

УДК 621.315.592

Влияние термической обработки на термоэлектрические и механические свойства твердого раствора $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ p -типа проводимости, полученного методом экструзии

© В.А. Юрьев^{1,2}, А.Г. Чуйко¹, Ю.Е. Калинин², А.А. Гребенников², М.А. Каширин²

¹ АО „РИФ“,

394062 Воронеж, Россия

² Воронежский государственный технический университет,

394006 Воронеж, Россия

E-mail: vlad.yuriev@yandex.ru

Поступила в Редакцию 11 марта 2024 г.

В окончательной редакции 19 марта 2024 г.

Принята к публикации 19 марта 2024 г.

Проведено исследование влияния термической обработки на механическую прочность и термоэлектрическую добротность твердого раствора $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$. Выявлено снижение предела прочности и появление текучести после отжига, связанного с антиструктурными дефектами. Установлено, что термическая обработка снижает электрическую проводимость и теплопроводность термоэлектрического материала, а также повышает коэффициент Зеебека, приводящих к росту термоэлектрической эффективности с $3.3 \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1}$ до $3.5 \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1}$.

Ключевые слова: термоэлектричество, экструзия, твердые растворы, плотность, добротность, отжиг.

DOI: 10.61011/FTP.2024.02.57870.14T

1. Введение

Производимые в настоящее время термоэлектрические материалы, являющиеся основой термоэлектрических модулей, представляют собой твердые растворы с негомогенным неупорядоченным распределением компонентов, содержащие собственные и примесные дефекты, что обусловлено степенью чистоты исходных материалов, уровнем легирования, видом диаграммы состояния, условиями синтеза, кристаллизации и термообработки [1]. В частности, в материале, изготовленном по керамической технологии, в большом количестве могут присутствовать продукты атмосферной коррозии, поры и микротрещины. Использование технологии экструзии при правильно выбранных исходных составах и отработанных режимах синтеза позволяет получить хорошо текстурированные термоэлектрические материалы с низким удельным электрическим сопротивлением и высокой механической прочностью [2]. Именно механическая прочность является одним из важных преимуществ экструдированных термоэлектрических материалов на основе твердых растворов $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$, которая обычно в 4–5 раз выше прочности образцов, полученных зонной плавкой [3]. Механические свойства имеют особое значение при использовании материала в термоэлектрических генераторных и охлаждающих модулях и микромодулях [4,5].

Материалы, полученные экструзией, имеют структурную разориентацию зерен, снижающую термоэлектрическую эффективность Z , которую определяют по

формуле [6]

$$Z = \frac{\sigma S^2}{\chi}, \quad (1)$$

где σ — проводимость, S — термоэдс, χ — теплопроводность.

Частичное снижение термоэлектрической добротности Z компенсируется уменьшением теплопроводности χ из-за рассеяния фононов на дефектах [7]. Эффективным методом повышения термоэлектрической добротности является термическая обработка [8], которая может негативно сказаться на механической прочности. Учитывая вышесказанное, в работе исследовано влияние термической обработки на механическую прочность и термоэлектрическую добротность твердого раствора $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$.

2. Экспериментальная часть

В работе исследован термоэлектрический материал p -типа проводимости состава $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$, полученный методом экструзии. В качестве исходных компонентов использовали висмут Ви-00, сурьму Су-000, теллур специальной чистоты марки Т-У. Измельченные материалы помещали в кварцевую колбу, вакуумировали и герметизировали при остаточном давлении $1 \cdot 10^{-3}$ мм рт.ст. Синтез производили в муфельной печи с механизмом перемешивания при температуре 1020 К. Синтезированный слиток термоэлектрического материала подвергали измельчению в вихревой мельнице, и полученный мелкодисперсный порошок просеивали через сита с

ячейками 0.5 и 0.064 мм. Затем рассев брикетировали в цилиндрические заготовки диаметром 40 мм при давлении 2 т/см². Экструзию проводили при температуре 650–660 К и скорости движения плунжера 0.05 мм/с на испытательном прессе ИП-2500М при максимальной нагрузке 500 МПа.

Экструдированные слитки разрезали на станке эрозивной резки перпендикулярно оси экструзии на экспериментальные образцы для проведения механических испытаний, а термоэлектрические параметры измеряли вдоль оси экструзии. Термическую обработку проводили в вакуумном термостате при температуре 573 К в течение 24 ч.

Аттестацию синтезированных образцов проводили методом дифракции рентгеновских лучей на приборе „Bruker D2 Phaser“. Измерение плотности образцов проводили гидростатическим взвешиванием. Электрическую проводимость и коэффициент Зеебека измеряли на установке Netzsch SBA458 четырехзондовым методом и методом горячего зонда соответственно, а теплопроводность — на Netzsch LFA467 методом вспышки. Испытания на сжатие проводили в ЦКП им. проф. Ю.М. Борисова Воронежского государственного технического университета.

3. Результаты эксперимента и обсуждение

Дифрактограмма экспериментальных образцов подтверждает наличие фазы $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$, что соответствует заданной стехиометрии первоначально синтезированного состава (рис. 1). Образец текстурирован, что связано с технологией получения. Основная фаза твердого состава $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ составляет > 90%. В незначительном количестве присутствует фаза Bi_2Te_3 , но с искаженной ячейкой.

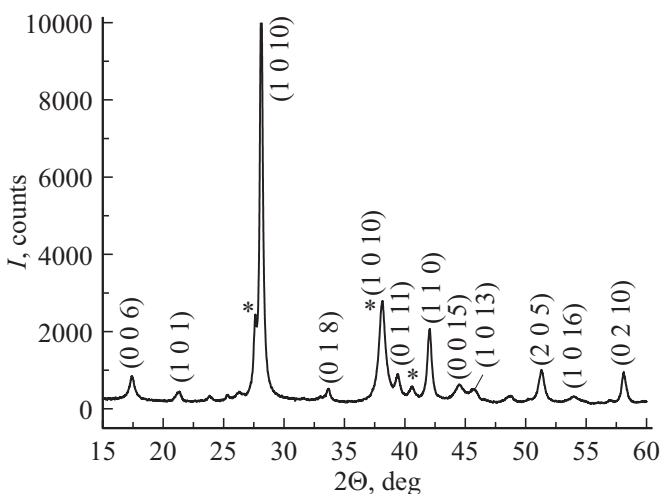


Рис. 1. Картина рентгеновской дифракции экспериментального образца твердого раствора $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$. Символом * отмечены положения рефлексов от фазы Bi_2Te_3 .

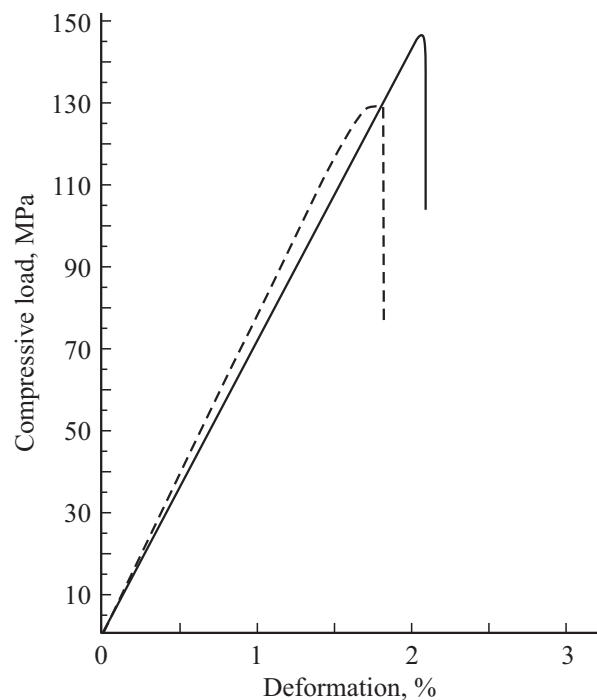


Рис. 2. Кривые σ – ϵ экструдированных образцов $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ до (сплошная) и после термообработки при температуре 573 К в течение 24 ч (штриховая).

Плотность, измеренная гидростатическим взвешиванием, составила 6.5 г/см³, что хорошо согласуется с литературными данными [9].

Для изучения влияния термической обработки на механические параметры были проведены испытания на сжатие полученных образцов термоэлектрического твердого раствора $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$. На рис. 2 представлена диаграмма сжатия в координатах напряжение (σ) — деформация (ϵ). Напряжение при сжатии рассчитывали по формуле

$$\sigma = P/F, \quad (2)$$

где σ — напряжение при сжатии, МПа; P — прикладываемая нагрузка, Н; F — средняя площадь поперечного сечения, мм².

Относительную деформацию при сжатии определяли по формуле

$$\epsilon = [(h_0 - h)/h_0] \cdot 100\%, \quad (3)$$

где h — текущая высота образца при деформации, мм; h_0 — начальная высота образца до испытания, мм.

Сплошная кривая на рис. 2 соответствует исходному образцу после экструзии, а штриховая — образцу, термообработанному при температуре 573 К в течение 24 ч.

Анализ экспериментальных результатов, представленных на рис. 2, свидетельствует о снижении предела прочности экструдированного образца после термической обработки (штриховая кривая) по сравнению с исходным образцом (сплошная кривая) на ~ 13%. Однако следует отметить, что после термообработки на

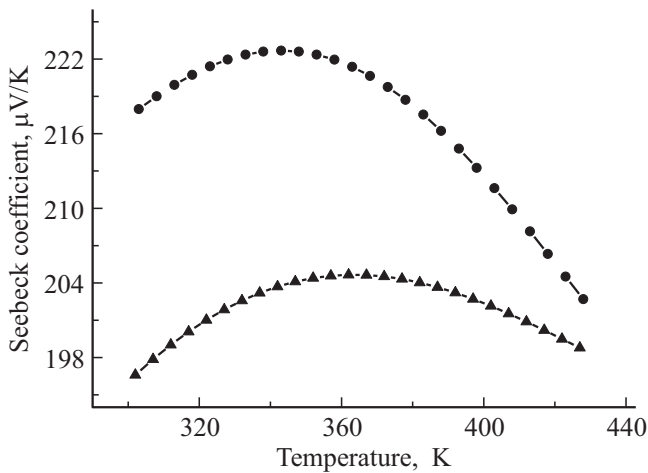


Рис. 3. Температурные зависимости коэффициента Зеебека экструдированных образцов $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ до (сплошная кривая) и после термообработки при температуре 573 К в течение 24 ч (штриховая кривая).

кривой напряжение-деформация появилась небольшая площадка текучести, что способствует снижению хрупкости материала и повышению надежности термоэлектрического модуля, изготовленного из этого материала. Данная закономерность, вероятно, связана с релаксацией внутренних напряжений, обусловленных перераспределением точечных дефектов, являющихся стопорами для скольжения дислокаций, и удалением неравновесных антиструктурных дефектов. Модуль упругости полученных образцов составил $E \sim 70$ ГПа для образца, полученного экструзией, и возрастает после термообработки, что соответствует результатам работы [10].

Температурные зависимости термоэлектрических параметров экструдированных образцов до и после отжига приведены на рис. 3–6.

Температурная зависимость коэффициента Зеебека для образца термоэлектрика $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$, полученного экструзией, представлена сплошной кривой на рис. 3. На температурной зависимости термоэдс наблюдается максимум при $T \sim 363$ К, высота которого существенно возрастает и смещается к более низким температурам ($T \sim 343$ К) после термической обработки при $T = 573$ К в течение 24 ч (штриховая кривая). Такая закономерность роста термоэдс, вероятно, связана с удалением неравновесных антиструктурных дефектов, приводящим к снижению концентрации носителей заряда.

Температурная зависимость электрической проводимости для образца термоэлектрика $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$, полученного экструзией, уменьшается с ростом температуры (штриховая кривая на рис. 4), что характерно для вырожденных полупроводников. Термическая обработка при $T = 573$ К в течение 24 ч приводит к снижению электрической проводимости во всем исследованном температурном интервале (сплошная кривая). Снижение электрической проводимости термообработанного образца

в исследованном интервале температур подтверждает высказанную выше гипотезу снижения концентрации носителей заряда. Для экспериментального подтверждения снижения концентрации носителей заряда были проведены измерения эффекта Холла и установлено, что для экструдированного образца $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ термообработка при температуре 573 К в течение 24 ч приводит к снижению концентрации носителей заряда с $3.0 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ для исходного состояния до $1.8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ для термообработанного.

На рис. 5 представлены температурные зависимости коэффициента теплопроводности для образцов термоэлектрика состава $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ p -типа проводимости, полученного экструзией, до (сплошная кривая) и после

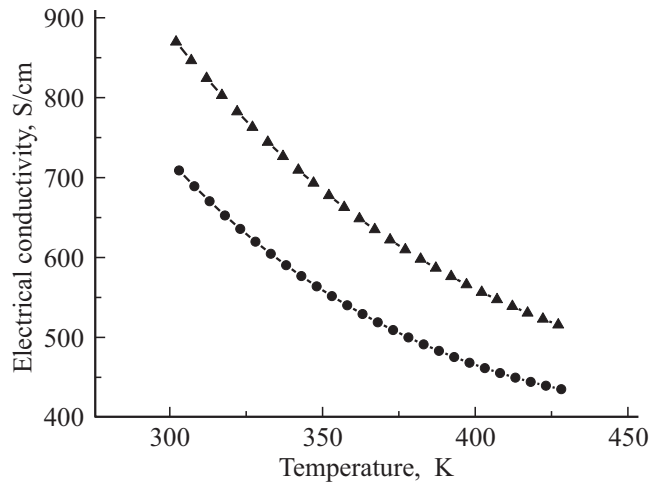


Рис. 4. Температурные зависимости электрической проводимости экструдированных образцов $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ до (штриховая кривая) и после термообработки при температуре 573 К в течение 24 ч (сплошная кривая).

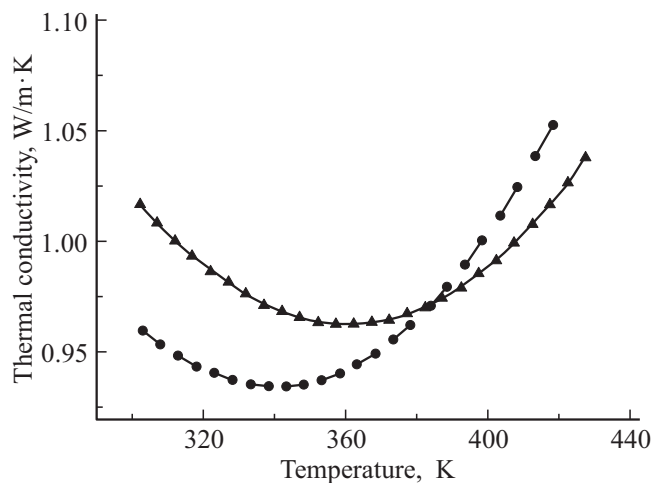


Рис. 5. Температурные зависимости коэффициента теплопроводности экструдированных образцов $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ до (сплошная кривая) и после термообработки при температуре 573 К в течение 24 ч (штриховая кривая).

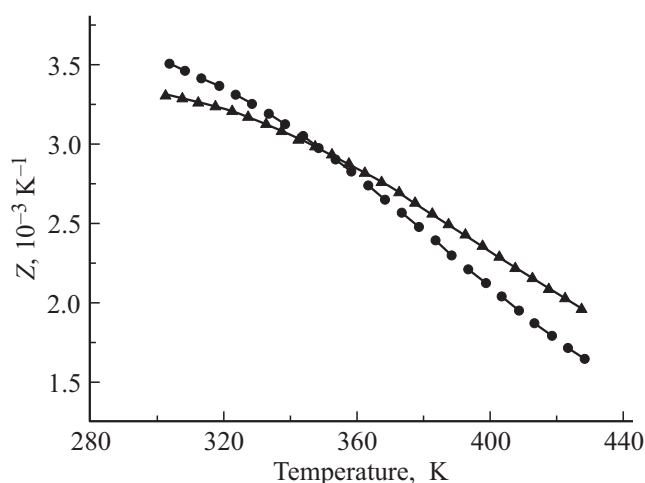


Рис. 6. Температурные зависимости термоэлектрической добротности образцов $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$, полученных экструзией, до (сплошная кривая) и после термической обработки при $T = 573 \text{ K}$ в течение 24 ч (штриховая кривая).

термической обработки при $T = 573 \text{ K}$ в течение 24 ч (штриховая кривая). На температурной зависимости коэффициента теплопроводности наблюдается минимум при $T \sim 363 \text{ K}$, значение которого существенно снижается, а положение смещается к более низким температурам ($T \sim 343 \text{ K}$) после термической обработки при $T = 573 \text{ K}$ в течение 24 ч (штриховая кривая). Полученный результат свидетельствует о перераспределении точечных дефектов, способствуя дополнительному рассеянию фононов.

Температурные зависимости термоэлектрической добротности Z исследуемого термоэлектрика $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ p -типа проводимости в соответствии (1) представлены на рис. 6. Термоэлектрическая добротность полученного после термической обработки термоэлектрика (штриховая кривая) возрастает в области комнатных температур и снижается при повышении температуры $> 343 \text{ K}$ по сравнению с исходным образцом после экструзии (сплошная кривая). Полученные значения термоэлектрической добротности экструдированных образцов $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ p -типа проводимости после термической обработки превышают аналогичные параметры, представленные в работе [11].

Таким образом, термическая обработка при $T = 573 \text{ K}$ в течение 24 ч экструдированного термоэлектрика $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ p -типа проводимости благоприятно влияет на термоэлектрические свойства.

4. Заключение

Методом экструзии синтезированы образцы твердого раствора $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ и исследовано влияние термической обработки на механическую прочность и термоэлектрические параметры. Установлено, что термическая обработка при $T = 573 \text{ K}$ в течение 24 ч приводит

к снижению предела прочности с 150 до 130 МПа и появлению площадки текучести. Показано, что термическая обработка снижает электрическую проводимость и теплопроводность термоэлектрического материала, но повышает коэффициент Зеебека. В результате при комнатной температуре наблюдается рост термоэлектрической эффективности с $3.3 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ до $3.5 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] S. Riffat, X. Ma. *Appl. Thermal Eng.*, **23**, 913 (2003).
- [2] А.В. Симкин, А.В. Бирюков, Н.И. Репников, В.В. Ховайло. *Вестн. Челяб. гос. ун-та*, **7**(362), Физика, вып. **20**, 21 (2015).
- [3] M.G. Lavrentev, V.B. Osvenskii, Yu.N. Parkhomenko, A.I. Sorokin, G.I. Pivovarov, L.P. Bulat, G.J. Snyder, H.S. Kim, I.T. Witting, V.T. Bublik, N.Yu. Tabachkova. *APL Materials*, **4**(10), 104807 (2016).
- [4] Y. Zheng, Q. Zhang, X. Su, H. Xie, S. Shu, T. Chen, G. Tan, Y. Yan, X. Tang, C. Uher, G. Snyder. *J. Adv. Energy Mater.*, **5**, 1401391 (2015).
- [5] V. Ravi, S. Firdosy, T. Caillat, E. Brandon, K. Van Der Walde, L. Maricic, A. Sayir. *J. Electron. Mater.*, **38**, 1433 (2009).
- [6] А.В. Дмитриев, И.П. Звягин. *УФН*, **180**(8), 821 (2010).
- [7] Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов. *Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3* (М., Наука, 1972).
- [8] С.С. Горелик, А.Н. Дубровина, В.Л. Абламский, Р.Х. Лексина. *Изв. АН СССР. Неорг. матер.*, **13**(11), 1997 (1977).
- [9] Е.К. Иорданишвили. *Термоэлектрические источники питания* (М., Сов. радио, 1968).
- [10] J. Yang, R. Chen, X. Fan, W. Zhu, S. Bao, X. Duan. *J. Alloys Compd.*, **429**(1–2), 156 (2007).
- [11] M.G. Lavrentev, I.A. Drabkin, L.B. Ershova, M.P. Volkov. *J. Electron. Mater.*, **49**(5), 2937 (2020).

Редактор Г.А. Оганесян

Influence of heat treatment of the thermoelectrical and mechanical properties of p -type $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ solid solution obtained by extrusion method

V.A. Yuryev^{1,2}, A.G. Chuiko¹, Yu.E. Kalinin²,
A.A. Grebennikov², M.A. Kashirin²

¹ JSC „RIF“,
394062 Voronezh, Russia

² Voronezh State Technical University,
394006 Voronezh, Russia

Abstract The work carried out a study of the effect of heat treatment on the mechanical strength and thermoelectric figure of merit of the $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ solid solution. A decrease in the ultimate strength and the appearance of yield after annealing associated with antistructural defects were revealed. It has been established that heat treatment reduces the conductivity and thermal conductivity of the thermoelectric material, and also increases the Seebeck coefficient, which leads to an increase in thermoelectric efficiency from $3.3 \cdot 10^{-3}\text{K}^{-1}$ to $3.5 \cdot 10^{-3}\text{K}^{-1}$.