

Эффективные кристаллы Bi–Sb для термоэлектрического охлаждения при температурах $T \lesssim 180$ К

© Н.А. Сидоренко, З.М. Дашевский

ЗАО „Ферротек Норд“,
109383 Москва, Россия

E-mail: sidorenko@ferrotec-nord.com

(Поступила в Редакцию 20 декабря 2018 г.

В окончательной редакции 24 декабря 2018 г.

Принята к публикации 28 декабря 2018 г.)

Методы экструзии получили широкое распространение в технологии изготовления термоэлектрических материалов с высокими прочностными характеристиками. В данной работе рассмотрен метод экструзии термоэлектрических материалов на основе монокристаллов Bi–Sb в жидкой среде под высоким гидростатическим давлением. Показано, что предложенный метод экструзии позволяет получать упрочненные кристаллы Bi–Sb n -типа проводимости с высокими термоэлектрическими характеристиками при температурах $T \lesssim 180$ К.

DOI: 10.21883/FTP.2019.05.47565.23

1. Введение

Известно, что монокристаллы твердых растворов Bi–Sb с содержанием Sb от 7 до 15 ат% n -типа проводимости являются наиболее эффективными термоэлектрическими (ТЭ) материалами при температурах $T \lesssim 180$ К [1–3]. Однако низкая механическая прочность не позволяет использовать их в реальных устройствах.

Применение известных методов экструзии [4] к твердым растворам Bi–Sb не позволяет получить материал с высокими прочностными и термоэлектрическими характеристиками одновременно.

К целям настоящей работы относятся:

— разработка метода экструзии, который позволит улучшить прочностные характеристики монокристаллов Bi–Sb без существенного снижения ТЭ эффективности.

— детальное изучение механических и ТЭ свойств кристаллов Bi–Sb, полученных разработанным методом экструзии, с целью оптимизации характеристик.

В процессе экструзии материал испытывает значительные пластические деформации, которые обычно сопровождаются образованием и развитием микротрещин. Однако, если пластическая деформация кристалла выполняется при высоком внешнем давлении, определяющем всестороннее сжатие кристалла, то в кристалле могут выполняться условия предотвращения образования и раскрытия трещин, повышения пластичности. В таких условиях при пластической деформации возможно восстановление сплошности кристалла. Для оценки необходимых напряжений всестороннего сжатия кристаллов в [5] рассматривался механизм закрытия трещин при деформации кристалла с внутренней трещиной в условиях действия внешнего гидростатического давления.

2. Приготовление образцов

2.1. Выращивание монокристаллов Bi–Sb методом Чохральского

Монокристаллы $\text{Bi}_{0.91}\text{Sb}_{0.09}$ выращивались методом вытягивания из расплава по Чохральскому с подпиткой расплава твердой сурьмой. Выращивание монокристалла осуществлялось на монокристаллической затравке. Рост монокристаллов происходил в атмосфере газообразного гелия особой чистоты при давлении газа 140–150 кПа. Чистота исходных материалов соответствовала 99.9999% основного вещества. Концентрация электронов в монокристалле составляла $n = (7–8) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ при температуре $T = 77$ К.

Для экструзии кристаллов $\text{Bi}_{0.91}\text{Sb}_{0.09}$ использовались монокристаллические заготовки цилиндрической формы, которые вырезались электроискровым методом из выращенных слитков так, чтобы цилиндрическая ось совпадала с тригональной осью [111] монокристалла, а диаметр заготовок был равен внутреннему диаметру контейнера. После резки с помощью травления удалялся поврежденный слой толщиной ~ 0.03 мм.

2.2. Упрочнение кристаллов Bi–Sb методом гидростатической экструзии

В настоящей работе для повышения прочности кристаллов Bi–Sb был использован метод экструзии в жидкой среде под высоким гидростатическим давлением, схема представлена на рис. 1. Здесь рабочая жидкость сначала сжимается до давления P , затем ТЭ материал экструдирован. Экструзии в жидкой среде под высоким гидростатическим давлением подвергались монокристаллы $\text{Bi}_{0.91}\text{Sb}_{0.09}$, которые относятся к наиболее эффективным ТЭ материалам при температурах $\lesssim 180$ К. Для определения значений давления рабочей жидкости P , необходимого для проведения экструзии

кристаллов Bi–Sb, проведены измерения микротвердости H_V на плоскости скола (111) монокристаллов $\text{Bi}_{0.91}\text{Sb}_{0.09}$ при комнатной температуре. Измерения проводились с помощью микротвердомера ПМТ-3. Получено: $H_V = (480 \pm 20)$ МПа.

Для проведения экспериментов по экструзии ТЭ материалов в жидкой среде под высоким гидростатическим давлением была разработана и изготовлена лабораторная установка, конструкция которой показана на рис. 2. Основными элементами установки являются: камера высокого давления (гидростат), заполненная рабочей жидкостью, которая сжимается до требуемого давления экструзии P , экструдер материала, устройство ограничения давления рабочей жидкости, гидравлический пресс. В качестве рабочей жидкости использовалось касторовое масло. Непосредственно экструзия ТЭ материала проходила в экструдере. Экструдер с заготовкой ТЭ материала 12 устанавливается внутри камеры высокого давления и состоит из плунжера 7, цилиндрического контейнера 8, матрицы 9, приемника экструдированного материала 10.

Процесс экструзии в гидростате состоит из двух стадий: подготовительной и собственно экструзии. В подготовительной стадии при движении плунжера 4 внутрь камеры высокого давления происходит сжатие рабочей жидкости до начала экструзии ТЭ материала. Подготовительная стадия заканчивается соприкосновением плунжера гидростата 4 с плунжером экструдера 7. При дальнейшем движении плунжера 4 внутрь гидростата имеет место стадия экструзии ТЭ материала, при кото-

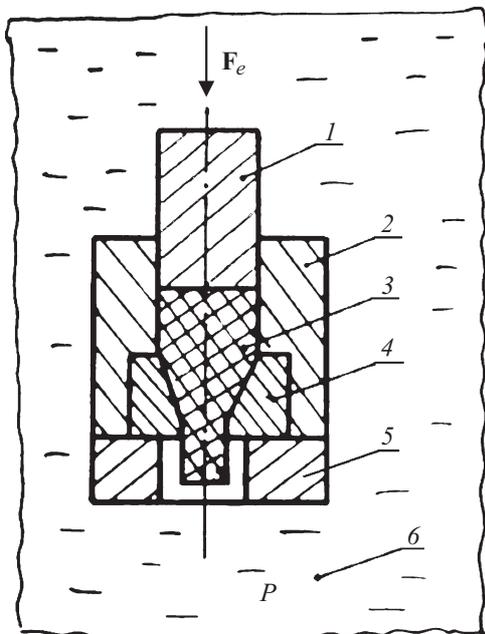


Рис. 1. Схема метода экструзии кристаллов в жидкой среде под высоким гидростатическим давлением. 1 — подвижный цилиндрический плунжер, 2 — контейнер для экструзии, 3 — экструдруемый ТЭ материал, 4 — матрица, 5 — опорная шайба, 6 — рабочая жидкость, P — давление рабочей жидкости, F_e — усилие экструзии.

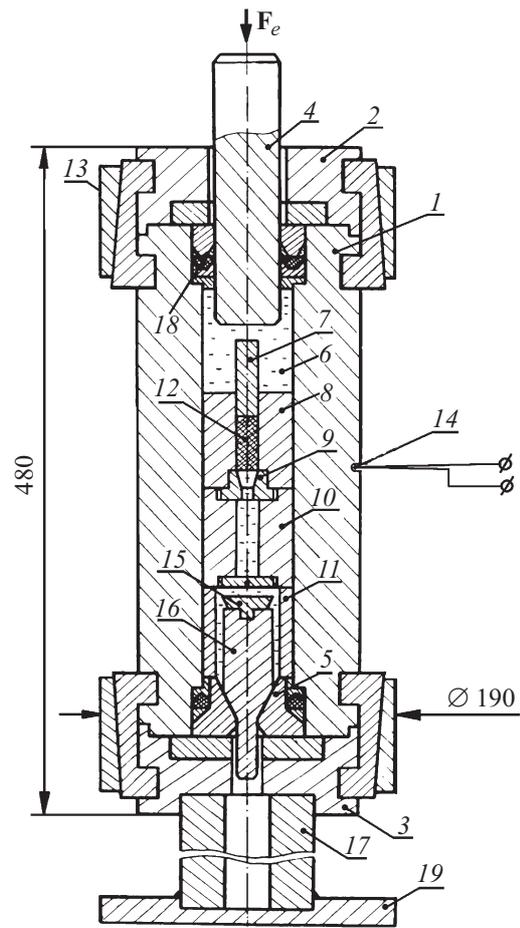


Рис. 2. Установка для экструзии монокристаллов Bi–Sb. 1 — камера высокого давления, 2 и 3 — верхняя и нижняя крышки камеры, 4 — плунжер гидростата, 5 — матрица ограничителя давления рабочей жидкости, 6 — рабочая жидкость, 7 — плунжер экструдера, 8 — контейнер экструдера, 9 — матрица экструдера, 10 — приемник экструдированного кристалла, 11 — опорный цилиндр, 12 — монокристалл Bi–Sb, 13 — замки крышек камеры, 14 — термopара, 15 и 16 — элементы устройства ограничения давления рабочей жидкости, 17 и 19 — элементы опоры гидростата, 18 — элементы уплотнения плунжера гидростата.

рой плунжер 7 продавливает заготовку ТЭ материала 12 через матрицу 9 внутрь приемника экструдированного материала 10. Экструзия выполнялась в среде сжатой жидкости при коэффициентах вытяжки $K = 1, 2, 3$ и 5 и давлении рабочей жидкости от 600 до 800 МПа, температура экструзии 300 К.

3. Результаты исследований кристаллов Bi–Sb

3.1. Структурные свойства

Рентгеновская дифрактометрия экструдированных образцов, выполненная по методу Шульца при съемке

Таблица 1. Значения $W_{\langle 111 \rangle}$ для экструдированных кристаллов $\text{Bi}_{0.91}\text{Sb}_{0.09}$

Коэффициент вытяжки при экструзии K	$W_{\langle 111 \rangle} \cdot 100$	
	до отжига	после отжига
1.2	88 ± 5	80 ± 5
3	70 ± 5	54 ± 5
5	40 ± 4	18 ± 4

на отражение, выявила преимущественную кристаллографическую ориентацию тригональных осей $[111]$ зерен вдоль оси экструзии. Количественный анализ обнаруженной преимущественной ориентации проводился магнитометрическим методом [6]. Преимущественную ориентацию тригональных осей кристаллитов в экструдированных образцах $\text{Bi}_{0.91}\text{Sb}_{0.09}$ характеризуем величиной $W_{\langle 111 \rangle}$ удельного содержания кристаллографических направлений $[111]$ зерен вдоль оси экструзии. Результаты определения значений $W_{\langle 111 \rangle}$ для экструдированных кристаллов $\text{Bi}_{0.91}\text{Sb}_{0.09}$ до и после отжига приведены в табл. 1. Отжиг экструдированных образцов проводился в течение 8 ч при температуре $T = 450 \text{ K}$ в атмосфере инертного газа с давлением 130–150 кПа.

На основе проведенных структурных исследований экструдированных кристаллов $\text{Bi}_{0.91}\text{Sb}_{0.09}$ можно сделать ряд выводов:

- экструзия монокристаллических слитков в среде с высоким гидростатическим давлением при коэффициентах вытяжки $K \leq 3$ позволяет в значительной мере сохранить исходную кристаллографическую симметрию в процессе пластической деформации монокристалла;
- преимущественная ориентация осей $[111]$ в экструдированных кристаллах обладает достаточно высокой устойчивостью по отношению к отжигу, если $K \leq 3$.

3.2. Механические свойства

В качестве прочностной характеристики монокристаллов и экструдированных кристаллов $\text{Bi}_{0.91}\text{Sb}_{0.09}$ рассматривался предел прочности на изгиб σ_b и при $T = 77 \text{ K}$. Испытания образцов на изгиб выполнялись по трехточечной схеме (см. рис. 3). Усилие изгиба F_b было направлено перпендикулярно оси экструзии

Таблица 2. Значения σ_b при $T = 77 \text{ K}$ для монокристаллических и экструдированных образцов $\text{Bi}_{0.91}\text{Sb}_{0.09}$

Состав кристаллов	Ориентация F_b	σ_b , МПа			
		Монокристалл	Кристалл после экструзии		
			$K = 1.2$	$K = 3$	$K = 5$
$\text{Bi}_{0.91}\text{Sb}_{0.09}$	$F_b \parallel \langle 10\bar{1} \rangle$	18 ± 3	34 ± 3	42 ± 4	75 ± 6
	$F_b \parallel \langle 1\bar{2}1 \rangle$	16 ± 2	29 ± 3	41 ± 3	75 ± 6

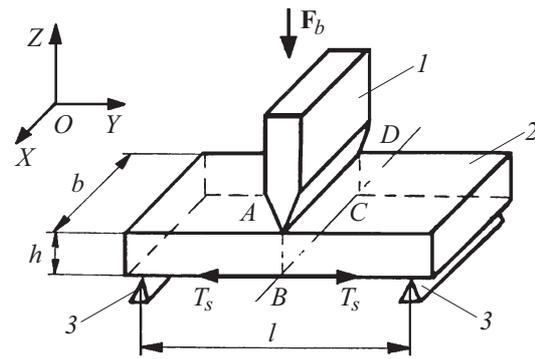


Рис. 3. Схема испытаний на изгиб кристаллов Bi-Sb . ось OY ориентируется вдоль тригональной оси $[111]$ для монокристаллов или вдоль оси экструзии для экструдированных образцов, усилие изгиба F_b ориентируется вдоль бинарной оси $\langle 10\bar{1} \rangle$ или вдоль биссекторной оси $\langle 1\bar{2}1 \rangle$ образцов; 1 — нагружающая призма, 2 — образец, 3 — опоры, $B-C$ — линия максимальных напряжений растяжения T_s ; h и b — высота и ширина образца, l — расстояние между опорами.

для экструдированных образцов или перпендикулярно тригональной оси $[111]$ для монокристаллов. Величина σ_b определялась по формуле

$$\sigma_b = 1.5F_b l / (bh^2), \tag{1}$$

где F_b — максимальные значения изгибающего усилия до разрушения образца, l — расстояние между опорами, b и h — соответственно ширина и толщина образца.

Ориентация усилия изгиба F_b выбиралась в двух направлениях: для монокристаллов — вдоль осей $\langle 10\bar{1} \rangle$ и $\langle 1\bar{2}1 \rangle$, для экструдированных кристаллов — вдоль преимущественных направлений осей $\langle 10\bar{1} \rangle$ и $\langle 1\bar{2}1 \rangle$.

Сравнение значений σ_b монокристаллов и экструдированных кристаллов $\text{Bi}_{0.91}\text{Sb}_{0.09}$ (табл. 2) свидетельствует о значительном повышении прочностных свойств кристаллов Bi-Sb в результате экструзии в жидкой среде с высоким гидростатическим давлением.

3.3. Термоэлектрические свойства

Исследовались ТЭ добротность, коэффициент Зеебека, удельные электропроводность и теплопроводность монокристаллов и экструдированных кристаллов $\text{Bi}_{0.91}\text{Sb}_{0.09}$ в интервале температур $T = 77-200 \text{ K}$. Измерялась безразмерная ТЭ добротность ZT монокристаллических и экструдированных образцов $\text{Bi}_{0.91}\text{Sb}_{0.09}$. Измерения проводились методом Хармана, для монокристаллов в направлении тригональной оси, для экструдированных образцов ZT вдоль оси экструзии. Образцы экструдированных монокристаллов $\text{Bi}_{0.91}\text{Sb}_{0.09}$ исследовались после отжига при температуре 450 К в течение 8 ч в атмосфере инертного газа.

На рис. 4 представлены температурные зависимости ZT , коэффициентов Зеебека S , удельной электропроводности σ и удельной теплопроводности κ вдоль три-

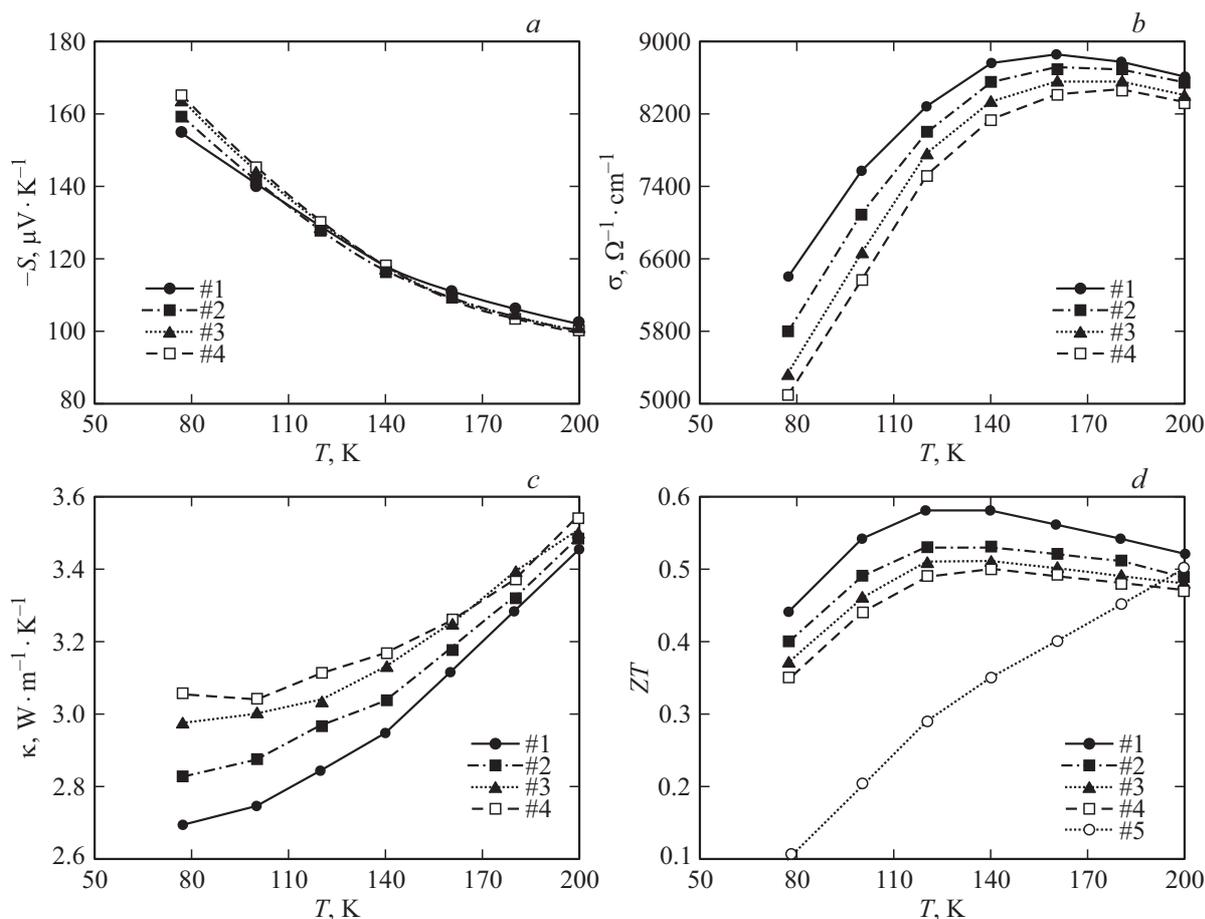


Рис. 4. Температурные зависимости ТЭ свойств кристаллов $\text{Bi}_{0.91}\text{Sb}_{0.09}$ до и после экструзии: для монокристаллов вдоль тригональной оси, для экструдированных кристаллов вдоль оси экструзии. *a* — коэффициент Зеебека S , *b* — удельная проводимость σ , *c* — удельная теплопроводность κ , *d* — ТЭ добротности ZT .

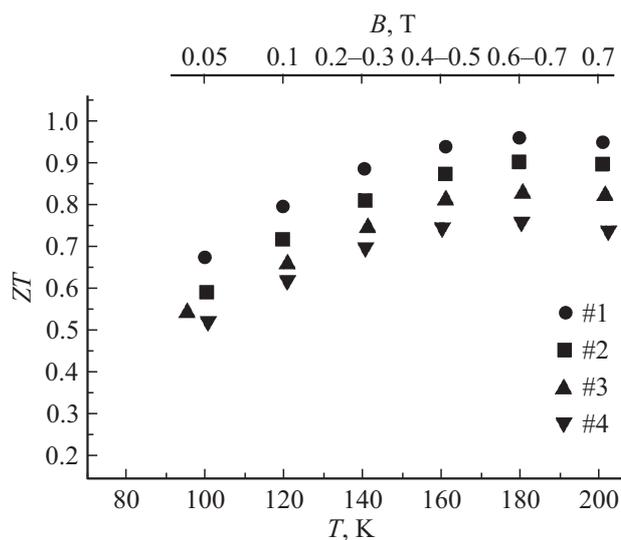


Рис. 5. ТЭ добротность ZT кристаллов $\text{Bi}_{0.91}\text{Sb}_{0.09}$ в зависимости от температуры и магнитного поля: монокристалл (#1) и кристаллы после экструзии при $K = 1.2$ (#2), $K = 3$ (#3), $K = 5$ (#4). Индукция магнитного поля B ориентирована перпендикулярно тригональной оси для монокристалла или перпендикулярно оси экструзии для экструдированных кристаллов.

гональной оси монокристаллов и вдоль оси экструзии для экструдированных кристаллов $\text{Bi}_{0.91}\text{Sb}_{0.09}$.

Кривые на рис. 4 соответствуют следующим образцам кристаллов $\text{Bi}_{0.91}\text{Sb}_{0.09}$: #1 — монокристалл, #2 — кристалл после экструзии при $K = 1.2$, #3 — кристалл после экструзии при $K = 3$, #4 — кристалл после экструзии при $K = 5$. Для сравнения приведена температурная зависимость ZT традиционного ТЭ материала n -типа проводимости $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)94\% + (\text{Bi}_2\text{Se}_3)6\%$ в направлении максимальных значений ТЭ добротности (рис. 4, *d*, #5).

Влияние магнитного поля, ориентированного перпендикулярно оси экструзии, на величину ZT исследовалось в интервале температур 100–200 К. Диапазон индукции магнитных полей B составлял от 0 до 0.7 Тл. Для монокристаллических образцов магнитное поле ориентировалось вдоль биссекторной оси монокристалла, для экструдированных кристаллов — вдоль преимущественного направления биссекторных осей кристаллитов. На рис. 5 приведены значения ZT для монокристаллических и экструдированных образцов $\text{Bi}_{0.91}\text{Sb}_{0.09}$ в поперечном магнитном поле. Образцы $\text{Bi}_{0.91}\text{Sb}_{0.09}$ те же, что на рис. 4.

4. Заключение

Разработан метод экструзии монокристаллов Bi–Sb в жидкой среде под высоким гидростатическим давлением с целью улучшения их прочностных характеристик.

Экструдированные монокристаллы $\text{Bi}_{0.91}\text{Sb}_{0.09}$ показывают высокую термоэлектрическую добротность и повышенную механическую прочность при $T \leq 180$ К. При $T = 180$ К и магнитном поле $B = 0.7$ Тл величина ZT составляет 0.9 при пределе прочности $\sigma_b = (29 \pm 3)$ МПа.

Список литературы

- [1] V.S. Zemskov, A.D. Belaya, U.S. Beluy, G.N. Kozhemyakin. *J. Cryst. Growth*, **212** (1), 161 (2000).
- [2] H.J. Goldsmit. *Proc. 26th Int. Conf. Thermoelectric Energy Conversion* (Nancy, France, 2007) p. 357.
- [3] H.J. Goldsmit. *Springer Ser. in Mater. Sci.* (Berlin, Springer-Verlag, 2016) v. 121, p. 153.
- [4] L.D. Ivanova, V.S. Zemskov, S.Ya. Skipidarov, Ni.I. Duvankov. *Inorganic Mater.*, **44** (7), 687 (2008).
- [5] Д.К. Булычев, Б.И. Береснев, М.Г. Гайдуков и др. *Физика металлов и металловедение*, **18** (5), 778 (1995).
- [6] N.A. Sidorenko, N.A. Tsvetkova, Z.M. Dashevsky. *Supercond. Sci. Technol.*, **6**, 63 (1993).

Редактор Л.В. Шаронова

Effective Bi–Sb crystals for thermoelectric cooling at temperatures $T \lesssim 180$ K

N.A. Sidorenko, Z.M. Dashevsky

Ferrotec Nord Corporation,
109383 Moscow, Russia

Abstract Methods of extrusion are widely used in technology of manufacturing thermoelectric (TE) materials with high strength characteristics. The method of Bi–Sb single crystals extrusion in the liquid environment under high hydrostatic pressure is considered. The construction of experimental equipment is presented. It was shown that presented method of extrusion allows preparing polycrystalline material with high TE and improved strength characteristics.