

# Материалы на основе твердых растворов халькогенидов висмута *n*-типа проводимости, полученные кристаллизацией расплава в жидкости

© Л.Д. Иванова, Ю.В. Гранаткина, А.Г. Мальчев, И.Ю. Нихезина,  
М.В. Емельянов, Д.С. Никулин

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,  
119334 Москва, Россия

E-mail: ivanova@imet.ac.ru

(Поступила в Редакцию 20 декабря 2018 г.

В окончательной редакции 24 декабря 2018 г.

Принята к публикации 28 декабря 2018 г.)

Исследованы микроструктура, механические и термоэлектрические свойства образцов твердого раствора  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Bi}_2\text{Se}_3$  *n*-типа проводимости, содержащих 6, 8 и 10 мол%  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , легированные иодидом сурьмы, хлоридом кадмия и гексабромбензолом, полученные горячим прессованием и экструзией гранул, приготовленных кристаллизацией расплава в жидкости и измельченных в ступке, ножевой и планетарной мельницах. Измерения проводили при комнатной температуре и в интервале 100–600 К. Найдены условия получения и составы материалов с пределом прочности  $\sim 250$  МПа при деформации сжатием и термоэлектрической добротностью  $(ZT)_{\max} = (0.9\text{--}1.0)$  в интервале температур 320–430 К.

DOI: 10.21883/FTP.2019.05.47566.24

## 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 в охлаждаемой жидкости применительно к термоэлектрическим материалам твердого раствора теллуридов висмута и сурьмы *n*-типа проводимости, который описан в работе [1].

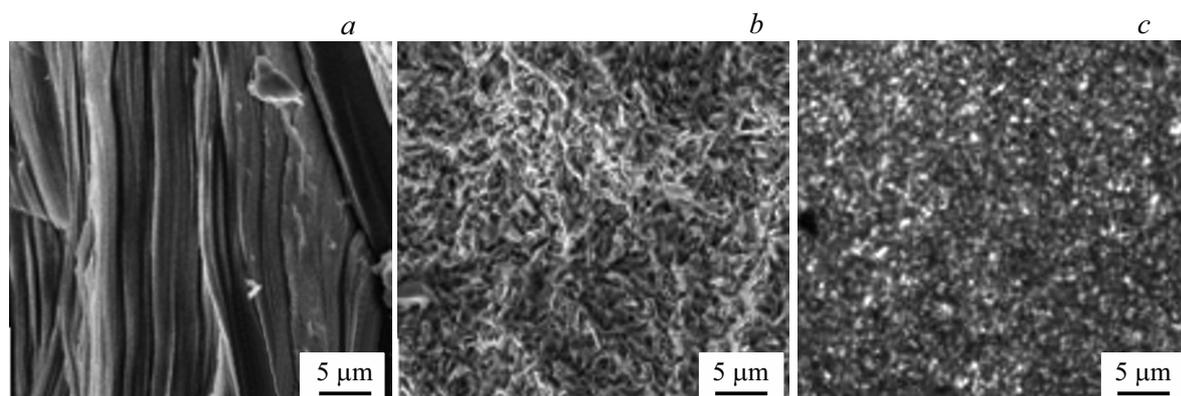
## 2. Экспериментальные результаты

Исследованы микроструктура, механические и термоэлектрические свойства образцов твердого раствора  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Bi}_2\text{Se}_3$  *n*-типа проводимости, содержащих 6, 8 и 10 мол%  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , легированные иодидом сурьмы, хлоридом кадмия и гексабромбензолом.

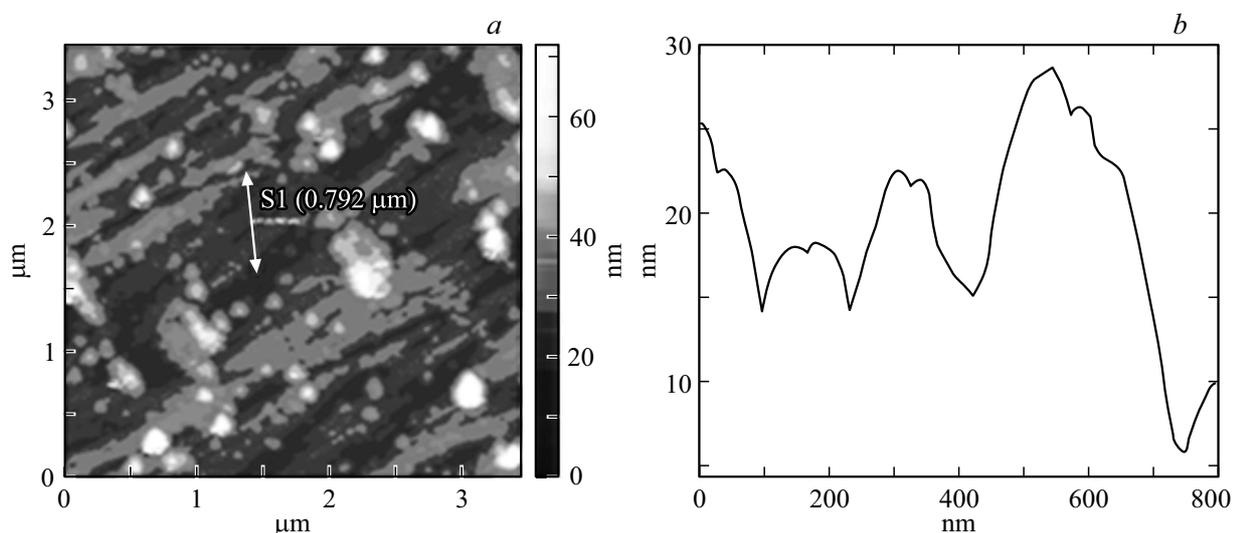
Образцы получали горячим прессованием и экструзией гранул, приготовленных кристаллизацией расплава в жидкости. Грануляцию проводили методом быстрой кристаллизации расплава в жидкости при температурах 300 и 180 К. Полученные гранулы измельчали в ножевой мельнице в течение нескольких секунд на воздухе. Измельчение в планетарной мельнице проходило  $\sim 40$  мин в атмосфере азота. Кристаллизацию расплава проводили при температурах 180 и 300 К. 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.

Фрактографические исследования сколов образцов и микроструктурный анализ этих сколов были проведены с помощью оптической, сканирующей электронной и сканирующей туннельной микроскопии. Установлено, что горячепрессованные и экструдированные образцы из гранул, измельченных в ножевой мельнице (рис. 1, *a*), состоят из направленных кристаллов с размерами зерен до сотен микрон. В образцах, прессованных из таких гранул, сохранялась свойственная этим материалам слоистая структура. Образцы, полученные из гранул, измельченных в планетарной мельнице, имели мелкокристаллическую структуру с размером зерен от единиц микрон до сотен нанометров (рис. 1, *b, c*), причем в экструдированных материалах наблюдали более однородную структуру по размерам и кристаллографической ориентации зерен по сравнению с горячепрессованными. На рис. 2, *a, b* представлены топографическое изображение и профиль поверхности образца *n*-типа проводимости  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.76}\text{Se}_{0.24}$ , легированного  $\text{CdCl}_2$ , экструдированного из гранул, полученных закалкой расплава при 180 К и измельченных в планетарной мельнице. Видно, что образец состоит из вытянутых зерен от десятков до сотен нанометров шириной и длиной несколько микрометров. В этом материале возможны также включения второй фазы, но их трудно интерпретировать, так как их размеры не превышают нескольких нанометров.

При комнатной температуре были исследованы прочностные характеристики при деформации сжатием горячепрессованных и экструдированных материалов на основе твердых растворов халькогенидов висмута, полученных кристаллизацией расплава в жидкости, в зависимости от состава и условий получения гранул и образцов. Для всех образцов кривые зависимости



**Рис. 1.** РЭМ-изображения (*a, b*) и микрофотография, полученная на оптическом микроскопе (*c*) сколов образцов, полученных горячим прессованием (*a*) и экструзией (*b, c*) гранул, измельченных в ножевой (*a*) и планетарной мельнице (*b, c*).



**Рис. 2.** Топографическое изображение (*a*) и профиль (*b*) поверхности вдоль указанной на топографии линии образца  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.76}\text{Se}_{0.24}$ , легированного  $\text{CdCl}_2$ , экструдированного из гранул, полученных кристаллизацией расплава при 180 К и измельченных в планетарной мельнице.

**Таблица 1.** Прочностные характеристики: предел прочности  $\sigma_B$ , относительное удлинение  $\epsilon_B$  и модуль упругости  $d_\sigma/d_\epsilon$  при испытаниях сжатием при комнатной температуре образцов твердого раствора  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Bi}_2\text{Se}_3$  *n*-типа проводимости, содержащих 6, 8 и 10 мол%  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , легированные иодидом сурьмы, хлоридом кадмия и гексабромбензолом

Номер образца	Состав	$T_{cr}$ , °C	Способ получения гранул	Метод получения*	$\sigma_B$ , МПа	$\epsilon_B$ , %	$d_\sigma/d_\epsilon$ , ГПа
1	$\text{Bi}_2\text{Te}_{2.76}\text{Se}_{0.24} + \text{CdCl}_2$	27	Ступка	ГП	110	1.0	11
2	$\text{Bi}_2\text{Te}_{2.76}\text{Se}_{0.24} + \text{CdCl}_2$	27	То же	Э	190	0.9	21
3	$\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3} + \text{SbI}_3$	27	Ножевая мельница	ГП	65	1.4	5
4	$\text{Bi}_2\text{Te}_{2.76}\text{Se}_{0.24} + \text{CdCl}_2$	27	Планетарная мельница	ГП	135	0.7	19
5	$\text{Bi}_2\text{Te}_{2.76}\text{Se}_{0.24} + \text{CdCl}_2$	-95	То же	Э	260	1.2	21
6	$\text{Bi}_2\text{Te}_{2.82}\text{Se}_{0.18} + \text{C}_6\text{Br}_6$	27	»	Э	103	0.7	15
7	$\text{Bi}_2\text{Te}_{2.76}\text{Se}_{0.24} + \text{C}_6\text{Br}_6$	27	»	Э	194	1.1	18
8	$\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3} + \text{C}_6\text{Br}_6$	276	»	Э	250	1.4	18

Примечание. \* ГП — горячее прессование, Э — экструзия.

**Таблица 2.** Термоэлектрические параметры при 300 К экструдированных образцов *n*-типа проводимости: коэффициент Зеебека  $\alpha$ , электропроводность  $\sigma$ , теплопроводность общая  $\kappa$  и решеточная  $\kappa_p$  и термоэлектрическая добротность  $ZT$ 

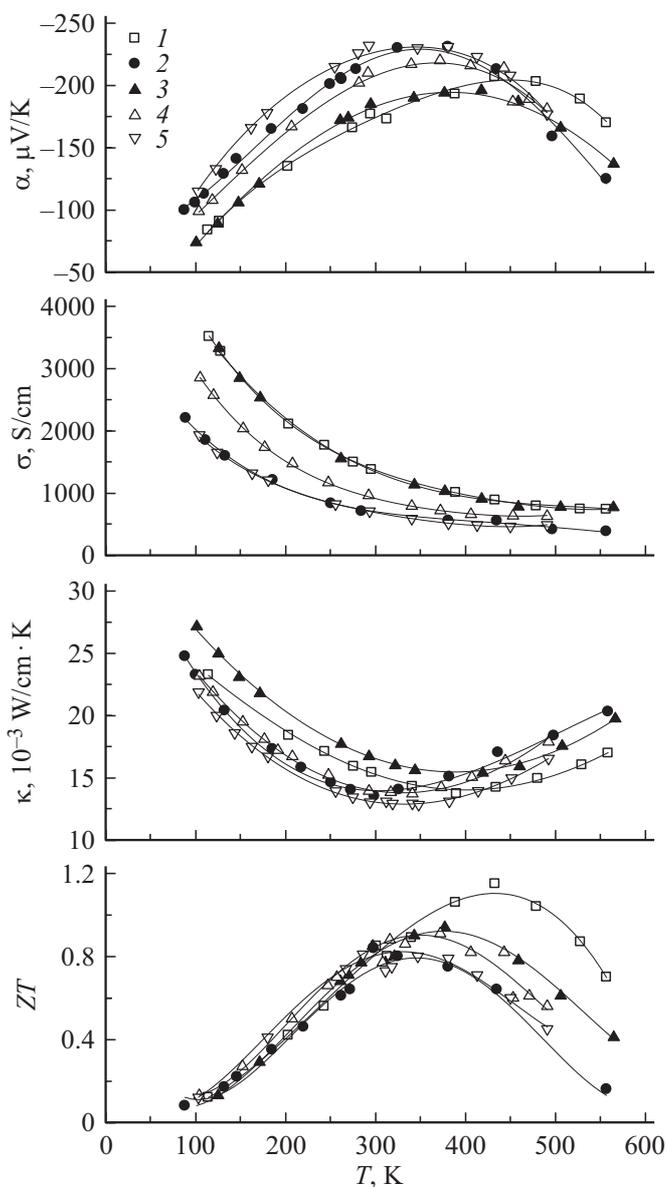
Номер образца	Состав	$\alpha$ , мкВ/К	$\sigma$ , См/см	$\kappa \cdot 10^3$ , Вт/см $\cdot$ К	$\kappa_p \cdot 10^3$ , Вт/см $\cdot$ К	$ZT$
1	$\text{Bi}_2\text{Te}_{2.76}\text{Se}_{0.24} + 0.02\% \text{CdCl}_2$	-174	1345	15.2	8.36	0.81
2	$\text{Bi}_2\text{Te}_{2.76}\text{Se}_{0.24} + 0.015\% \text{CdCl}_2$	-223	685	14.0	10.5	0.71
3	$\text{Bi}_2\text{Te}_{2.82}\text{Se}_{0.18} + 0.05\% \text{C}_6\text{Br}_6$	-183	1360	16.53	9.88	0.83
4	$\text{Bi}_2\text{Te}_{2.76}\text{Se}_{0.24} + 0.05\% \text{C}_6\text{Br}_6$	-208	905	13.80	9.54	0.85
5	$\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3} + 0.05\% \text{C}_6\text{Br}_6$	-227	690	12.96	9.75	0.82

**Таблица 3.** Максимальные коэффициенты Зеебека  $\alpha_{\max}$  и термоэлектрической добротности  $(ZT)_{\max}$  при температуре  $T_{\max}$ , тангенсы углов наклонов ( $r$  и  $A$ ) логарифмических зависимостей  $\lg \sigma = f \lg T$  и  $\alpha = f \ln T$  образцов *n*-типа проводимости  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.76}\text{Se}_{0.24}$ . Номера образцов соответствуют номерам табл. 2

Номер образца	$T_{\max}$ , К	$\alpha_{\max}$ , мкВ/К	$(ZT)_{\max}$	$r$	$A$ , мкВ/К
1	430	-203	1.0	-0.9	98
2	345	-229	0.8	-1.27	112
3	390	-196	0.9	-1.0	110
4	350	-220	0.9	-1.1	111
5	320	-246	0.9	-1.05	113

напряжения от деформации оказались линейными, что свидетельствует об упругой деформации, при этом разрушение образцов хрупкое и наступает при деформации (0.7–1.5)%. В табл. 1 приведены пределы прочности  $\sigma_B$ , относительная деформация  $\epsilon_B$ , и коэффициенты упрочнения  $d_\sigma/d_\epsilon$  исследованных материалов. Предел прочности образцов, полученных горячим прессованием почти в 2 раза меньше, чем предел прочности экструдированных образцов. Наименее прочными оказались образцы, полученные горячим прессованием гранул, измельченных в ножевой мельнице (2) ( $\sigma_B \sim 65$  МПа). Наиболее прочные — материалы, легированные  $\text{CdCl}_2$  (5) и  $\text{C}_6\text{Br}_6$  (8), экструдированные из гранул, полученных кристаллизацией расплава при 180 (5) и 300 К (8) и измельченных в планетарной мельнице ( $\sigma_B \sim 250$  МПа).

Проведены измерения термоэлектрических параметров (коэффициента Зеебека, электропроводности, теплопроводности) экструдированных материалов из гранул, полученных кристаллизацией расплава в жидкости, при комнатной температуре и в интервале температур 100–600 К. Определены составы расплавов и технологические условия получения гранул, порошков и объемных образцов с высокой термоэлектрической добротностью вблизи комнатной температуры. Эти данные приведены в табл. 2. Результаты измерения зависимостей термоэлектрических параметров в интервале температур 100–600 К приведены на рис. 3. Температурные зависимости коэффициента Зеебека имеют вид кривых с макси-

**Рис. 3.** Температурные зависимости коэффициента Зеебека, электропроводности, теплопроводности и термоэлектрической эффективности  $ZT$  для экструдированных образцов из гранул, полученных кристаллизацией расплава в жидкости. Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 2 и 3.

мумом. Положение максимума зависит от концентрации носителей заряда образцов, о которой можно судить по величине коэффициента Зеебека. Чем выше концентрация, тем выше температура, при которой происходит перегиб кривых. Электропроводность всех измеренных образцов уменьшается с ростом температуры в указанном выше интервале температур. Теплопроводность образцов уменьшается с ростом температуры от 100 до 350 К, затем при температурах выше 350 К начинает возрастать. Такие зависимости характерны для вырожденных полупроводников. На рис. 3 приведены также расчетные значения термоэлектрической эффективности  $ZT$  для интервала температур 100–600 К. Видно, что  $ZT$  изменяется с ростом температуры по кривой с максимумом, положение которого зависит от концентрации носителей заряда. В табл. 3 приведены максимальные значения коэффициента Зеебека  $\alpha_{\max}$  и термоэлектрической добротности  $(ZT)_{\max}$  при температуре  $T_{\max}$ , а также показатели степени ( $r$ ) зависимостей  $\lg \sigma = f(\lg T)$  и тангенсы угла наклона ( $A$ ) зависимостей  $\alpha = f(\ln T)$  в области температур от температуры Дебая (155 К) до температуры на 50 К ниже температуры  $\alpha_{\max}$ . Для исследованных материалов получены более слабые зависимости  $\alpha(T)$  и  $\sigma(T)$ :  $r \cong -1$  и  $A \cong 110$  мкВ/К, чем предсказывает теория, что в данном случае может быть связано с зависимостью эффективной массы носителей заряда от температуры [2]. Такие же величины  $r$  и  $A$  были получены для мелкокристаллических материалов  $n$ -типа проводимости на основе твердого раствора  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Bi}_2\text{Se}_3$  в работах [3,4]. Наиболее высокие значения термоэлектрической добротности  $(ZT)_{\max} \sim 1.0$  при 430 К имеют материалы твердого раствора  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ , легированного  $\text{CdCl}_2$ , и  $(ZT)_{\max} \sim 0.9$  при 350–370 К — материалы твердых растворов  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.76}\text{Se}_{0.24}$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.82}\text{Se}_{0.18}$ , легированных 0.05%  $\text{C}_6\text{Br}_6$ , полученных экструзией гранул, полученных кристаллизацией расплава в жидкости и измельченных в планетарной мельнице.

### 3. Заключение

Исследовано влияние состава и условий получения образцов из порошков, приготовленных кристаллизацией в жидкости расплавов твердых растворов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Bi}_2\text{Se}_3$  ( $n$ -тип проводимости), легированных  $\text{CdCl}_2$  и  $\text{C}_6\text{Br}_6$ , на их механические и термоэлектрические свойства. Образцы получены горячим прессованием и экструзией. Микроструктура и морфология поверхностей скола образцов изучены с помощью оптической и растровой электронной микроскопии, а также туннельной сканирующей микроскопии. Наиболее высокие значения предела прочности и термоэлектрической добротности имеют образцы, полученные экструзией гранул, измельченных в планетарной мельнице. При комнатной температуре для легированных образцов с 10 мол%  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$   $\sigma_B = 260$  МПа;  $(ZT)_{\max} = 0.9\text{--}0.1$  при 330–430 К.

Работа выполнена по государственному заданию № 007-00129-18-00 и при финансовой поддержке РФФИ проект № 16-08-00033а.

### Список литературы

- [1] Л.Д. Иванова, Л.И. Петрова, Ю.В. Гранаткина, Д.С. Никулин, О.А. Райкина. Неорг. матер., **52** (3), 289 (2016).
- [2] Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов. *Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе  $\text{V}_2\text{Te}_3$*  (М., Наука, 1972).
- [3] Л.Д. Иванова, Л.И. Петрова, Ю.В. Гранаткина, С.А. Кичик, И.С. Маракушев, А.А. Мельников. Неорг. матер., **51** (7), 808 (2015).
- [4] Л.Д. Иванова, Л.И. Петрова, Ю.В. Гранаткина, В.С. Земсков, О.Б. Соколов, С.Я. Скипидаров, Н.И. Дуванков. Неорг. матер., **45** (2), 159 (2009).

Редактор А.Н. Смиронов

### Materials on the basis of bismuth chalcogenides $n$ -type conductivity prepared by melt solidification in liquid

L.D. Ivanova, Yu.V. Granatkina, A.G. Malchev, I.Yu. Nikhezina, M.V. Emel'yanov, D.S. Nikulin

Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, 119334 Moscow, Russia

**Abstract** The microstructure, mechanical and thermoelectric properties of  $n$ -type conductivity  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Bi}_2\text{Se}_3$  solid solution samples with 6, 8 and 10 mol%  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  doped with antimony iodide, cadmium chloride and hexabromobenzene are investigated. The samples were obtained by hot pressing and extrusion of granules prepared by melt crystallization in a liquid and ground in a mortar, in a cutting mill and in a ball mill. The measurements were carried out at room temperature and in the range 100–600 K. Composition and conditions for obtaining of materials with the ultimate strength  $\sigma_B \sim 250$  МПа under compressive deformation and with maximum thermoelectric efficiency  $(ZT)_{\max} = (0.9\text{--}1.0)$  at temperature range 320–430 K are found.