Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Панченко Виктория Петровна

ПОЛУЧЕНИЕ ТЕРМОСТАБИЛЬНОГО СРЕДНЕТЕМПЕРАТУРНОГО ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА В СИСТЕМЕ Zn-Sb

Специальность 2.2.3 – Технология и оборудование для производства материалов и приборов электронной техники

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
Кандидат физико-математических наук, доцент
Табачкова Наталия Юрьевна

Москва – 2022

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Термоэлектрический генератор (ТЭГ) рассматривается как компенсирующее устройство, позволяющее за счет утилизации выделяемого бросового тепла энергетической установкой, повысить её общую эффективность. Ключевыми преимуществами термоэлектрических генераторов является надежность, отсутствие движущихся частей, долговечность, простота управления, независимость от расположения в пространстве и простота конструкции. Коммерчески доступные термоэлектрические преобразователи энергии имеют КПД не более 10%. Низкое значение КПД сдерживает повсеместное применение таких устройств, особенно в условиях, когда в промышленности и транспорте в атмосферу сбрасывается колоссальное количество бросового тепла, которое можно было бы частично конвертировать в электричество. Именно поэтому, для термоэлектрических генераторов ключевым вопросом является повышение эффективности преобразования тепловой энергии в электрическую. На величину КПД ТЭГ существенно влияет качество термоэлектрического материала (ТЭМ), которое определяется величиной термоэлектрической добротности материала ZT и значением температурного диапазона, в котором работает ТЭГ. Поэтому одним из основных направлений исследований и разработок является повышение добротности термоэлектрического материала.

Диапазон температур 450–870 К является наиболее интересным для обеспечения работы термоэлектрических генераторов, предназначенных в первую очередь, для утилизации бросового тепла. В этом температурном диапазоне основными коммерческими материалами являются теллурид свинца (PbTe) и теллурид германия (GeTe), а также материалы на их основе. При этом свинец относится к вредным веществам; а теллур и германий относятся к довольно дорогим материалам. В настоящее время возрос интерес к материалам, которые по сравнению с традиционными среднетемпературными ТЭМ, доступны и дешевы. Антимонид цинка химического состава Zn_4Sb_3 является одним из наиболее перспективных среднетемпературных ТЭМ, благодаря низкой теплопроводности и хорошим электрофизическим свойствам. Однако получить однофазный материал β-Zn_4Sb_3 достаточно сложно. Во-первых, необходимо введение избыточного количества Zn для получения β-Zn_4Sb_3. Во-вторых, из-за избыточного цинка становится сложно получить однофазный материал в один этап синтеза. Так же одной из проблем для среднетемпературных термоэлектрических материалов Zn_4Sb_3 является неустойчивость материала при температурах эксплуатации. В этой связи актуальным является разработка технологической схемы получения эффективного и термостабильного материала на основе антимонида цинка.

На основании вышеизложенного **целью данной работы** является разработка технологии получения эффективного среднетемпературного термоэлектрического материала на основе β-Zn_4Sb_3 стабильного при температуре эксплуатации.

Для достижения указанной цели необходимо было решить следующие поставленные задачи:

1. Найти оптимальные технологические условия получения термостабильного материала на основе β-Zn_4Sb_3 с высокой термоэлектрической эффективностью.
2. Установить влияние отклонения от стехиометрического состава на возможность получения однофазного материала β-Zn_4Sb_3.
3. Определить влияние избыточного цинка и легирования индием на термоэлектрические свойства материала.
4. Установить зависимость термостабильности β-Zn_4Sb_3 от соотношения концентрации цинка и индия.

Научная новизна полученных результатов:

1. Установлена необходимость проведения синтеза с избытком Zn для воспроизводимого получения однофазного материала на основе β-Zn_4Sb_3.
2. Определены пределы растворимости In и Zn в фазе β-Zn_4Sb_3.
3. Найден состав $Zn_{3.85}In_{0.25}Sb_3$, обладающий термоэлектрической эффективностью ZT = 1,55, и доказана его термостабильность.

Практическая значимость работы:

1. Найдены технологические условия получения среднетемпературного материала на основе β-Zn_4Sb_3 с высокой величиной термоэлектрической эффективности.
2. Установлено, что однофазный материал на основе β-Zn_4Sb_3 воспроизводимо получается методом искрового плазменного спекания из синтезированного материала, взятого в стехиометрическом мольном соотношении с добавлением избыточного цинка.
3. Определены диапазоны концентраций избыточного цинка и легирующей примеси индия для получения однофазного и термостабильного материала на основе β-Zn_4Sb_3.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Технологические условия получения эффективного среднетемпературного термоэлектрического материала на основе β-Zn_4Sb_3, стабильного при температуре эксплуатации.
2. Доказательство необходимости введения избыточного Zn, относительно стехиометрического состава, для воспроизводимого синтеза фазы β-Zn_4Sb_3.
3. Влияние индия и избыточного цинка на термоэлектрическую эффективность β-Zn_4Sb_3.

4. Влияние легирования индием на термостабильность фазы β-Zn_4Sb_3.

Личный вклад

Планирование работы и постановка задач проводились автором совместно с научным руководителем. Автор самостоятельно разработала технологическую схему получения термоэлектрического материала на основе твердых растворов антимонида цинка, проводила синтез и спекание материала, измеряла свойства и анализировала результаты. Все исследования, связанные с изучением структуры материала, проходили при её непосредственном участии.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием сертифицированного оборудования и аттестованных методик исследования свойств материалов. Обоснованность и достоверность полученных результатов подтверждается публикациями в рецензируемых российских и зарубежных научных изданиях.

Основные результаты данной работы докладывались на научных конференциях:

1. V Российско-Японский научно-технический семинар «Современные методы анализа структуры материалов и их применение в материаловедении», 8 – 9 октября 2015 г., Москва, Россия.
2. XV Международная конференция по межзеренным и межфазным границам в материалах (iib-2016), 23 – 27мая 2016 г., Москва, Россия.
3. Седьмая Международная Конференция «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов», 2 – 5 октября 2017 г., Москва, Россия.
4. XV Межгосударственная Конференция “Термоэлектрики и их применения – 2016”, 15 – 16 ноября 2016 г., Санкт-Петербург, Россия.
5. 6th International Congress on Microscopy & Spectroscopy (INTERM 2019), 12 – 18 мая 2019 г., Олюдениз, Мугла, Турция.
6. Международный симпозиум «Перспективные материалы и технологии», 27 – 31 мая 2019 г., Брест, Беларусь.
7. The 38th International conference on Thermoelectrics and the 4th Asian Conference on Thermoelectrisc (ICT/ACT 2019), 30 июня – 4 июля 2019 г., Кёнджу, Южная Корея.
8. XV Международный Российско-Китайский Симпозиум «Новые материалы и технологии», 16 – 19 октября 2019 г., Сочи, Россия.
9. Международный симпозиум «Перспективные материалы и технологии», 23 – 27 августа 2021 г., Минск, Беларусь.
10. XVII Межгосударственная Конференция “Термоэлектрики и их применения – 2021”, 13 – 16 сентября 2021 г., Санкт-Петербург, Россия.

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 11 работ в российских и иностранных изданиях, в том числе цитируемых в базах данных Web of Science и Scopus.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитированной литературы из 109 наименований. Диссертация содержит 109 страниц, включая 46 рисунков и 8 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы диссертации, сформулированы цели и задачи исследования, показана научная новизна и практическая значимость работы.

Первая глава диссертации представляет собой аналитический обзор литературы, в котором рассмотрены основы теории термоэлектричества, современное состояние области. Приведен обзор работ, посвящённых получению и изучению структуры и термоэлектрических свойств соединений антимонида цинка и, в частности, соединения β-Zn_4Sb_3.

Вторая глава посвящена методам получения и исследования материала. Синтез термоэлектрического материала осуществляли методами механосинтеза (МХС) и прямого сплавления компонентов. Компактирование материала проводили методом искрового плазменного спекания (ИПС).

Исследование структуры проводили методами рентгеновской дифрактометрии, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии.

Измерения коэффициента Зеебека и удельного электросопротивления проводились в широком интервале температур от 294 до 723 К дифференциальным и четырёхзондовым методами, соответственно. Для определения теплопроводности материала проводились измерения температуропроводности и теплоемкости методами лазерной вспышки и методом сравнения на дифференциальном сканирующем калориметре, соответственно. Плотность образцов определяли методом гидростатического взвешивания.

В третье главе описаны результаты исследования твердых растворов антимонида цинка, полученных методом МХС с последующим процессом ИПС.

Были исследованы образцы Zn_4Sb_3 в стехиометрическом мольном соотношении, а также два образца с избыточным Zn – $Zn_{4,05}Sb_3$ и $Zn_{4,1}Sb_3$. Синтез проводили от 1 до 5 часов, с отбор и исследованием порошков после каждого часа.

После МХС порошки антимонида цинка представляли собой агломераты, состоящие из мелкодисперсных частиц. Средний размер частиц составлял ~ 25 нм и практически не изменялся с увеличением времени помола. По данным фазового анализа методом МХС не

удалось получить однофазных образцов. Все образцы после синтеза содержали две фазы Zn_4Sb_3 и ZnSb. При увеличении времени синтеза до 3 ч в порошках увеличивалось количество фазы Zn_4Sb_3, при дальнейшем увеличении времени МХС количество фазы Zn_4Sb_3 уменьшалось. Во всех образцах, исследованных составов, после синтеза основной фазой оставалась ZnSb. При одном времени синтеза количество фазы Zn_4Sb_3 увеличивалось с увеличением избыточного Zn в исходном составе. По результатам рентгенофазового анализа для дальнейшего компактирования были выбраны порошки, полученные после 3 ч синтеза. В таблице 1 приведен стехиометрический и фазовый состав синтезированных образцов после МХС в течение 3 часов.

Таблица 1 – Стехиометрический и фазовый состав материала после МХС в течение 3 часов.

Состав	Zn, at.%	Фазовый состав	Количество фазы, об.%
Zn_4Sb_3	57.14	β-Zn_4Sb_3 ZnSb	25 ± 5 75 ± 5
$Zn_{4.05}Sb_3$	57.86	β-Zn_4Sb_3 ZnSb	33 ± 5 67 ± 5
$Zn_{4.1}Sb_3$	58.57	β-Zn_4Sb_3 ZnSb	45 ± 5 55 ± 5

Для компактирования материала использовали метод ИПС. Спекание проводили при температуре 673 К, давлении 40 и 100 МПа, выдержка при температуре спекания – 5 минут.

В таблице 2 приведены режимы ИПС, фазовый состав и плотность спеченных образцов.

Таблица 2 – Фазовый состав и плотность объемных материалов после ИПС.

Образец	Давление ИПС, МПа	Фазовый состав	Плотность, г/см^3
Zn_4Sb_3	40	ZnSb	6.05
$Zn_{4.05}Sb_3$	40	β-Zn_4Sb_3 + ZnSb	6.21
$Zn_{4.1}Sb_3$	40	β-Zn_4Sb_3 + ZnSb + Zn	6.30
Zn_4Sb_3	100	β-Zn_4Sb_3 + ZnSb	6.22
$Zn_{4.05}Sb_3$	100	β-Zn_4Sb_3	6.33
$Zn_{4.1}Sb_3$	100	β-Zn_4Sb_3	6.35

Из данных, представленных в таблице 2, видно, что на фазовый состав объемного термоэлектрического материала, полученного ИПС, влияет и давление компактирования и содержание избыточного Zn в синтезируемом материале. Так в образце, синтезированном без избыточного Zn и спеченном при давлении 40 МПа, фазовый анализ показывает наличие только одной фазы во всем объеме материала – ZnSb. Несмотря на то, что в исходном синтезированном материале присутствовали обе фазы Zn_4Sb_3 и ZnSb, фаза Zn_4Sb_3 оказалась

неустойчивой и после ИПС в образце была обнаружена только термодинамически устойчивая фаза ZnSb. В образцах $Zn_{4.05}Sb_3$ с добавлением небольшого количества избыточного Zn после ИПС при давлении 40 МПа объемные образцы содержали две фазы Zn_4Sb_3 и ZnSb. При увеличении содержания избыточного Zn в образцах $Zn_{4.1}Sb_3$ удалось получить после ИПС при давлении 40 МПа однофазный материал Zn_4Sb_3 в основном объеме образца. Но в тонких поверхностных слоях с одной и с другой стороны образца было обнаружено изменение фазового состава. С одной стороны образца кроме фазы Zn_4Sb_3 наблюдали присутствие Zn. С другой стороны образца, поверхностный слой содержал только фазу ZnSb. Так как спекание методом ИПС осуществляется пропусканием постоянного импульсного электрического тока через компактируемый материал, то сделано предположение, что с пропусканием электрического тока происходила электромиграция ионов цинка к катоду. Это привело к образованию слоя содержащего цинк на поверхности образца со стороны катода и к образованию обедненного цинком слоя, а именно ZnSb на поверхности образца со стороны анода. На рисунке 1 приведены дифрактограммы образца $Zn_{4.1}Sb_3$ после ИПС при давлении 40 МПа, полученные от поверхности и объема образца.

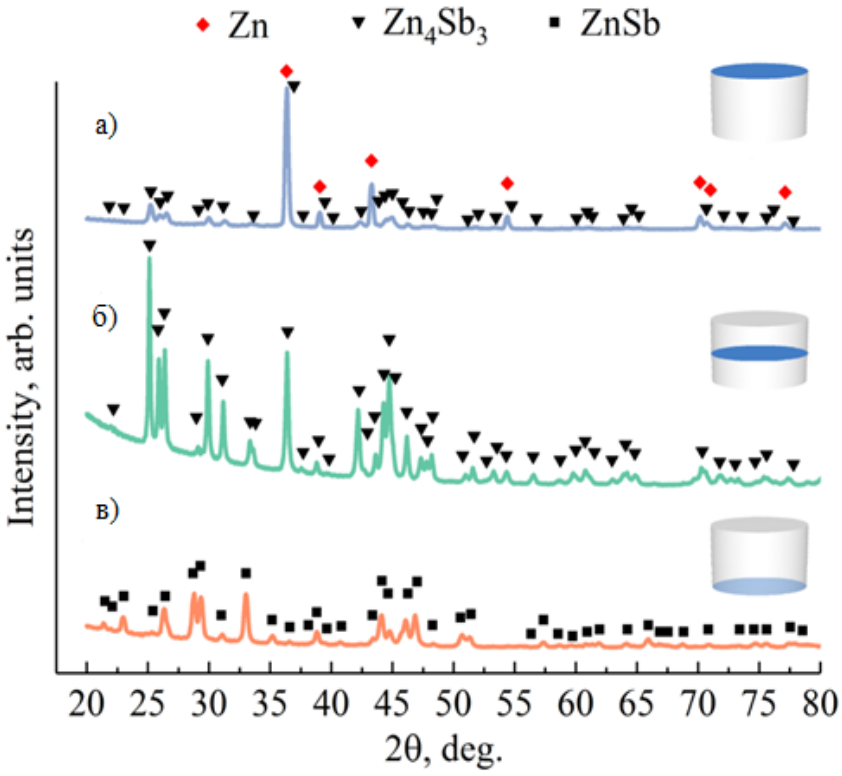

Рисунок 1 – Дифрактограммы от разных участков образца $Zn_{4.1}Sb_3$ после ИПС при давлении 40 МПа: (а) верхняя часть образца; (б) – объем образца; (в) – нижняя часть образца.

В образцах, полученных при давлении ИПС 100 МПа, не было обнаружено неоднородного распределения фазового состава в объеме образца. Увеличение давления

спекания с 40 до 100 МПа за счет увеличения контактных зон приводит к уменьшению среднего значения пропускаемого электрического тока с 600 А до 370 А и позволяет подавить миграцию Zn под действием пропускаемого тока.

Анализ фазового состава показал, что увеличение давления спекания и, соответственно, уменьшение величины пропускаемого электрического тока через образец позволяет получить однофазный материал Zn_4Sb_3 во всем объеме образца, но только в материале, синтезированном с избыточным Zn относительно стехиометрического состава.

На рисунке 2 представлены температурные зависимости электропроводности, коэффициента Зеебека, общей теплопроводности и решеточной теплопроводности полученных образцов.

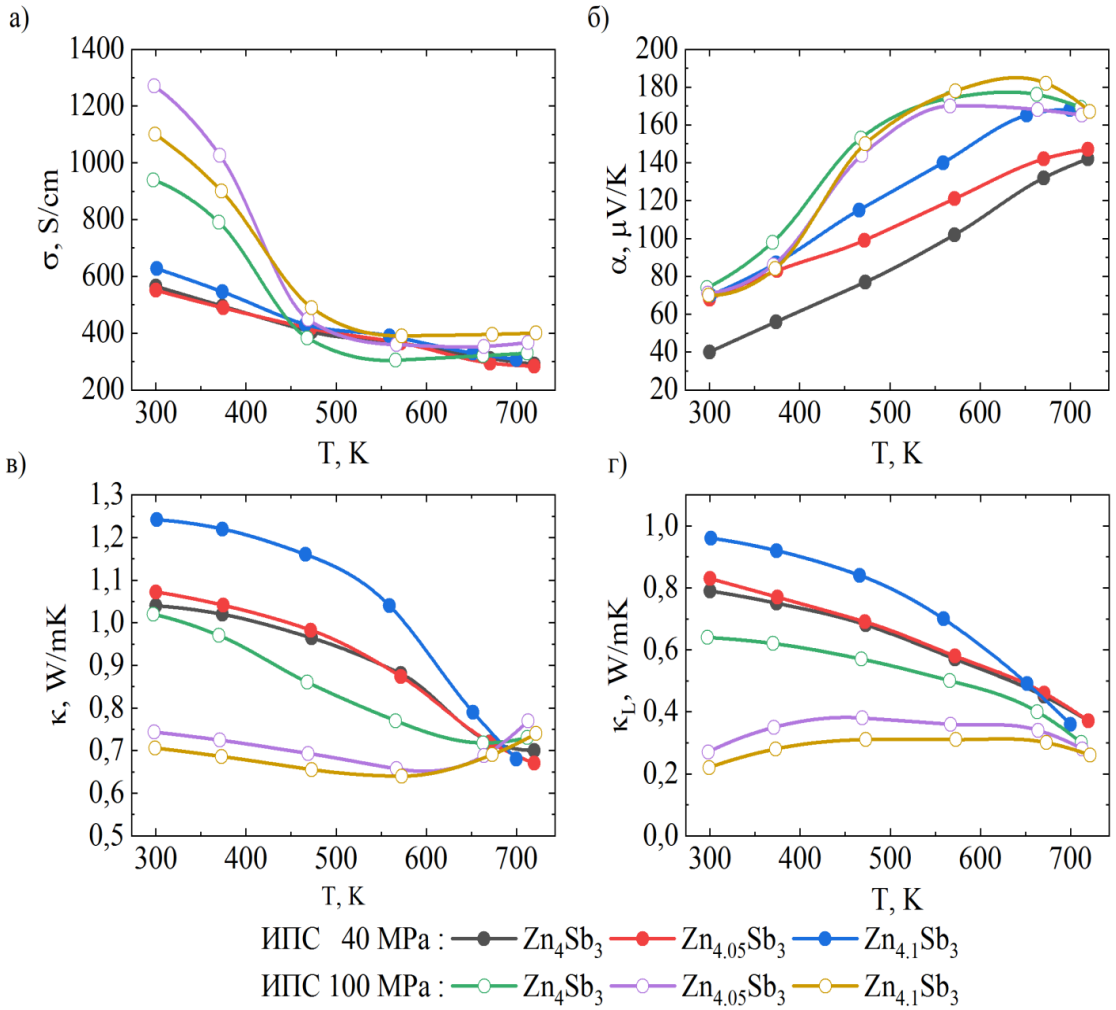

Рисунок 2 – Температурные зависимости (а) электропроводности, (б) коэффициента Зеебека, (в) теплопроводности и (г) решеточной теплопроводности образцов $Zn_{4+x}Sb_3$, полученных методом МХС.

Образцы, полученные при давлении спекания 40 МПа, демонстрируют более низкую электропроводность во всем температурном диапазоне, чем образцы такого же состава,

полученные при давлении спекания 100 МПа. Это объясняется тем, что при высоком давлении удалось получить материал, состоящий в основном из фазы β-Zn_4Sb_3. На температурных зависимостях удельной проводимости образцов, полученных при 100 МПа, с ростом температуры наблюдается уменьшение электропроводности в области от 300 до 560 К (рисунок 2а), а затем небольшой рост электропроводности из-за собственного возбуждения полупроводника выше температуры 560 К. Резкое уменьшение значений электропроводности между 300 и 475 К характерно для фазы β-Zn_4Sb_3, в которой наблюдается разложение с образованием фазы ZnSb по типу $Zn_4Sb_3 \rightarrow 3ZnSb + Zn$ [1].

На рисунке 2в показана температурная зависимость теплопроводности исследуемых образцов. Минимальной теплопроводностью обладают образцы, содержащие после процесса компактирования только фазу β-Zn_4Sb_3, полученные при давлении спекания 100 МПа. Самое высокое значение теплопроводности наблюдали у образца $Zn_{4.1}Sb_3$, полученного при 40 МПа. Увеличение теплопроводности в данном образце вызвано электролитическим разложением материала с образованием металлического цинка. Теплопроводность двухфазных образцов (Zn_4Sb_3 и ZnSb), не содержащих свободного цинка, имеет промежуточные значения. Небольшое увеличение значений теплопроводности выше 560 К связано с вкладом электронного вклада теплопроводности. Рассчитанная решеточная составляющая общей теплопроводности как функция температуры показана на рисунке 2г, где образцы, спеченные при 100 МПа и содержащие только фазу β-Zn_4Sb_3, имеют самые низкие значения решеточной теплопроводности. Образцы с неоднородным фазовым составом имеют более высокие значения решеточной теплопроводности.

Температурная зависимость *ZT* образцов приведена на рисунке 3. Наибольшими значениями *ZT* обладает однофазный материал β-Zn_4Sb_3 во всем интервале температур. Максимальное значение $ZT \sim 1{,}28$ при 673 К получено для материала состава $Zn_{4.1}Sb_3$, спеченного при давлении 100 МПа.

Помимо высоких термоэлектрических характеристик материала важна его термостабильность, ведь термоэлектрические генераторы, в которых применяются данные материалы, предназначены для продолжительной работы в течение нескольких тысяч часов, к тому же генератор может работать как при максимально возможной рабочей температуры, так и в циклах нагрева-охлаждения. Для оценки возможности коммерческого применения материалов на основе Zn_4Sb_3 была проведена оценка термостабильности его свойств в рабочем диапазоне температур для данного материала от 273 до 723 К.

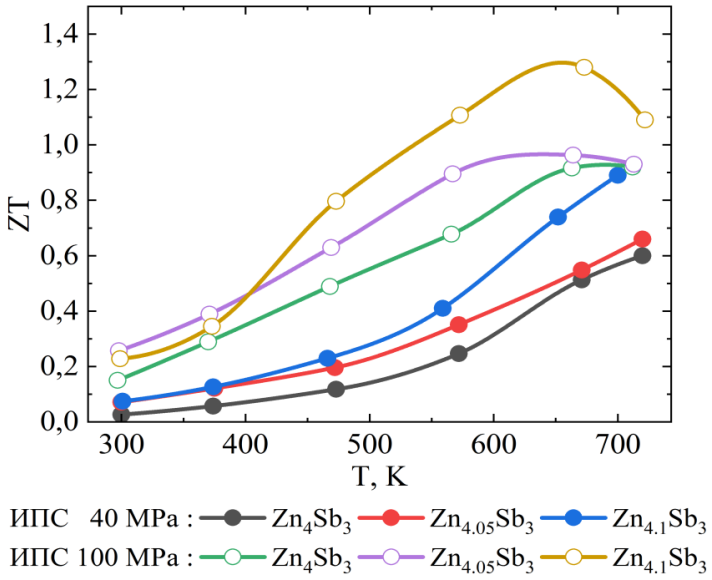

Рисунок 3 – Температурные зависимости термоэлектрической добротности образцов $Zn_{4+x}Sb_3$, полученных методом МХС.

Фазовый анализ образцов, прошедших пять циклов нагрев-охлаждение, показал, что все образцы содержат фазу ZnSb. Однако, в образце $Zn_{4.1}Sb_3$, спеченном при давлении 100 МПа, содержание фазы ZnSb было минимальным, по сравнению с другими исследуемыми образцами, и составило ~ 10 вес.%.

Такая деградация материала сказалась и на его термоэлектрических свойствах. Так в образце $Zn_{4.1}Sb_3$, спеченном при давлении 100 МПа, после термоциклирования и образования второй фазы, а именно ZnSb, электропроводность в области температур от 300 до 400 К уменьшилась на 40%, а коэффициент Зеебека увеличился на 50–60%, то есть произошли компенсирующие друг друга изменения значений электропроводности и коэффициента Зеебека. Выделение второй фазы ZnSb в образце $Zn_{4,1}Sb_3$ оказало сильное влияния на теплопроводность, вследствие чего величина теплопроводности в ходе термоциклирования увеличилась на 20–50%. Значение термоэлектрической эффективности материала снизилось на 10–20%. В результате максимум термоэлектрической эффективности в образце $Zn_{4.1}Sb_3$, спеченном при давлении 100 МПа, упал на 20% и при температуре 665 К составляет $ZT \approx 1{,}0$.

В четвертой главе изложены результаты исследования твердых растворов антимонида цинка, полученных методом прямого сплавления компонентов с последующим процессом ИПС. При выборе синтезируемых составов, использовался опыт, полученный при оптимизации состава материала, синтезированного методом МХС, а также выбора режимов ИПС.

Были исследованы образцы, полученные с содержанием Zn и Sb в стехиометрическом мольном соотношении и с добавлением разного количества избыточного Zn. В таблице 3 приведены исследуемые образцы с указанием содержания в них цинка.

Таблица 3 – Атомные и весовые доли Zn в исследуемых образцах

Образец	Zn_4Sb_3	$Zn_{4.05}Sb_3$	$Zn_{4.1}Sb_3$	$Zn_{4.15}Sb_3$	$Zn_{4.2}Sb_3$
Zn, ат.%	57.14	57.86	58.57	59.28	60.00
Zn, мас.%	41.72	42.02	42.12	42.62	42.92

На рисунке 4 приведены дифрактограммы исследуемых образцов после синтеза.

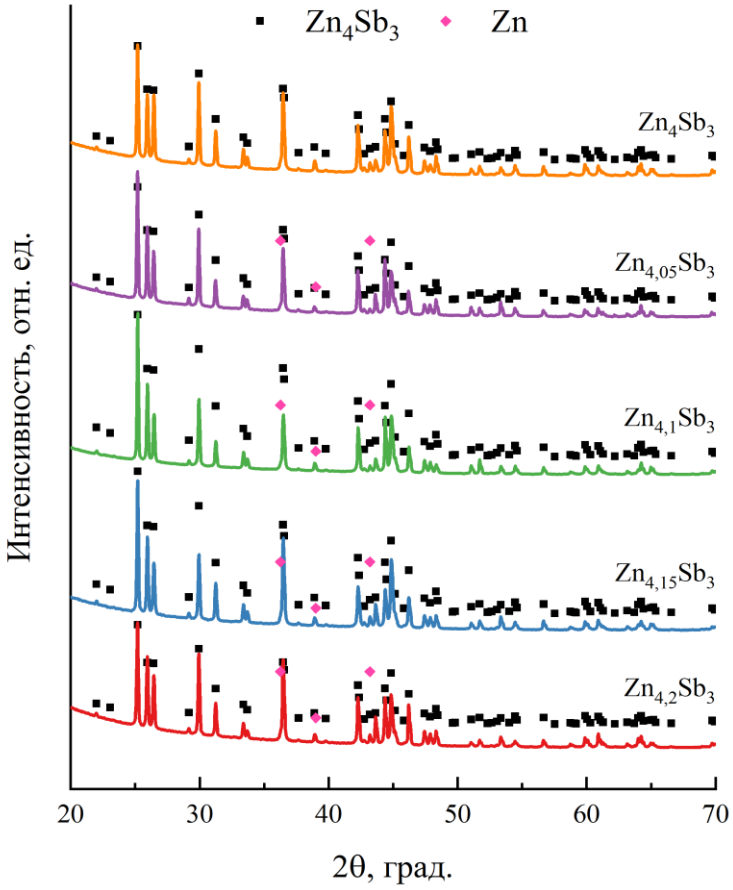

Рисунок 4 – Дифрактограммы образцов $Zn_{4+x}Sb_3$ после синтеза.

На дифрактограмме от образцов, синтезированных в стехиометрическом мольном соотношении без добавления избыточного Zn, присутствуют только дифракционные максимумы соответствующие фазе Zn_4Sb_3. Во всех остальных образцах, кроме фазы Zn_4Sb_3 наблюдали еще дифракционные максимумы, соответствующие фазе металлического Zn.

По результатам фазового анализа установлено, что количество фазы Zn в образцах после синтеза увеличивалось при увеличении содержания Zn в исходной шихте. Наибольшее количество Zn (2.3 вес.%) во второй фазе наблюдали для образца $Zn_{4.2}Sb_3$. Несмотря на выделение Zn во вторую фазу в образцах после синтеза, параметр решетки *a* для фазы β-Zn_4Sb_3 растет при увеличении содержания Zn в исходной шихте, что говорит о растворении избыточного Zn в фазе β-Zn_4Sb_3 с образованием твердого раствора. При этом линейный

характер изменения параметра решетки свидетельствует о том, что избыточный Zn входит в твердый раствор по механизму внедрения и тип твердого раствора не меняется в зависимости от содержания Zn в исходной шихте. Параметр решетки *c* не изменяется и для всех образцов составляет ~ 12.433 Å.

Повторные серии экспериментов по получению антимонида цинка методом прямого сплавления компонентов при тех же режимах синтеза показали, что фаза β-Zn_4Sb_3 воспроизводимо получается, только при синтезе материала с избытком Zn относительно стехиометрического состава. Для образцов, полученных без избытка Zn, после синтеза кроме фазы β-Zn_4Sb_3 иногда наблюдали присутствие второй фазы ZnSb в разном количестве.

На рисунке 5 приведены дифрактограммы от образцов $Zn_{4+x}Sb_3$ после ИПС.

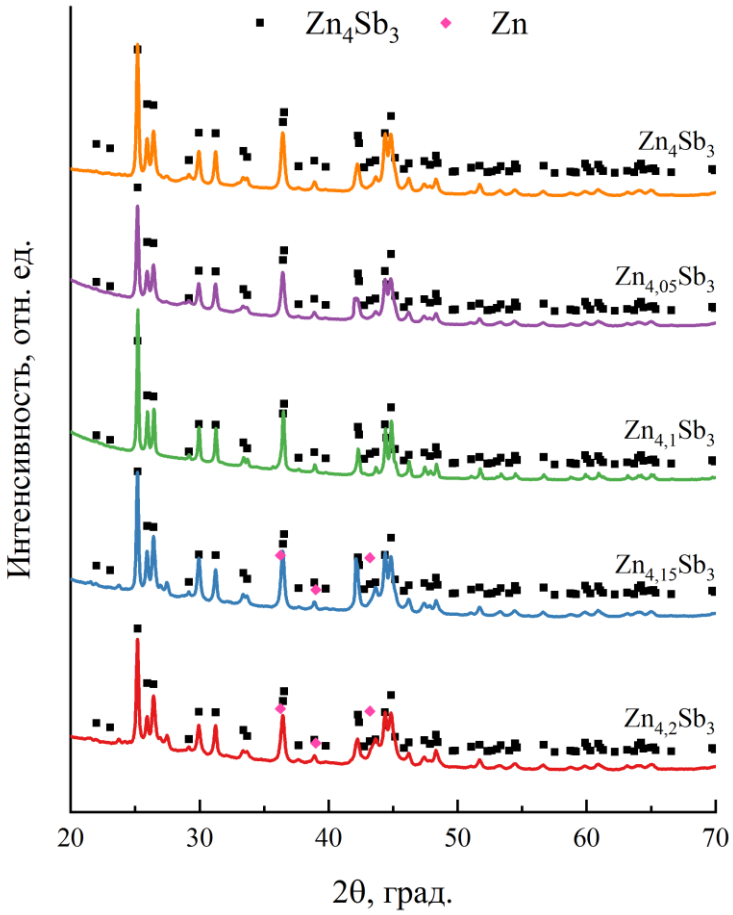

Рисунок 5 – Дифрактограммы образцов $Zn_{4+x}Sb_3$, полученных методом прямого сплавления компонентов с последующим компактированием методом ИПС.

После ИПС образцы состава Zn_4Sb_3 были однофазными и содержали только фазу β-Zn_4Sb_3 во всем объеме спеченного материала. Фазовый состав образцов $Zn_{4.05}Sb_3$ и $Zn_{4.1}Sb_3$ изменился – после ИПС произошло растворение фазы избыточного цинка, и были обнаружены дифракционные максимумы, принадлежащие только фазе β-Zn_4Sb_3. В образцах $Zn_{4.15}Sb_3$ и $Zn_{4.2}Sb_3$ фазовый состав после спекания не изменился, образцы по-прежнему были

двухфазными и кроме фазы β-Zn_4Sb_3 в объёме образцов наблюдали выделения избыточного Zn. Но количество Zn в образцах после спекания уменьшилось по сравнению с количеством цинка в образцах после синтеза.

Параметры решетки для фазы β-Zn_4Sb_3 увеличиваются для всех образцов после консолидации методом ИПС по сравнению с параметрами решетки β-фазы в образцах после синтеза. Такое изменение параметров возможно связано с растворением избыточного цинка в ходе процесса ИПС. Параметры решетки β-Zn_4Sb_3 увеличиваются при увеличении содержания цинка в образцах $Zn_{4+x}Sb_3$ до $x = 0.1$, при дальнейшем увеличении содержания цинка в образцах параметры решетки практически не изменяются.

На рисунке 6 представлены температурные зависимости электропроводности, коэффициента Зеебека, общей теплопроводности и решеточной теплопроводности образцов $Zn_{4+x}Sb_3$, полученных методом прямого сплавления компонентов и скомпактированных методом ИПС. Сравнивая образцы разного состава можно сказать, что с ростом содержания межузельного цинка в β-Zn_4Sb_3, из-за снижения концентрации носителей заряда, наблюдается снижение электропроводности. Значения коэффициента Зеебека у всех образцов увеличиваются с повышением температуры. Минимальной теплопроводностью обладают однофазные образцы Zn_4Sb_3, $Zn_{4,05}Sb_3$, $Zn_{4,1}Sb_3$. При увеличении содержания межузельного цинка в образцах β-Zn_4Sb_3 значения теплопроводности сначала уменьшаются. Однако дальнейшее увеличение количества цинка в образцах приводит к образованию фазы чистого металлического цинка, которая была обнаружена в образцах $Zn_{4.15}Sb_3$ и $Zn_{4.2}Sb_3$, что негативно сказывается на теплопроводности исследуемых образцов. Значения решеточной теплопроводности приведены на рисунке 6г. Решеточная теплопроводность снижается в образцах, содержащих только фазу β-Zn_4Sb_3, с увеличением количества цинка в образцах, что связано с увеличением количества межузельного цинка в решетке и, соответственно, с ростом структурной неупорядоченности. Сравнивая $\varkappa_L$ образцов $Zn_{4+x}Sb_3$, полученных разными методами, можно сказать, что решеточная теплопроводность однофазных образцов Zn_4Sb_3, полученных методом МХС, ниже, чем у образцов полученных методом прямого сплавления компонентов. Однако общая теплопроводность $\varkappa$ для однофазных образцов β-Zn_4Sb_3, полученных разными методами, имеет сопоставимые значения или отличается незначительно.

Температурная зависимость ZT образцов $Zn_{4+x}Sb_3$ приведена на рисунке 7.

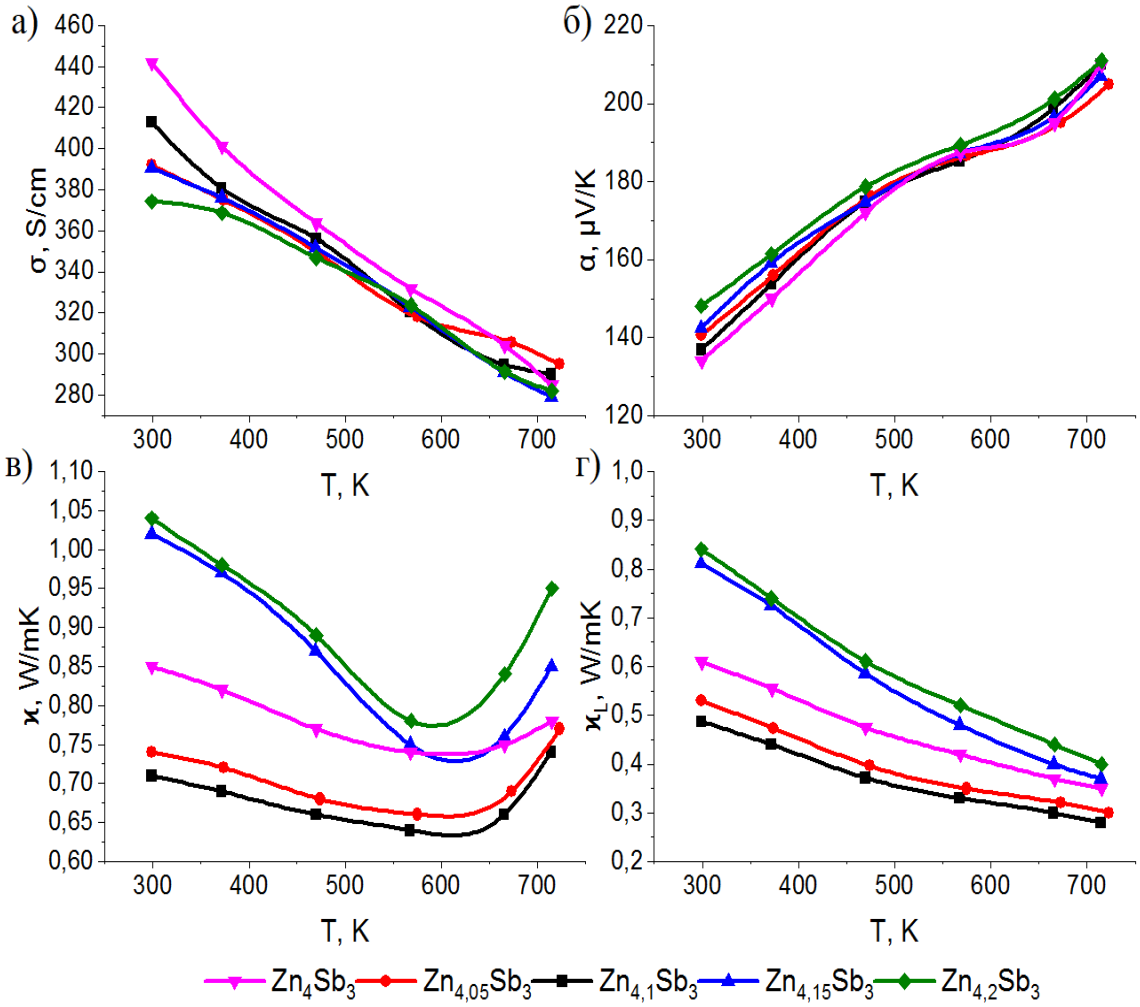

Рисунок 6 – Температурные зависимости (а) электропроводности, (б) коэффициента Зеебека, (в) теплопроводности и (г) решеточной теплопроводности образцов $Zn_{4+x}Sb_3$.

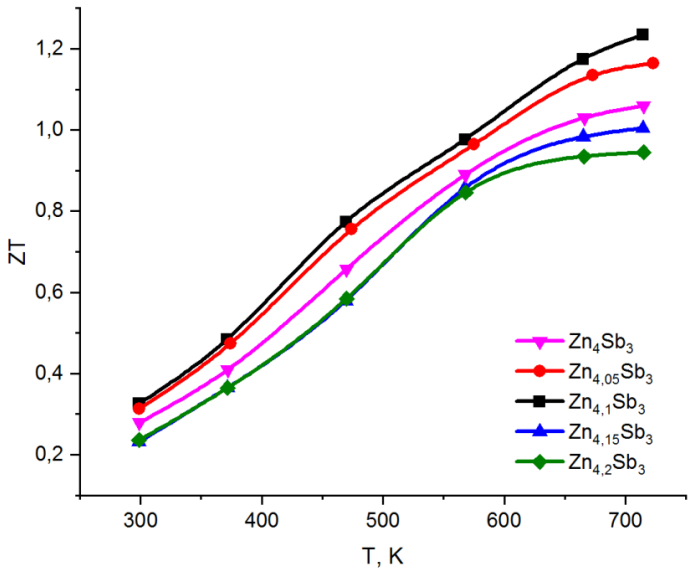

Рисунок 7 – Температурные зависимости термоэлектрической добротности образцов $Zn_{4+x}Sb_3$.

Минимальные значения *ZT* во всем интервале температур наблюдали для образцов состава $Zn_{4.15}Sb_3$ и $Zn_{4.2}Sb_3$. Это связано с присутствием в данных образцах второй фазы Zn. Для однофазных образцов Zn_4Sb_3, $Zn_{4,05}Sb_3$, $Zn_{4,1}Sb_3$ значения *ZT* увеличиваются при увеличении содержания Zn в исходной шихте. Наибольшими значениями *ZT* обладает однофазный материал β-Zn_4Sb_3 во всем интервале температур. Максимальное значение *ZT* ~ 1,23 при 714 К получено для образца $Zn_{4,1}Sb_3$.

Была проведена оценка термостабильности свойств и фазового состава образцов $Zn_{4+x}Sb_3$, полученных методом сплавления компонентов. На рисунке 8 приведены дифрактограммы исследуемых образцов после 5 циклов нагрева-охлаждения.

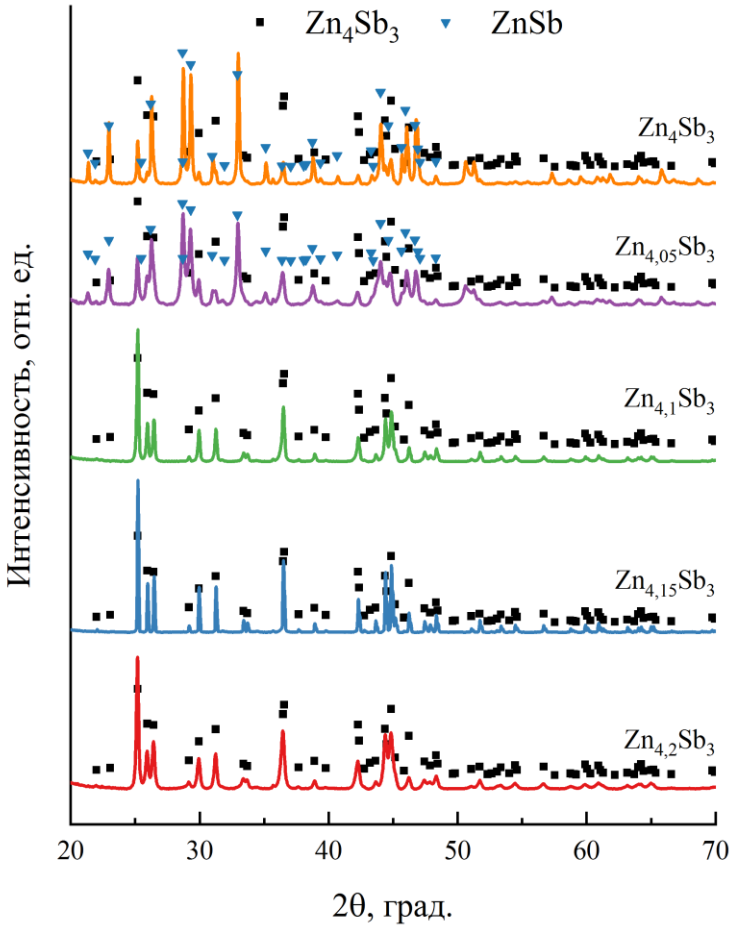

Рисунок 8 – Дифрактограммы образцов $Zn_{4+x}Sb_3$ после термоциклирования.

Фазовый анализ образцов, прошедших пять циклов нагрев-охлаждение, показал, что образцы, полученные со стехиометрическим мольным соотношением компонентов Zn_4Sb_3 и содержащие небольшое количество избыточного цинка ($Zn_{4.05}Sb_3$), были двухфазные и содержали Zn_4Sb_3 и ZnSb. Разложение материала с невысоким содержанием цинка объясняется переходом $Zn_4Sb_3 \rightarrow Zn_{4+\delta}Sb_3 + ZnSb$ [2, 3]. Такая деградация структуры характерна для фазы β-Zn_4Sb_3 и связана с переходом атомов цинка из междоузельных позиций (характерных для фазы β-Zn_4Sb_3) в позиции решетки. Остальные исследуемые образцы, $Zn_{4.1}Sb_3$, $Zn_{4.15}Sb_3$, $Zn_{4.2}Sb_3$,

после испытаний на термоциклирование остались однофазными и содержали только фазу Zn_4Sb_3. Параметры решетки для фазы β-Zn_4Sb_3 после 5 циклов нагрева-охлаждения заметно уменьшились по сравнению с параметрами решетки β-фазы после процесса компактирования методом ИПС. Такие изменения параметра кристаллической решетки, возможно, связаны с обеднением твердого раствора внедрения атомами цинка.

На рисунке 9 представлены температурные зависимости термоэлектрических свойств образцов, прошедших термоциклические испытания.

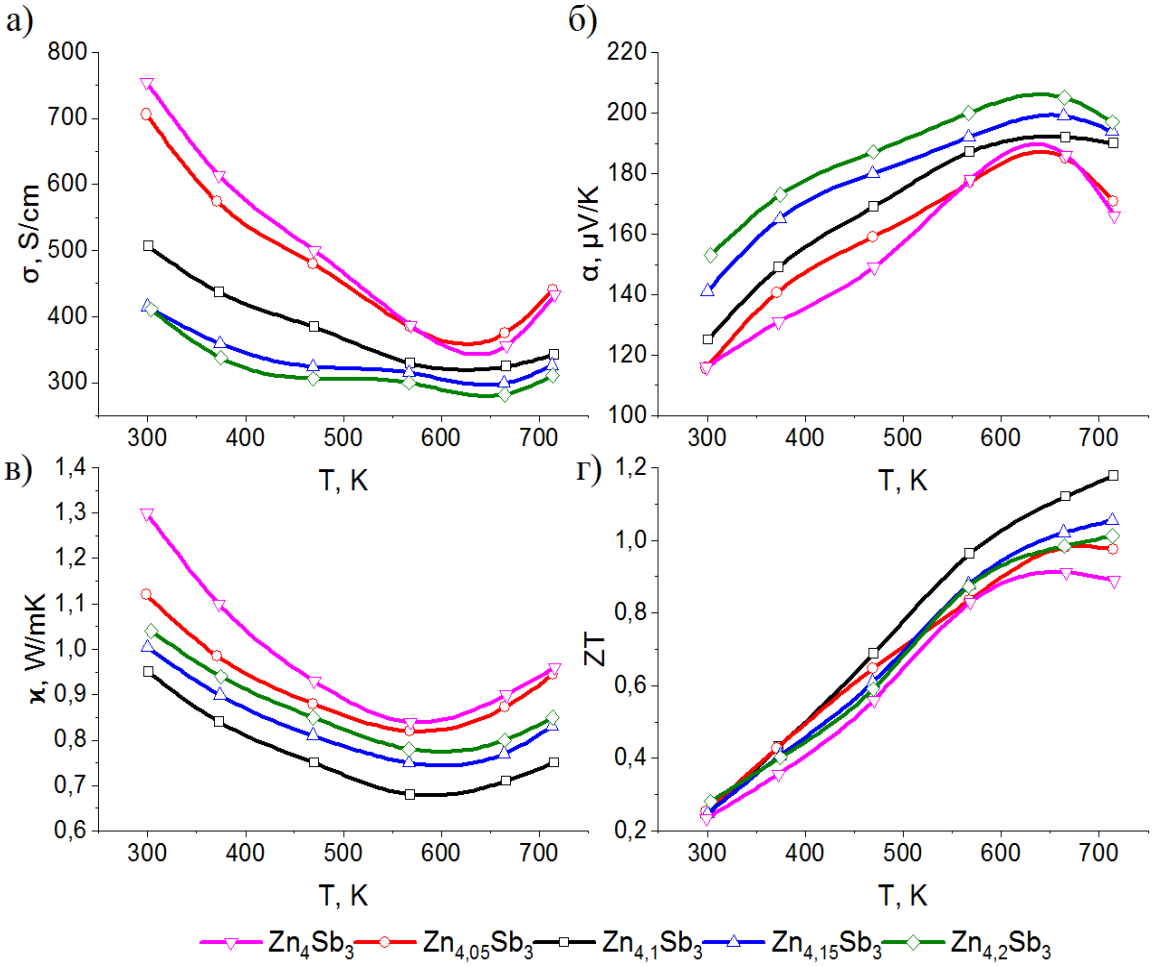

Рисунок 9 – Температурные зависимости (а) электропроводности, (б) коэффициента Зеебека, (в) теплопроводности и (г) термоэлектрической эффективности образцов $Zn_{4+x}Sb_3$ после термоциклирования.

В образцах после термоциклических испытаний значения электропроводности снижаются с увеличением содержания количества цинка. Значения коэффициента Зеебека у всех образцов увеличиваются с повышением температуры. Резкое падение электропроводности для образцов Zn_4Sb_3 и $Zn_{4,05}Sb_3$ характерно для образцов, в которых помимо фазы β-Zn_4Sb_3

выделяется фаза ZnSb. Теплопроводность двухфазных образцов во всем диапазоне температур выше теплопроводности образцов, содержащих только β-Zn_4Sb_3.

Сравнивая образцы $Zn_{4+x}Sb_3$ до и после термоциклирования, можно сказать, что после термоциклических испытаний в образцах, содержащих две фазы (ZnSb и Zn_4Sb_3), значения электропроводности в области 300–500 К увеличились на 40–80%, а коэффициент Зеебека уменьшился на 10–15%. Термоэлектрическая добротность образцов Zn_4Sb_3 и $Zn_{4,05}Sb_3$ после термоциклирования снизилась на 15%, что связано с выросшей теплопроводностью после циклических испытаний, вследствие выделения в данных образцах фазы ZnSb. Добротность образцов $Zn_{4,15}Sb_3$ и $Zn_{4,2}Sb_3$ увеличилась до 5–10%, что связано с растворением второй фазы металлического цинка в ходе термоциклирования.

Наибольшими значениями *ZT* после термоциклирования обладает образец $Zn_{4,1}Sb_3$, показавший минимальные значения теплопроводности после термоциклических испытаний во всем диапазоне температур. Максимальное значение термоэлектрической добротности для $Zn_{4,1}Sb_3$ после термоциклирования незначительно снизилось и составило ~ 1,18 при 715 К. Увеличение теплопроводности, и как следствие снижение термоэлектрической добротности, после термоциклирования в однофазных образцах говорит об обеднении твердого раствора атомами межузельного цинка, что позволяет сделать вывод о недостаточности наличия межузельного цинка для термостабильности материала.

В пятой главе изложены результаты исследования влияния легирования индия на структуру, термостабильность и термоэлектрические свойства β-Zn_4Sb_3.

В качестве исходного состава использовали стехиометрию $Zn_{4.1}Sb_3$. Методом прямого сплавления компонентов были синтезированы образцы $Zn_{4,1-x}In_xSb_3$ (x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.30 и 0.35).

На рисунке 10 приведены дифрактограммы от образцов антимонида цинка, легированных In, после синтеза методом прямого сплавления компонентов. Для всех синтезируемых образцов на дифрактограммах, кроме отражений принадлежащих фазе β-Zn_4Sb_3, присутствуют дифракционные максимумы, соответствующие фазе металлического Zn. Для составов $Zn_{4,1-x}In_xSb_3$ (x = 0.2, 0.25, 0.30 и 0.35) на дифрактограммах наблюдали еще отражения от фазы InSb.

На рисунке 11 приведено изменение параметра решетки фазы $Zn_{4,1-x}In_xSb_3$ в зависимости от концентрации In в твердом растворе.

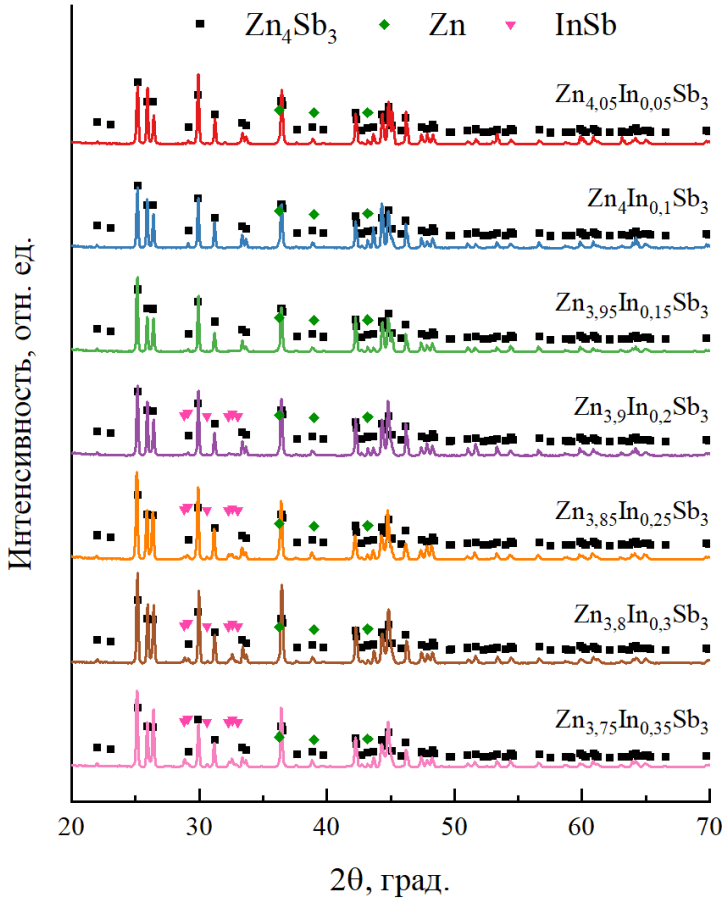

Рисунок 10 – Дифрактограммы от образцов $Zn_{4,1-x}In_xSb_3$ после синтеза методом прямого сплавления компонентов.

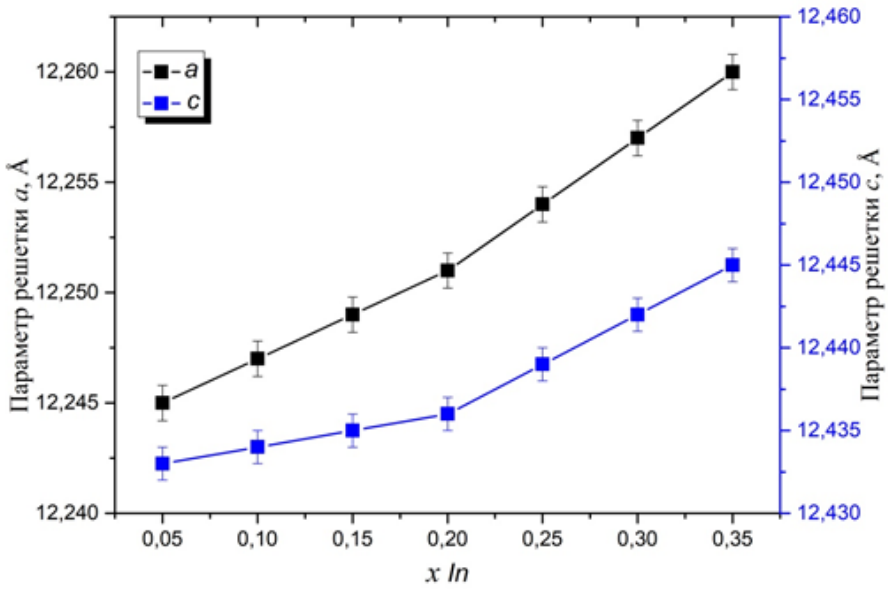

Рисунок 11 – Изменение параметра решетки фазы $Zn_{4,1-x}In_xSb_3$ в зависимости от концентрации In в твердом растворе.

Как следует из данных приведенных на рисунке 11 параметры решетки *a* и *c* практически линейно увеличиваются при увеличении концентрации In в твердом растворе $Zn_{4,1-x}In_xSb_3$. Параметр решетки *a* увеличивается сильнее, чем параметр решетки *c*. При концентрации In $x \geq 0.2$ наклон линейной зависимости параметров решетки $Zn_{4,1-x}In_xSb_3$ увеличивается. Наличие излома на графике зависимости параметров решетки фазы $Zn_{4,1-x}In_xSb_3$ от концентрации In может говорить об изменение механизма растворения In в фазе β-Zn_4Sb_3. При $0.05 \leq x \leq 0.2$ индий входит в решетку антимонида цинка по механизму замещения. Ионные радиусы In^{3+} и Zn^{2+} равны 0,81 и 0,74 Å соответственно. Поэтому при образовании твердого раствора, в котором ионы In замещают ионы Zn параметры решетки фазы $Zn_{4,1-x}In_xSb_3$, и соответственно объем ячейки, будут увеличиваться. Замещение ионов Zn ионами In может способствовать увеличению количество атомов цинка в межузельных позициях, что должно способствовать повышению стабильности фазы β-Zn_4Sb_3. При концентрации In $x \geq 0.2$ изменяется механизм растворения, увеличение наклона на линейной зависимости параметра решетки от концентрации In позволяет предположить, что In растворяется в решетке также в междоузлиях.

По результатам качественного и количественного фазового анализа установлено, что во всех образцах количество фазы металлического Zn уменьшается при увеличении содержания In. В образцах $Zn_{4,1-x}In_xSb_3$ при $x \geq 0.2$ кроме фаз β-Zn_4Sb_3 и Zn присутствовала еще фаза InSb, количество которой увеличивалось при увеличении содержания In.

Фазовый состав образцов после спекания отличался от фазового состава после синтеза. Наличие вторых фаз, таких как Zn и InSb, в образцах после спекания не наблюдали. Во всех образцах, кроме $Zn_{3.75}In_{0.35}Sb_3$, на дифрактограммах присутствовали только отражения от фазы β-Zn_4Sb_3. Образец $Zn_{3.75}In_{0.35}Sb_3$ представлял собой смесь фаз β-Zn_4Sb_3 и ZnSb, количество фазы ZnSb составляло не более 5 вес.%. На рисунке 12 приведены дифрактограммы от образцов $Zn_{4,1-x}In_xSb_3$ после ИПС.

После ИПС параметры решетки β-Zn_4Sb_3 увеличились по сравнению с β-Zn_4Sb_3 после синтеза для сопоставимых составов, что говорит о растворении Zn и In в фазе β-Zn_4Sb_3. Более значительные изменения можно наблюдали для параметра решетки *a*. В образцах после ИПС в зависимости от содержания In параметр решетки *c* для β-Zn_4Sb_3 практически не изменяется. Параметр решетки *a* при увеличении содержания In от $x = 0{,}05$ до $x = 0{,}25$ в фазе $Zn_{4,1-x}In_xSb_3$ линейно увеличивается, а при x = 0,3 достигает максимума и при дальнейшем увеличении содержания In не изменяется.

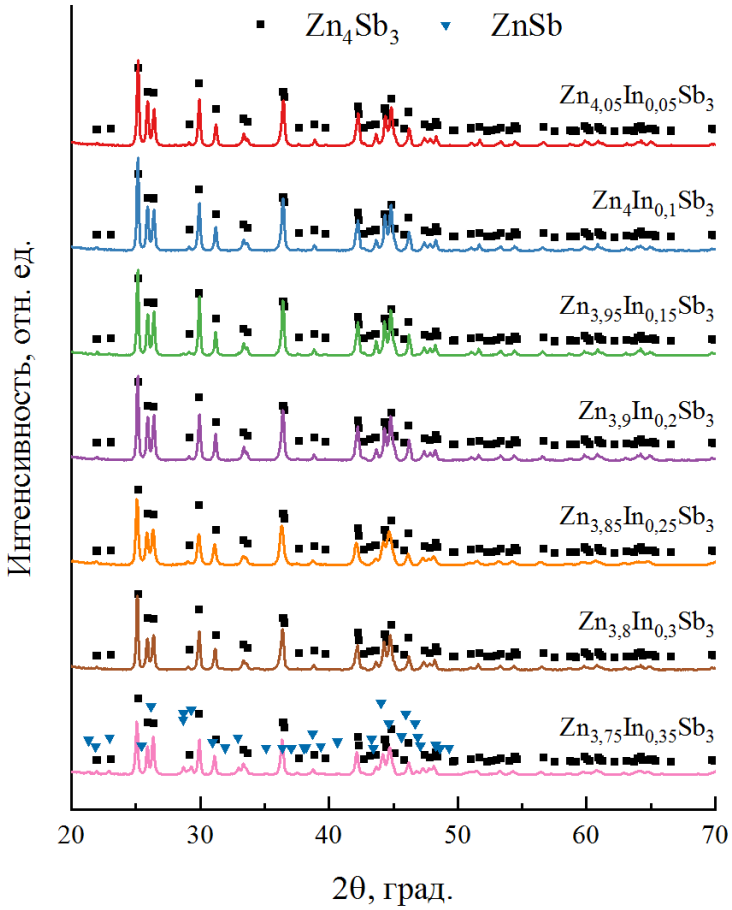

Рисунок 12 – Дифрактограммы от образцов $Zn_{4,1-x}In_xSb_3$ после спекания методом ИПС.

На рисунке 13 представлены температурные зависимости электропроводности, коэффициента Зеебека, теплопроводности и термоэлектрической добротности образцов, легированных индием. Согласно представленным данным, с ростом уровня легирования индием наблюдается снижение электропроводности во всем диапазоне температур, что связано со снижением концентрации носителей заряда по мере увеличения содержания In в образцах. Из-за уменьшения концентрации носителей видно, что коэффициент Зеебека образцов $Zn_{4,1-x}In_xSb_3$, увеличивается с увеличением содержания индия в измеренном диапазоне температур. Снижение коэффициента Зеебека выше 650 К предположительно связано с уменьшением концентрации носителей в легированных образцах и, следовательно, снижением температуры перехода к собственному поведению. Небольшое содержание фазы ZnSb в $Zn_{3,75}In_{0,35}Sb_3$ не отразилось на характере поведения зависимости электрофизических свойств образца. Минимальные значения теплопроводности наблюдаются для образцов $Zn_{4,1-x}In_xSb_3$ ($0,05 \leq x \leq 0,25$). Повышение значений теплопроводности в области температур выше 650 К говорит о росте электронного вклада теплопроводности. Двухфазный образец $Zn_{3,75}In_{0,35}Sb_3$ показывает максимальную теплопроводность во всем диапазоне температур. Минимальные значения *ZT* во всем интервале температур наблюдали для $Zn_{3,75}In_{0,05}Sb_3$, что связано с

высокими значениями теплопроводности для данного образца из-за присутствия второй фазы ZnSb. Максимальные значения термоэлектрической добротности показали образцы $Zn_{3.9}In_{0.2}Sb_3$ и $Zn_{3.85}In_{0.25}Sb_3$.

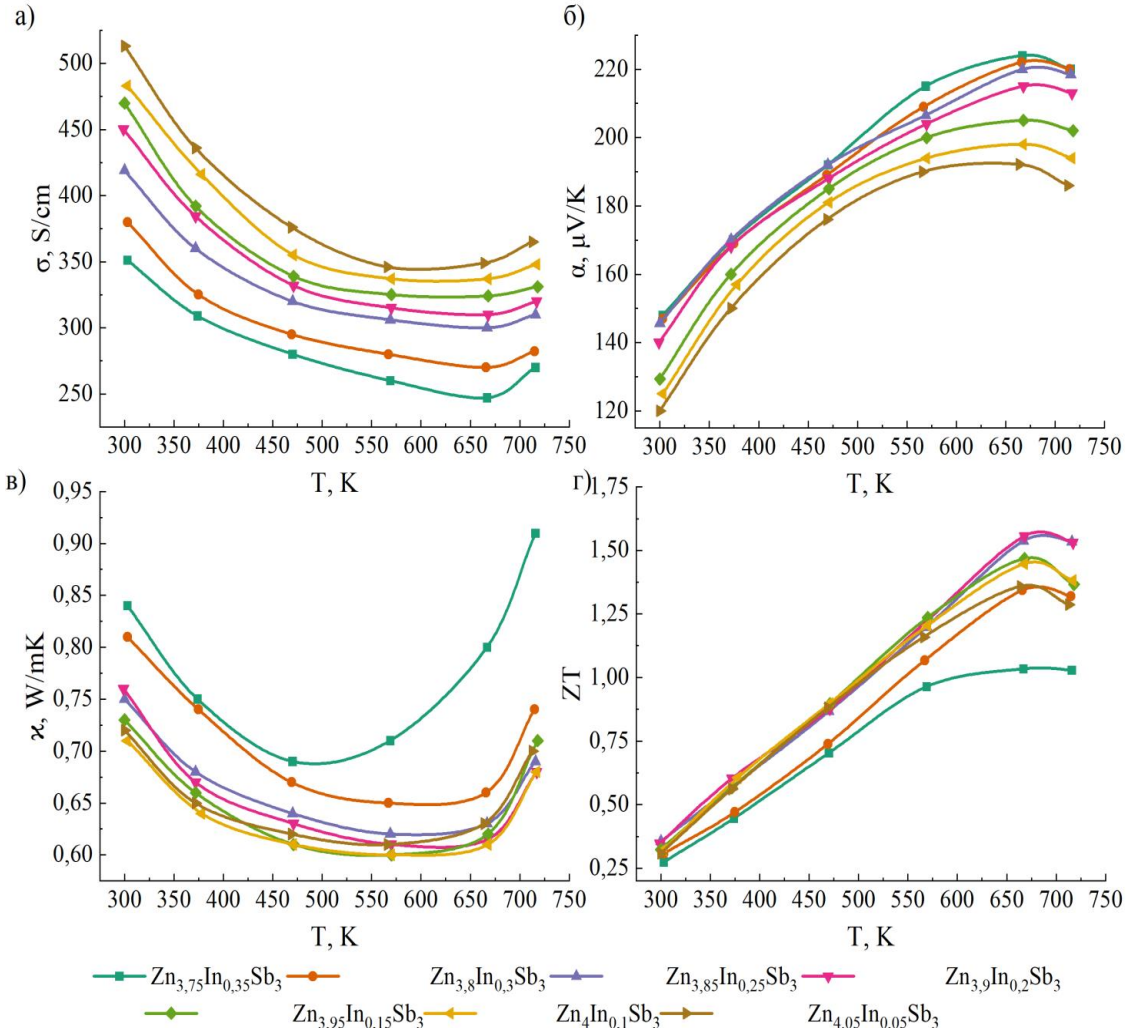

Рисунок 13 – Температурные зависимости (а) электропроводности, (б) коэффициента Зеебека, (в) теплопроводности и (г) термоэлектрической эффективности образцов $Zn_{4,1-x}In_xSb_3$.

Сравнивая образцы состава $Zn_{4,1}Sb_3$ и легированные образцы $Zn_{4,1-x}In_xSb_3$ можно сказать, что введение индия позволило оптимизировать свойства материала. Образцы $Zn_{4,1-x}In_xSb_3$ ($0{,}05 \le x \le 0{,}25$) за счет увеличения концентрация носителей заряда показали более высокие значения электропроводности, чем нелегированный $Zn_{4,1}Sb_3$, при этом также получили более высокие значения коэффициента Зеебека для образцов $Zn_{4,1-x}In_xSb_3$ ($0{,}15 \le x \le 0{,}35$). Введение индия в фазу β-Zn_4Sb_3 на позиции цинка, вносит точечные дефекты и искажения решетки из-за большой разницы в массе между In и Zn, поэтому рассеяние на дополнительных точечных дефектах позволило снизить теплопроводность легированных образцов в сравнении с нелегированными. Легирование позволило понизить теплопроводность во всех образцах $Zn_{4,1-x}In_xSb_3$ в сравнении с $Zn_{4,1}Sb_3$, кроме образца $Zn_{3,75}In_{0,35}Sb_3$, в котором была обнаружено

выделение фазы ZnSb. Таким образом, легирование In приводит к увеличению фактора мощности за счет оптимизации концентрации основных носителей заряда и снижению теплопроводности из-за внесения дополнительных точечных дефектов. В результате в образцах $Zn_{4,1-x}In_xSb_3$ ($0{,}05 \le x \le 0{,}30$) удалось повысить термоэлектрическую добротность во всем диапазоне температур. В образцах $Zn_{4,1-x}In_xSb_3$ в отличие от нелегированных образцов наблюдали сдвиг максимума термоэлектрической добротности в сторону меньших температур с 723 К до 673 К. Из исследованного диапазона составов максимальная термоэлектрическая эффективность $ZT \approx 1.55$ при температуре 673 К получена для материалов $Zn_{3.9}In_{0.2}Sb_3$ и $Zn_{3.85}In_{0.25}Sb_3$.

Оценка термостабильности фазового состава образцов $Zn_{4,1-x}In_xSb_3$ показала, что после десяти циклов нагрев – охлаждение в интервале температур от 273 до 723 К фазовый состав образцов, легированных индием не изменился. Образцы $Zn_{4,1-x}In_xSb_3$ при $x \le 0{,}3$ содержали только фазу β-Zn_4Sb_3. После термоциклических испытаний материала $Zn_{3.75}In_{0.35}Sb_3$ на стабильность количество фазы ZnSb в образцах увеличилось.

Для составов $0{,}15 \le x \le 0{,}30$ изменений параметров решетки после десяти циклов нагрева и охлаждения не наблюдали. При $x \le 0{,}1$ и при $x = 0{,}35$ параметры решетки a и c для фазы β-Zn_4Sb_3 после термоциклирования уменьшаются. По данным о фазовом составе и параметрах кристаллической структуры диапазон концентраций In в фазе $Zn_{4,1-x}In_xSb_3$, сохраняющий фазовую стабильность материала, составляет от $x = 0{,}15$ до $x = 0{,}30$.

На рисунке 14 представлены температурные зависимости термоэлектрических свойств образцов $Zn_{4,1-x}In_xSb_3$, прошедших термоциклические испытания. В образцах после термоциклических испытаний характер поведения электропроводности и коэффициента Зеебека сохранился для всех однофазных образцов. В образце $Zn_{3.75}In_{0.35}Sb_3$ электропроводность в сравнении с образцом до термоциклических испытаний резко выросла в области от 330 до 550 К, что характерно для образцов, представляющих собой смесь фаз β-Zn_4Sb_3 и ZnSb. Поведение кривой коэффициента Зеебека также характерно для образцов, в которых наблюдается выделение большого количества фазы ZnSb. Максимальные значения теплопроводности во всем исследуемом диапазоне сохранились для образца $Zn_{3.75}In_{0.35}Sb_3$. В образцах $Zn_{4.05}In_{0.05}Sb_3$ и $Zn_4In_{0.1}Sb_3$ теплопроводность после термоциклических испытаний выросла во всем температурном диапазоне на ~10–15%. Несмотря на то, что по результатам фазового анализа не наблюдалось изменения состава данных образцов, уменьшение параметра решетки a говорит о возможном переходе атомов цинка из межузельных позиций в позиции решетки, из-за недостаточного количества внедренных атомов индия в решетку. В результате термоэлектрическая добротность в образцах $Zn_{4.05}In_{0.05}Sb_3$, $Zn_4In_{0.1}Sb_3$ и $Zn_{3.75}In_{0.35}Sb_3$ снизилась во всем температурном диапазоне на 10–20%.

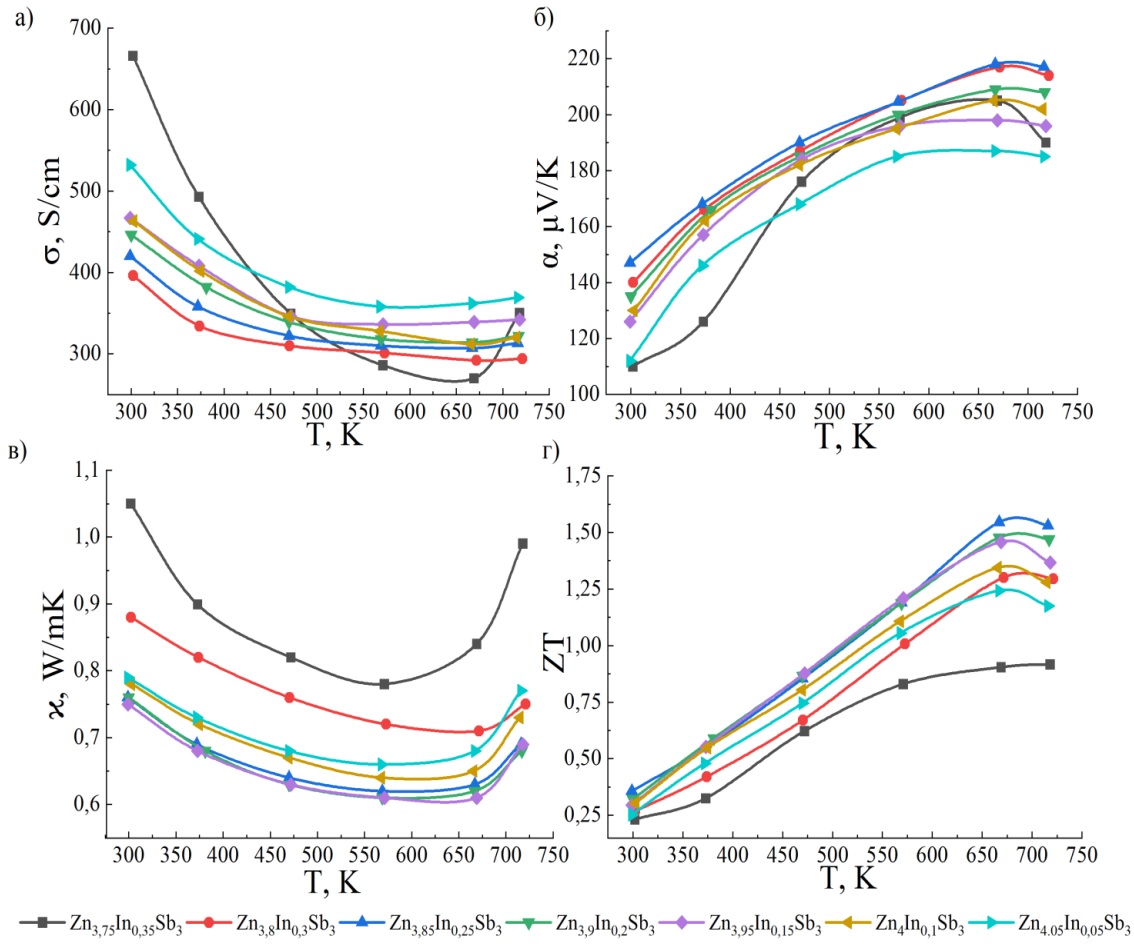

Рисунок 14 – Температурные зависимости (а) электропроводности, (б) коэффициента Зеебека, (в) теплопроводности и (г) термоэлектрической эффективности образцов $Zn_{4,1-x}In_xSb_3$ после термоциклирования.

Изменения термоэлектрической добротности для образцов $Zn_{4,1-x}In_xSb_3$ ($0{,}15 \le x \le 0{,}3$) были минимальными, что позволяет сделать вывод о термостабильности данных образцов. Наибольшие значения термоэлектрической добротности показал образец $Zn_{3.85}In_{0.25}Sb_3$, для которого $ZT \approx 1.55$ при температуре 673 К.

ВЫВОДЫ

1. На основе разработанной технологии получен высокоэффективный среднетемпературный термоэлектрический материал β-Zn_4Sb_3 с добротностью $ZT = 1{,}55$ при температурах 673–723 К.

2. Для воспроизводимого получения β-Zn_4Sb_3 доказана необходимость проведения синтеза с избытком Zn относительно стехиометрического состава, растворяющегося по механизму внедрения.

3. Показано, что однофазный материал β-Zn_4Sb_3 можно получить только с помощью синтеза с последующим искровым плазменным спеканием. При этом получение материала методом прямого сплавления компонентов является предпочтительнее метода механохимического синтеза.

4. Показано, что наличие межузельного Zn не является условием сохранения стабильности фазы β-Zn_4Sb_3. Для получения термостабильного материала необходимо дополнительное легирование In.

5. Установлен предел растворимости In и Zn в фазе β-Zn_4Sb_3.

6. Показано, что замещение цинка индием способствует уменьшению теплопроводности, а также увеличению фактора мощности за счет оптимизации концентрации основных носителей заряда.

7. Установлен диапазон концентрации In, обеспечивающий термостабильность свойств материала β-Zn_4Sb_3. Определен оптимальный состав $Zn_{3.85}In_{0.25}Sb_3$, обладающий термоэлектрической эффективностью ZT = 1.55 и стабильный при температурах эксплуатации.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dasgupta T. Thermoelectric studies in β-Zn4Sb3—the complex interdependence between thermal stability, thermoelectric transport, and zinc content / Dasgupta T., Stiewe C., Sesselmann A., Yin H., Iversen B. B. et al. // J. Appl. Phys. – 2013. – V. 113. – P. 103708.

2. Iverson B.B. Fulfilling thermoelectric promises: β-Zn_4Sb_3 from materials research to power generation / Iverson B.B. // J. Mater. Chem. – 2010. – V. 20. – P. 10778–10787.

3. Dasgupta T. Thermal instability of β-Zn_4Sb_3: insights from transport and structural measurements / Dasgupta T., Yin H., De Boor J., Stiewe C., Iversen B.B. and Müller E. // J. Electron. Mater. – 2013. – V. 42. – Issue 7. – P. 1988–1991.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Osvenskiy V.B. Nonmonotonic change in the structural grain size of the Bi 0.4Sb1.6Te3 thermoelectric material synthesised by spark plasma sintering / Osvenskiy V.B., Panchenko V.P., Parkhomenko Yu.N., Sorokin A.I., Bogomolov D.I., Bublik V.T., Tabachkov N.Yu. // J. Alloys Compd. – 2013. – V. 586. – Issue 1. – P. S413–S418.

2. А.А. Иванов, В.Б. Освенский, А.И. Сорокин, В.П. Панченко, Л.П. Булат, Р.Х. Акчурин Получение материала на основе селенида меди методами порошковой металлургии // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники, Т. 19, №. 3 (2016), 163–169.

3. Панченко В.П. Получение и свойства термоэлектрического материала на основе Zn_4Sb_3 / В.П. Панченко, Н.Ю. Табачкова, А.А. Иванов, Б.Р. Сенатулин, Е.А. Андреев // Физика и техника полупроводников. – 2017. – Т. 51. – Вып. 6. – С. 748–751.

4. Л.П. Булат, В.Б. Освенский, А.А. Иванов, А.И. Сорокин, Д.А. Пшенай-Северин, В.Т. Бублик, Н.Ю. Табачкова, В.П. Панченко, М.Г. Лаврентьев Экспериментальные и теоретические исследования термоэлектрических свойств селенида меди // Физика и техника полупроводников, Т. 51, № 7 (2017), 892–895.

5. А.А. Иванов, А.И. Сорокин, В.П. Панченко, И.В. Тарасова, Н.Ю. Табачкова, В.Т. Бублик, Р.Х. Акчурин Структура соединения Cu_2Se, полученного различными методами // Физика и техника полупроводников, Т. 51, № 7 (2017), 904–907.

6. И.А. Драбкин, В.Б. Освенский, А.И. Сорокин, В.П. Панченко, О.Е. Нарожная Контактные сопротивления в составных термоэлектрических ветвях // Физика и техника полупроводников, Т. 51, № 8 (2017), 1038–1040.

7. Bulat L.P. Simulation of SPS Process for Fabrication of Thermoelectric Materials with Predicted Properties / Bulat L.P., Novotelnova A.V., Tukmakova A.S., Yerezhep D.E., Osvenskii V.B., Sorokin A.I., Panchenko V.P., Bochkov L.V. and Ašmontas S. // J. Electron. Mater. – 2018. – V. 47. – Issue 2. – P. 1589–1594.

8. Bogomolov D.I. Structural Transformations in $(Bi,Sb)_2Te_3$ Solid Solutions Grown by Spark Plasma Sintering / Bogomolov D.I., Bublik V.T., Ivanov A.A., Voronov M.V., Lavrent`ev M.G., Panchenko V.P., Parkhomenko Yu.N. and Tabachkova N.Yu. // J. Phys.: Conf. Ser. – 2019. – V. 1347. – P.012120.

9. Ivanov A.A. Effect of Synthesis Conditions on the Structure and Thermoelectric Properties of β-Zn_4Sb_3-Based Materials / Ivanov A.A., Bogomolov D.I., Bublik V.T., Voronov M.V., Lavrentev M.G., Panchenko V.P., Parkhomenko Yu.N. and Tabachkova N.Yu. // J. Electron. Mater. – 2020. – V. 49. – Issue 5. – P. 2704–2709.

10. M.G. Lavrentev, V.T. Bublik, F.O. Milovich, V.P. Panchenko, Yu.N. Parkhomenko, A.I. Prostomolotov, N.Y. Tabachkova, N.A. Verezub, M.V. Voronov, I.Y. Yarkov Regularities of structure formation in 30 mm rods of thermoelectric material during hot extrusion // Materials, 14 (2021), 7059.

11. А.А. Иванов, Р.Х. Акчурин, Д.И. Богомолов, В.Т. Бублик, М.В. Воронов, М.Г. Лаврентьев, В.П. Панченко, Ю.Н. Пархоменко, Н.Ю. Табачкова Фазовый состав и термоэлектрические свойства материалов на основе $Cu_{2-x}Se$ ($0.03 \leq x \leq 0.23$) // Российские нанотехнологии, Т. 16, № 3 (2021), 387–392.