ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ ТЕЛЛУРИДА ВИСМУТА

Латипова М.И.

Ферганский государственный технический университет

Аннотация. В работе рассматриваются технологии получения низкотемпературных термоэлектрических материалов на основе соединений теллурида висмута, селенистого висмута и сурьмянистого теллура, применяемых в термоэлектрических генераторах и преобразователях. Особое внимание уделено влиянию методов изготовления (литьё под давлением инертного газа, порошковая металлургия, прессование и термообработка) на структурную однородность и термоэлектрические свойства материалов n- и p-типа проводимости. Описана экспериментальная установка для сплавления термоэлектрических материалов в условиях вакуума и избыточного давления аргона, позволяющая снизить испарение компонентов и повысить однородность сплавов. Приведены режимы прессования и отжига полуэлементов, а также результаты сравнительного анализа добротности Z литых и прессованных образцов. Показано, что технология изготовления оказывает существенное влияние на электрофизические параметры материалов, в частности на электропроводность, коэффициент термоЭДС и теплопроводность. Полученные результаты подтверждают перспективность оптимизации технологических режимов для повышения эффективности термоэлектрических материалов.

Ключевые слова: термоэлектрические материалы, теллурид висмута, термоэлектрическая добротность, порошковая металлургия, прессование, термообработка, n- и p-типы проводимости

Abstract. This paper examines technologies for producing low-temperature thermoelectric materials based on bismuth telluride, bismuth selenide, and antimony telluride compounds used in thermoelectric generators and converters. Special attention is paid to the influence of fabrication methods (melting under inert gas pressure, powder metallurgy, pressing, and heat treatment) on the structural homogeneity and thermoelectric properties of n- and p-type conductivity materials. An experimental setup for melting thermoelectric materials under vacuum and excess argon pressure is described, which makes it possible to reduce component evaporation and improve alloy homogeneity. Pressing and annealing regimes for thermoelectric legs are presented, along with the results of a comparative analysis of the thermoelectric figure of merit Z for cast and pressed samples. It is shown that the fabrication technology has a significant effect on the electrophysical parameters of the materials, particularly electrical conductivity, Seebeck

ISSN 3030-3907

coefficient, and thermal conductivity. The obtained results confirm the prospects of optimizing technological regimes to enhance the efficiency of thermoelectric materials.

Keywords: thermoelectric materials, bismuth telluride, thermoelectric figure of merit, powder metallurgy, pressing, heat treatment, n- and p-type conductivity

Annotatsiya. Ushbu ishda termoelektr generatorlar va o‘zgartirgichlarda qo‘llaniladigan vismut telluridi, vismut selenidi va surma telluridi birikmalari asosidagi past haroratli termoelektr materiallarni olish texnologiyalari ko‘rib chiqilgan. Tayyorlash usullarining (inert gaz bosimi ostida eritish, kukunli metallurgiya, presslash va termik ishlov berish) n- va p-tip o‘tkazuvchanlikka ega materiallarning strukturaviy bir xilligi hamda termoelektr xossalariga ta’siri alohida e’tiborga olingan. Komponentlarning bug‘lanishini kamaytirish va qotishmalarning bir xilligini oshirish imkonini beruvchi vakuum va ortiqcha argon bosimi sharoitida termoelektr materiallarni eritish uchun mo‘ljallangan eksperimental qurilma tavsiflangan. Yarim elementlarni presslash va tavlash rejimlari, shuningdek, quyma va presslangan namunalar uchun termoelektrik samaradorlik ko‘rsatkichi Z ning solishtirma tahlili natijalari keltirilgan. Texnologik tayyorlash usuli materiallarning elektrofizik parametrlariga, xususan, elektr o‘tkazuvchanlik, termoEYuK koeffitsienti va issiqlik o‘tkazuvchanligiga sezilarli ta’sir ko‘rsatishi aniqlangan. Olingan natijalar termoelektr materiallarning samaradorligini oshirish maqsadida texnologik rejimlarni optimallashtirish istiqbolliligini tasdiqlaydi.

Kalit so‘zlar: termoelektr materiallar, vismut telluridi, termoelektrik samaradorlik ko‘rsatkichi, kukunli metallurgiya, presslash, termik ishlov berish, n- va p-tip o‘tkazuvchanlik

Методы. Для получения термоэлектрический материал пригодный для использования в ветвях термоэлементов термопреобразователей используются такие технологические приемы, которые помогают достижению требуемых физико-механических свойств и форм (монолитные, бездефектные аналогичные форме ветвей термоэлементов).

Результаты. термоэлектрические свойства низкотемпературных термоэлементов, в сильной степени зависят от технологии изготовления образцов (монокристаллы, направленные поликристаллы и прессованные образцы). Литые образцы, в принципе должны обладать более высокими значениями эффективности, но из-за ликвидационной неоднородности получается большой разброс в параметрах от точки к точке и от образца к образцу.

Вывод. В ходе выполненного исследования проанализированы и экспериментально апробированы технологии получения низкотемпературных термоэлектрических материалов на основе соединений теллурида висмута, селенистого висмута и сурьмянистого теллура.

ISSN 3030-3907

Введение. В условиях роста мирового энергопотребления и необходимости повышения энергетической эффективности особое значение приобретают технологии прямого преобразования энергии, в том числе термоэлектрические методы преобразования тепла в электрическую энергию. Термоэлектрические устройства находят широкое применение в автономных источниках питания, системах утилизации вторичного тепла, космической технике, измерительных и охлаждающих установках. Эффективность таких устройств в значительной степени определяется свойствами используемых термоэлектрических материалов и технологией их получения.

Среди низкотемпературных термоэлектрических материалов наибольшее практическое распространение получили соединения на основе теллурида висмута (Bi_2Te_3), селенистого висмута (Bi_2Se_3) и сурьмянистого теллура (Sb_2Te_3). Эти материалы обладают высокими значениями коэффициента термоЭДС, удовлетворительной электропроводностью и относительно низкой теплопроводностью, что обеспечивает повышенную термоэлектрическую добротность в области температур, близких к комнатной. Особенно высокие показатели эффективности достигаются при легировании и создании твердых растворов n- и p-типа проводимости.

Однако, несмотря на благоприятные физические свойства исходных соединений, достижение стабильных и воспроизводимых термоэлектрических характеристик во многом зависит от технологии изготовления образцов. Известно, что термоэлектрические параметры материалов чувствительны к структурной однородности, размеру зерен, дефектности кристаллической решетки и распределению легирующих примесей. В этой связи выбор оптимального технологического метода получения полуэлементов является одной из ключевых задач при разработке эффективных термоэлектрических генераторов. Каждый из этих подходов имеет свои преимущества и недостатки. Так, монокристаллические образцы обладают высокими значениями подвижности носителей заряда, однако характеризуются низкими механическими свойствами и сложностью получения. Литые материалы, в свою очередь, подвержены ликвационной неоднородности, что приводит к значительному разбросу параметров. Образцы, полученные методом порошковой металлургии, отличаются большей механической прочностью и микроскопической однородностью, но требуют тщательного подбора режимов прессования и термообработки.

Особую актуальность приобретает разработка технологических схем, позволяющих минимизировать испарение компонентов при плавлении, обеспечить гомогенизацию расплава и получить материалы заданного состава с высокими значениями термоэлектрической добротности Z. В этом контексте перспективным является использование плавления под давлением инертного газа с применением специальных конструкций тиглей и затворов,

ISSN 3030-3907

что позволяет стабилизировать процесс сплавления и повысить качество получаемых слитков.

Постановка задачи и методы получения образцов. Для получения термоэлектрический материал пригодный для использования в ветвях термоэлементов термопреобразователей используются такие технологические приемы, которые помогают достижению требуемых физико-механических свойств и форм (монолитные, бездефектные аналогичные форме ветвей термоэлементов). Методы изготовления ветвей термоэлементов можно разделить на методы порошковой металлургии, металлургические методы и методы получения монокристаллических образцов. Заключительная операция – изготовление ветвей термоэлемента, т.е., заготовок из термоэлектрического материала – ставит совей задачей получение прочного монолитного термоэлектрического материала, однородного по составу и по своим термоэлекрическим свойствам. Материалы на основе теллурида висмута можно получать лабораторными методами такими как метод Бриджмана, зонная плавка, метод Чохральского, ампульный метод и т.д. [1-4] и производством ветвей термоэлементов.

В данной работе использована установка, в которой производится плавление полупроводниковых термоэлектрических материалов легирующими добавками путем введения инертного газа. Для сплавления шихты в качестве контейнера используется конусный кварцевый тигель (можно использовать обычный заводской трубчатый кварц, имеющий конусность), так как плавка ведется с затвором. По внутреннему диаметру тигля (рис.1), был подобран затвор-поплавок, который свободно передвигался внутри тигля образуя зазор. Шихту взвешивают в специальных весах и загружают в тигель, которой затем закрывают затвором.

Далее в стальную гильзу помещается кварцевый стакан (рис.1). К фланцу коллектора, болтами герметично затягиваясь своим фланцем, крепится гильза. Закрывается кран для разряжения воздуха в гильзе до 10^{-2} мм.рт.ст. После того, как значение вакуума в гильзе достигнет заданного уровня, и заполненяется инертным газом (в нашем случае аргоном) давлением до 1,5 атм. Когда температура достигает значения достаточного для плавления исходных компонентов, они начинают плавится. За счет плавления затвор опускается на поверхность расплава и вытесняет какую-то часть расплава в зазор. Вытесненная жидкая часть расплава входит в указанный зазор между стенками как в капилляр. В таком искусственно созданном капилляре скорость испарения жидкого расплава определяется только поверхностью капиллярного участка, поскольку остальная часть расплава ограничена стенками и дном тигля, и поверхностью затвора.

ISSN 3030-3907



Рис.1. Схема установки для сплавления термоэлектрических материалов под давлением

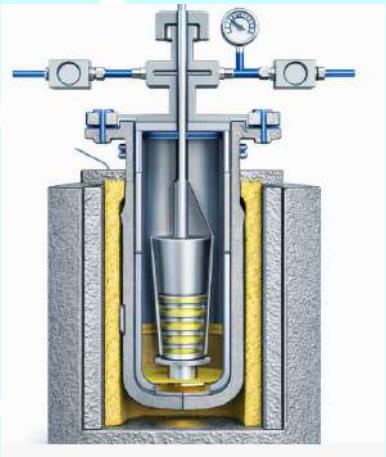


Рис.2. Схематическое изображение рабочей части для сплавления термоэлектрических материалов

Так как скорость испарения жидкости, при прочих равных условиях тем меньше, чем меньше выпуклость мениска, то скорость испарения расплава из капиллярного пространства оказывается незначительной, вследствие выравнивания мениска под действием избыточного давления аргона.

Таким образом, с использованием затвора можно сократить испарение расплава на поверхность и оставшейся открытой части расплава, за счет, изменения формы мениска в капиллярном пространстве. А также, возможность многократного использования контейнера, т.е., по завершении плавки перевернув тигель, можно с легкостью извлечь готовый сплав без повреждения затвора-поплавка. В следствии чего достигается экономия кварца. Когда температура печи достигает заданного значения происходит сплавление и гомогенизация сплава. Затем выдерживают печь в заданной температуре. После этого производится охлаждение гильзы до комнатной температуры с отключением печи и освобождение тигля от готового сплава.

Результаты и обсуждение. Как говорилось выше, термоэлектрические свойства низкотемпературных термоэлементов, в сильной степени зависят от технологии изготовления образцов (монокристаллы, направленные поликристаллы и прессованные образцы). Литые образцы, в принципе должны обладать более высокими значениями эффективности, но из-за ликвидационной неоднородности получается большой разброс в параметрах от точки к точке и от образца к образцу.

Получение однородных образцов заданной концентрации носителей заряда представляет собой сложную задачу. Для получения слитков n- и p-типа подготавливаются материалы различной чистоты и загружаются в кварцевый тигель, который помещается в стальную гильзу. Затем в гильзе создается вакуум до 10^{-2} мм.рт.ст. После этого, в гильзу заполняется аргон до 152 кПа, далее печь нагревается до 1023 К для расплавления исходных компонентов, и эта температура выдерживается в течении 30 минут. При

ISSN 3030-3907

этом сплав находится под давлением инертного газа (аргон), а давление последнего при температуре 1023 К достигает 405-406 кПа. По истечению заданного времени печь отключается от сети. В гильзу запускается воздух и извлекается кварцевый тигель. Так как ампула, которая используется в качестве кварцевого тигля имеет конусность, изготовленный сплав с легкостью достается из него.

Значительно более однородным в микроскопическом смысле получаются образцы, изготовленные методом порошковой металлургии. Механические свойства таких образцов также превосходят свойства кристаллов, которые легко расслаиваются по плоскостям спайности. Однако и здесь требуется подобрать оптимальный режим прессовки: давление, температура и время выдержки. Каждый из этих факторов сказывается на качестве образцов. Все параметры режима прессования менялись довольно в широких пределах: давление от 2,5 т/см^2 до 11 т/см^2, температура от 573К до 673К. Затем полученные слитки спекались при температуре 663К в течении 17 часов и выдерживались при комнатной температуре в течении 5 мин. Для прессования использовались фракции от 0,125 до 0,5 мм.

Далее был выбран метод изготовления полуветвей ТЭ прессованием. Основной причиной выбора этого метода является наличие установки, позволяющая использования данного метода. Прессование термоэлектрического материала для термогенераторов, осуществлялось в два этапа: холодное – при давлении 5,7 т/см^2 и горячее – при температуре 633К. Нами было выбрано давление 4,6 т/см^2 с выдержкой при этих условиях в течении 5 минут, согласно технологии, приведенной в [5]. Значение добротности для таких литых и прессованных образцов сплава p-типа при комнатной температуре Z=3-3,2·10^{-3} К$^{-1}$, но для твердых растворов n-типа такого равенства не получено, у литых образцов Z=2,8-3,2·10^{-3} К$^{-1}$, а для прессованных Z=2·10^{-3} К$^{-1}$ [6-10]. Такое различие Z для прессованных и литых образцов сплавов происходит за счет, совершенства структуры и высоких подвижностей носителей тока.

По результатам проведенных изучений различных технологий предполагалось, что возможно сплавы p-типа менее чувствительны к совершенству структуры, чем кристаллы n-типа [11]. Другой причиной такого различия может быть анизотропия термоэлектрических свойств низкотемпературных устройств, они должны подвергаться термообработке, чтобы их термоэлектрические свойства стабилизировались и не менялись во время работы. В процессе термообработки происходит выравнивание состава и некоторое дополнительное растворение компонентов, которые при кристаллизации не вошли в решетку, что сказывается в изменении термоэлектрических свойств [5]. Так в тройном дырочном сплаве α растет, σ немного падает, а $\alpha^2\sigma$ увеличивается; в тройном электронном сплаве увеличивается концентрация носителей и значение $\alpha^2\sigma$ [12]. Если образцы

ISSN 3030-3907

получены металлокерамическим способом, то в процессе отжига происходит рекристаллизация и спекание. Чем выше температура отжига, тем более интенсивно идут процессы гомогенизации. Температура спекания по теории порошковой металлургии составляет $0{,}7T_{пл}$. Отжиг же тройных сплавов при такой температуре, приводит к «распуханию» образцов и появлению микротрещин, а, следовательно, и к увеличению сопротивления. Для тройных сплавов оптимальной температурой отжига является интервал от 593К – 673К.

При этом испарение материала не влияет на термоэлектрические свойства. Поэтому, для отжига полуэлементов, максимальная температура отжига не должна превышать 703К. При выборе температуры отжига важно также, чтобы количество испарившегося вещества было ничтожным. Это исходит из того, что последнее не оказывало существенного влияния на изменение размеров полуэлементов. Поэтому отжиг полуэлементов проводился нами в вакуумированных кварцевых ампулах при температуре 663К в течении 17 часов. Выгрузка образцов осуществлялась после охлаждения печи. В период исследования, все измерения в данной работе проводились на полуэлементах, изготовленных металлокерамическим способом. Для оценки электрофизических свойств полученного полуэлемента, измерялись и исследовались его удельная электропроводность σ, коэффициент термоЭДС α и теплопроводность χ, при помощи которых определялась термоэлектрическая добротность полученного материала. Отметим, одним из основных целей данной работы являлась совершенствование технологии получения термоэлектрических материалов и сплавов, с повышенными значениями Z.

Вывод. В ходе выполненного исследования проанализированы и экспериментально апробированы технологии получения низкотемпературных термоэлектрических материалов на основе соединений теллурида висмута, селенистого висмута и сурьмянистого теллура. Показано, что выбор технологического метода изготовления оказывает определяющее влияние на структурную однородность, электрофизические характеристики и термоэлектрическую добротность материалов n- и p-типа проводимости. Установлено, что применение плавления под избыточным давлением инертного газа в условиях вакуума позволяет существенно снизить испарение летучих компонентов, обеспечить гомогенизацию расплава и получить слитки с более равномерным распределением легирующих примесей. Использование конструкции кварцевого тигля с затвором-поплавком способствует стабилизации формы мениска расплава и повышению воспроизводимости технологического процесса.

Сравнительный анализ литых и прессованных образцов показал, что материалы, полученные методом порошковой металлургии с последующим прессованием и термообработкой, характеризуются повышенной

ISSN 3030-3907

микроструктурной однородностью и улучшенными механическими свойствами. В то же время литые образцы демонстрируют более высокие значения термоэлектрической добротности Z, что связано с более высокой подвижностью носителей заряда и совершенством кристаллической структуры. Отмечено, что сплавы p-типа менее чувствительны к структурному совершенству по сравнению с материалами n-типа проводимости. Определены оптимальные режимы прессования и отжига полуэлементов, обеспечивающие стабилизацию термоэлектрических параметров и предотвращение деградации свойств в процессе эксплуатации. Показано, что правильно подобранная термообработка способствует выравниванию состава, снижению внутреннего напряженного состояния и повышению надежности термоэлектрических полуэлементов.

Полученные результаты подтверждают целесообразность комплексной оптимизации технологических режимов получения термоэлектрических материалов с целью повышения их эффективности и эксплуатационной стабильности. Разработанные и апробированные подходы могут быть использованы при создании высокоэффективных низкотемпературных термоэлектрических генераторов и преобразователей, а также служат основой для дальнейших исследований, направленных на повышение термоэлектрической добротности материалов на основе теллурида висмута.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. В.Пфанц. Зонная плавка // Металлургиздат. 1960, С.272.

2. C.Champness, P.Chiang, P. Parekh. Thermoelectric properties of Bi_2Te_3–Sb_2Te_3 alloys // Canadian Journal of Physics. 2011, 43, pp.653-669.

3. RU 2683807 C1, опубл.02.04.2019 Бюл. №10, МПК H01L 35/34 (2006.01), СПК H01L 35/34 (2018.08) Способ получения термоэлектрического материала p-типа проводимости на основе твердых растворов Bi_2Te_3-Sb_2Te_3

4. РФ№2509394 C1, опубл. 10.03.2014 Бюл. № 7, МПК H01L35/34 (2006.01) Способ получения термоэлектрического материала n-типа на основе твердых растворов Bi_2Te_3-Bi_2Se_3

6. М.И.Латипова, Я.Усмонов, М.Б.Набиев. Технология получения низкотемпературных термоэлектрических материалов на основе BiTeSe-BiSbTe под давлением инертного газа // Universum: технические науки. 2020. №10-3 (79) С.63-66.

7. А.М.Касимахунова, Я.Усманов, М.И.Латипова. Bi_2Te_3 асосидаги термоэлектрик материалларни олиш технологияси // Монография. Изд-во «Классик», Фергана. 2022, С.100.

8. M.Diuldin, A.Kasimaxunova, A.Cheremisin, M.Latipova, V.Tseiko, S.Rud, L.Tseiko, N.Vatin, V.Krasnoshchekov, V.Rud, N.Semenova. Features of bismuth

ISSN 3030-3907

telluride based ternary alloys for thermoelectric applications // E3S Web of Conferences. 2023, Volume 458, pp.1-10

9. А.М.Касимахунова, М.Б.Набиев, Я.Усманов, М.И.Латипова, З.М.Хамиджонов. Исследование термоэлектрических полупроводниковых материалов для высоко эффективных термоэлектрогенераторов // НамМТИ илмий-техника журнали. Наманган, 2020, Том 5, №1. С.125-130. (05.00.00; №33).

10. M.I.Latipova. Manufacturing of half-elements by deep alloying and the method of pressing powders by selecting the optimal pressing mode // Web of Scientist: International Scientific Research Journal. 2023, Volume 4, Issue 6, pp.345-34

11. M.I.Latipova. Selection of thermoelectric materials and production technologies for highly efficient thermoelectric generators // Mashinasozlik. Andijon. 2023, Том 1, №1, С.54-62

12. Я.Усмонов, М.Набиев, Т.Ахмедов, Н.Набиева, И.И.Юлдашева. Способ получения полупроводниковых материалов для термопреобразователей // Актуальные вопросы высшего профессионального образования, сборник научных трудов Международной научно-методической конференции. 2017, С.108-112.

13. А.Мамедов, З.А.Паримбеков, Ю.В.Рудь, М.Сергинов. Рекомбинационное излучение легированных кристаллов p-CdSiAs2 // Изв.АН ТССР, серия физ.-техн.хим. и геолог.наук. 1984, С.5.

ISSN 3030-3907