.S. Toberer, K.A. Sasaki, C.R.I. Chisholm, S.M. Haile, W.A. Godard III, G.J. Snyder. *Phys. Status Solidi RRL*, **1**, 253 (2007).
- [4] B.L. Pedersen, H. Birkedal, P.T. Frederiksen, B.B. Iversen. *25th Intern. Conf. Thermoelectrics Pr. ICT' (Vienna, Austria, 2006)* p. 520.
- [5] B.B. Iversen. *J. Mater. Chem.*, **20**, 10778 (2010).
- [6] T. Dasgupta, H. Yin, J. de Boor, C. Stiewe, B.B. Iversen, E. Müller. *J. Electron. Mater.*, **42**, 1988 (2013).
- [7] D. Thang, W. Zhao, J. Yu, P. Wei, H. Zhou, W. Zhu, Q. Zhang. *J. Alloys Comp.*, **601**, 50 (2014).

Редактор Л.В. Шаронова

Preparation and properties of the thermoelectric material based on Zn₄Sb₃

V.P. Panchenko^{1,2}, N.Yu. Tabachkova², A.A. Ivanov¹, B.R. Senatulin², E.A. Andreev²

¹ JSC „GIREDMET“,
119017 Moscow, Russia

² National University of Science and Technology „MISIS“,
119049 Moscow, Russia

Abstract Investigation of influence of synthesis conditions on structure and thermoelectric properties of zinc antimony based materials were carried out in this article. Effects of Zn content, plasma sintering conditions and In doping on the phase composition and thermal stability properties of the resulting material were considered. The material was prepared by means of direct alloying of components followed by spark plasma sintering. It is shown that under certain conditions of spark plasma sintering the addition of excessive amount of Zn and doping with In allows to obtain β -Zn₄Sb₃ with the thermoelectric efficiency $ZT \approx 1.47$ at the temperature of 720 K, which showed the stability characteristics within the tests.