

Разработка технологии высокопрочных термоэлектриков диаметром до 35 мм на основе поликристаллов Bi_2Te_3 методом горячей экструзии

© А.И. Сорокин, М.С. Иванцов, Н.Ю. Табачкова, В.Т. Бублик, С.Я. Скипидаров, З.М. Дашевский

ООО „РусТек“,
109383 Москва, Россия
E-mail: almaz_gx@mail.ru

Поступила в Редакцию 18 августа 2021 г.
В окончательной редакции 25 августа 2021 г.
Принята к публикации 25 августа 2021 г.

Получение термоэлектрических материалов на основе халькогенидов висмута и сурьмы в виде прутков больших диаметров методом горячей экструзии связано с проблемой сохранения текстуры деформации в них как по длине, так и по сечению. В работе впервые представлены поликристаллы на основе Bi_2Te_3 *n*- и *p*-типа проводимости диаметром до 35 мм, полученные этим методом. Проведены детальные исследования структурных свойств. Измерены механические (предел прочности) и термоэлектрические характеристики (коэффициент термоэдс, электропроводность и термоэлектрическая добротность) экструдированных образцов. Полученные поликристаллы *n*- и *p*-типа проводимости диаметром 35 мм по термоэлектрическим и механическим свойствам не уступают промышленно выпускаемым поликристаллам диаметром 25 мм.

Ключевые слова: термоэлектричество, Bi_2Te_3 , экструзия, термоэлектрические свойства, механические свойства.

DOI: 10.21883/FTP.2022.01.51805.07

1. Введение

Любое современное производство термоэлектрических изделий (охлаждающих устройств, термостатов, автономных энергетических преобразователей) начинается с разработки технологии получения термоэлектрических материалов. Существуют два основных метода получения совершенных термоэлектрических материалов на основе Bi_2Te_3 : направленная кристаллизация из расплава и горячая экструзия [1–8]. Одним из важных преимуществ экструдированных термоэлектрических материалов на основе Bi_2Te_3 является более высокая механическая прочность по сравнению с материалами, полученными кристаллизацией из расплава [6,9–13]. Механические свойства играют особую роль при использовании материалов в термоэлектрических преобразователях (модулях), ветви которых испытывают высокие термические напряжения вследствие большой разности температур при их эксплуатации [11].

Цель данной работы заключается в разработке технологии получения методом горячей экструзии стержней на основе Bi_2Te_3 диаметром $d = 35$ мм. Этот подход позволит поднять производительность получения термоэлектрических материалов и вместе с тем уменьшить отходы термоэлектрического материала при резке, что в конечном счете сказывается на стоимости изделия.

2. Подготовка образцов и методы исследования

Синтез материалов на основе Bi_2Te_3 *n*- и *p*-типа проводимости проводили сплавлением компонентов в инерт-

ной среде на разработанной установке (SM, RusTec). Достоинством данного метода являются простота, высокая производительность и легкость совмещения первичного синтеза из исходных компонентов и отходов после резки. Полученный синтезированный материал подвергали механоактивационной обработке в турбомельнице (TurboM-1, RusTec). Для экструзии использовали 250-тонный пресс (IP2500Auto, ЗИПО). Температура экструзии в течение процесса варьировалась в диапазоне от 360 до 470°C. Схема метода горячей экструзии показана на рис. 1. Гомогенизирующий отжиг экструдированных стержней длиной 250 мм проводили на автоматизированном стенде (AutoAF, RusTec) при температуре 400°C.

Измерения коэффициента термоэдс α , электропроводности σ проводили на многопозиционных автоматизи-

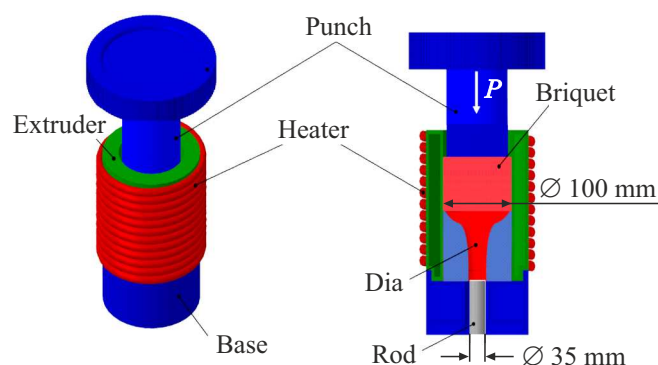


Рис. 1. Схема метода горячей экструзии.

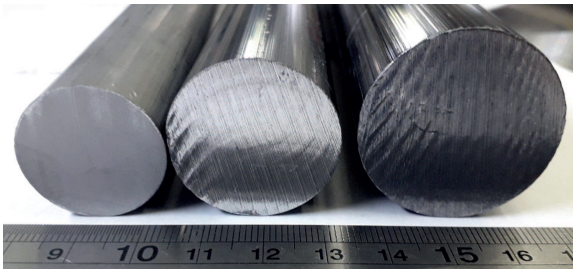


Рис. 2. Экструдированные стержни диаметром 25, 30 и 35 мм.

рованных стендах (AutoMS, RusTec). Измерение термоэлектрической добротности ZT осуществляли 4-проводным методом Хармана [14]. Для измерения плотности использовали метод Архимеда. Механические испытания на одноосное сжатие проводили на универсальной испытательной машине „Instron“.

Для изучения текстуры методом рентгеновской дифрактометрии образцы вырезали из экструдированного стержня перпендикулярно оси экструзии. Для оценки текстуры использовали метод построения обратных полюсных фигур (ОПФ). ОПФ построены по дифрактограммам, снятым с сечений, перпендикулярных оси экструзии, т. е. оценивали вероятность совпадения полюсов разных плоскостей с осью экструзии. Морфологию поверхности излома экструдированных образцов изуча-

ли с помощью сканирующего электронного микроскопа (HRSEM).

3. Обсуждение результатов

Термоэлектрические свойства экструдированных материалов существенно зависят от ряда технологических параметров, таких как степень вытяжки кристалла и режим последующего отжига. В таблице представлены термоэлектрические параметры материалов на основе Bi_2Te_3 n - и p -типа проводимости при комнатной температуре: коэффициент термоэдс α , удельное сопротивление ρ , коэффициент мощности (PF) α^2/ρ и термоэлектрическая эффективность

$$Z = \alpha^2/\rho\kappa, \quad (1)$$

где κ — теплопроводность термоэлектрического материала.

Из таблицы видно, что повышение термоэлектрической эффективности Z материала достигается за счет увеличения степени вытяжки K по причине большего совершенства текстуры деформации.

На рис. 2 показано фото экструдированных стержней различного диаметра на основе Bi_2Te_3 .

На рис. 3 представлено изображение поверхности излома во вторичных электронах — растровая электронная микроскопия (РЭМ).

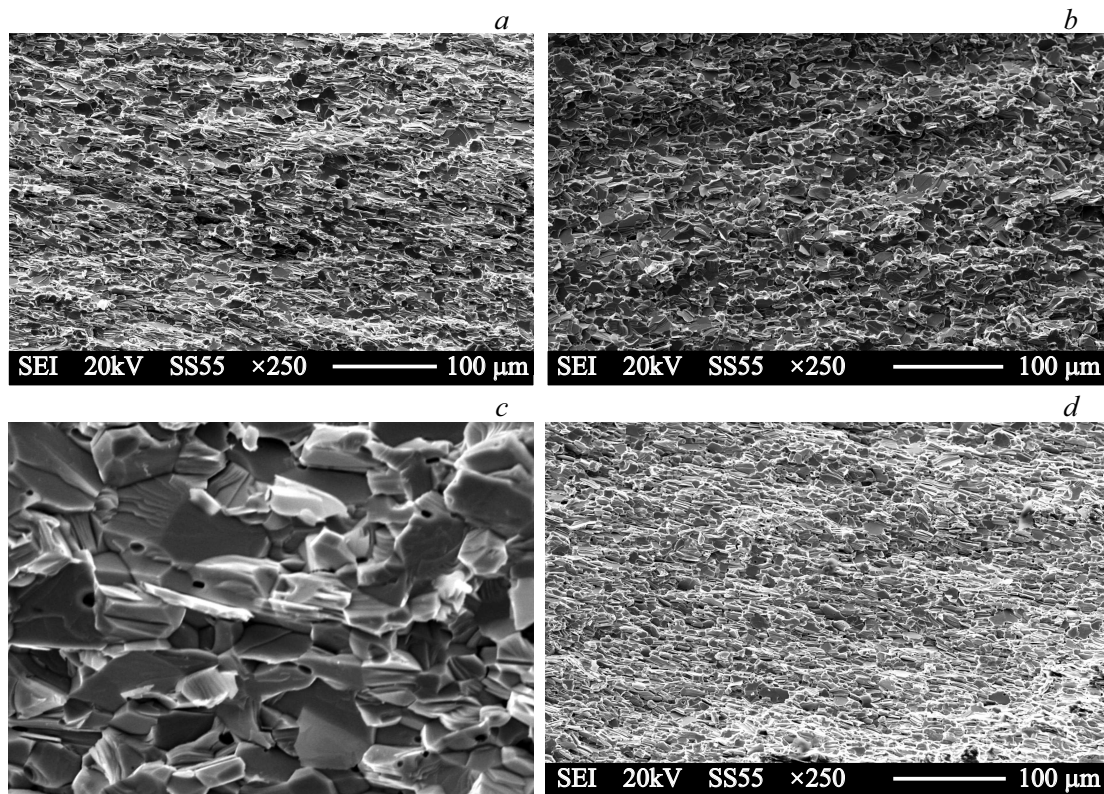


Рис. 3. РЭМ-изображения поверхности излома для поликристаллов, полученных при разных степенях вытяжки K : a — 35/8, n -тип; b — 35/11, p -тип; c — увеличенное изображение структуры, p -тип; d — 25/22, p -тип.

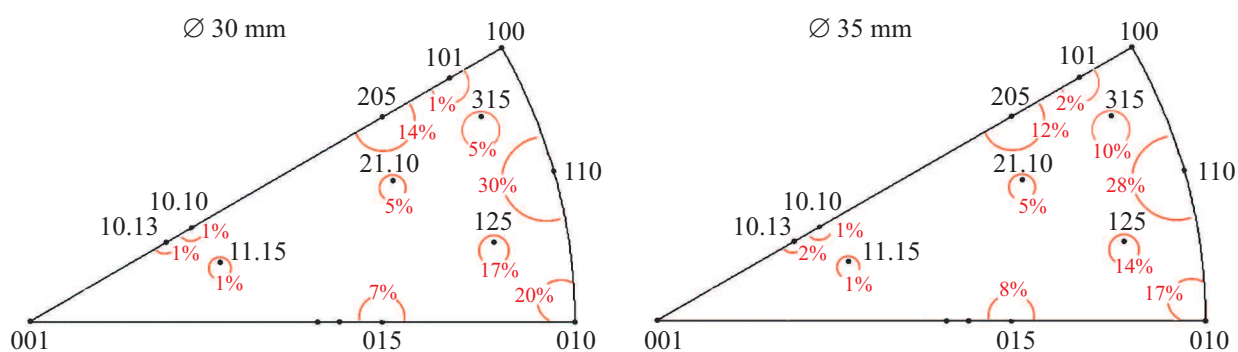


Рис. 4. ОПФ для края шайбы на примере термоэлектрического материала n -типа проводимости.

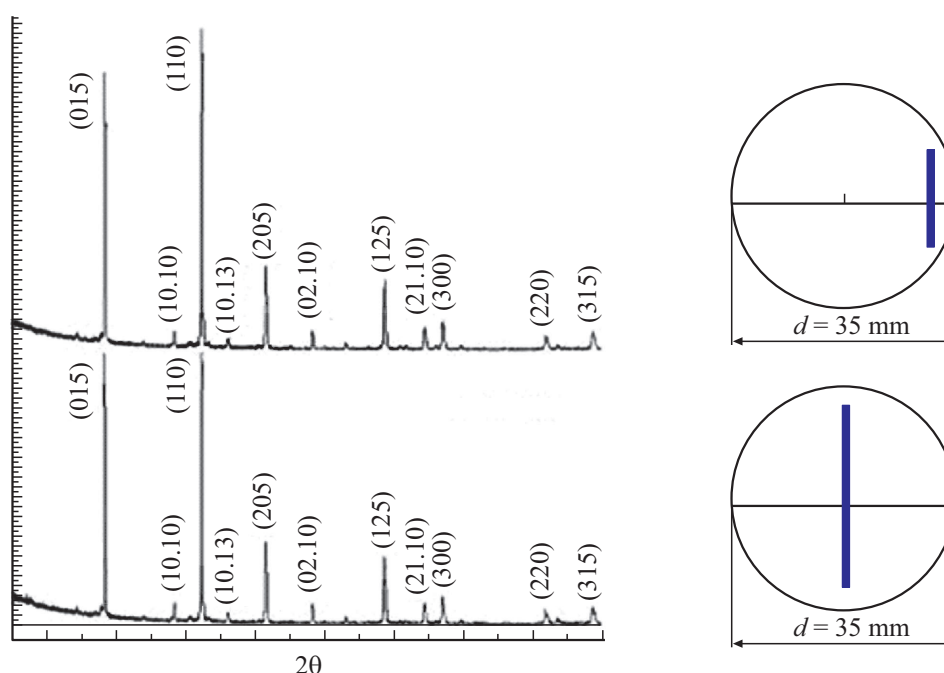


Рис. 5. Изменение интенсивности дифракционных линий для экструдированных стержней p -типа диаметром $d = 35$ мм.

Существенного отличия в микроструктуре образцов n - и p -типа проводимости не наблюдается. Средний размер зерна после пластической деформации и последующего отжига составляет ~ 30 мкм. В поликристаллах p -типа при большом увеличении хорошо видна внутризеренная микропористость, размеры составляют от долей до 1 мкм. Поры имеют изотропную форму.

Для изучения текстуры, формирующейся при экструзии, образцы вырезали из экструдированного стержня перпендикулярно оси экструзии. Для оценки текстуры использовали метод построения обратных полюсных фигур (ОПФ). ОПФ построены по дифрактограммам, снятым с сечения, перпендикулярного оси экструзии, т.е. оценивали вероятность совпадения полюсов разных плоскостей с осью экструзии.

Пластическое течение начинается быстрее в середине стержня, ближе к оси экструзии. На выходе из экструдера формируется текстура деформации преимущественно

(110) и (100), ось зоны параллельна оси экструзии. Плоскости спайности при этом тоже располагаются вдоль оси экструзии. На рис. 4 приведено изменение текстуры по картам ОПФ для материала n -типа проводимости при переходе от диаметра экструдированного поликристалла 30 к диаметру 35 мм.

ОПФ центральной части шайбы, построенные по дифрактограммам исследуемых стержней разного диаметра, принципиально не различаются между собой. Наблюдается общая тенденция незначительного ослабления текстуры на крае стержня. Текстура по длине экструдированных стержней принципиально не меняется.

На рис. 5 приведены дифрактограммы, полученные из шайбы экструдированного материала p -типа проводимости диаметром 35 мм, вырезанной перпендикулярно оси экструзии из центральной части стержня.

Изменение между центром и периферией при степени вытяжки $K = 8$ составляет 4%. При увеличении степени

Термоэлектрические свойства экструдированных поликристаллов на основе Bi_2Te_3 n - и p -типа проводимости при комнатной температуре в зависимости от степени вытяжки K

Тип материала	Диаметр, мм/К	σ , МПа	α , мкВ/К	ρ , мОм·см	PF, $10^{-3} \text{Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-2}$	Z , 10^{-3}К^{-1}
$n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$	25/16	230	203	0.953	4.30	2.92
$n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$	30/11	210	203	0.952	4.33	2.85
$n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$	35/8	180	203	0.966	4.29	2.83
$p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$	25/22	200	211	0.981	4.54	3.26
$p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$	30/15	180	207	0.966	4.47	3.24
$p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$	35/11	180	208	0.962	4.47	3.23

вытяжки до 11 в материале p -типа проводимости неоднородность предела прочности по сечению уменьшилась до 1.5%. Таким образом, можно добиться однородности структуры и механических свойств по сечению на диаметре 35 мм соответствующим подбором коэффициента вытяжки.

Это является свидетельством преимущества процесса экструзии для стержней большого диаметра, которое невозможно реализовать методом направленной кристаллизации из расплава.

На рис. 6 представлена зависимость предела прочности по сечению экструдированных стержней n - и

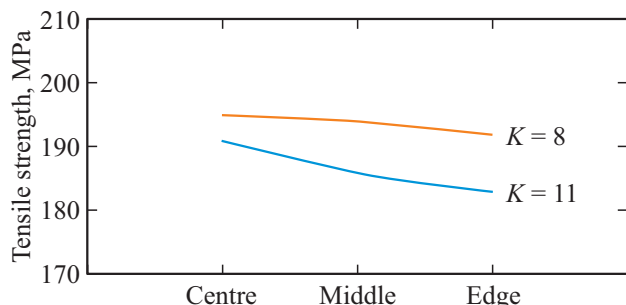


Рис. 6. Изменение предела прочности по сечению образца n -типа ($K = 35/8$) и p -типа ($K = 35/11$) диаметром 35 мм.

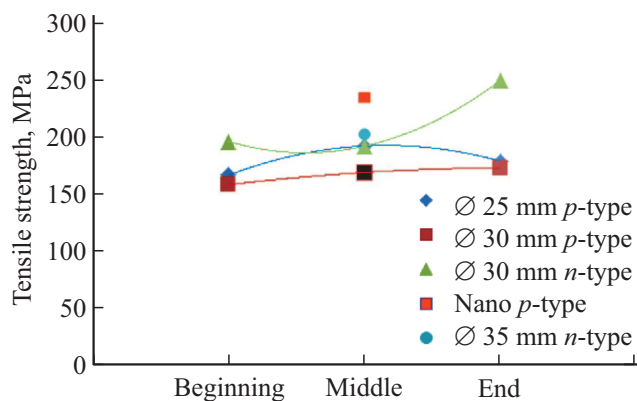


Рис. 7. Изменение предела прочности по длине экструдированных стержней.

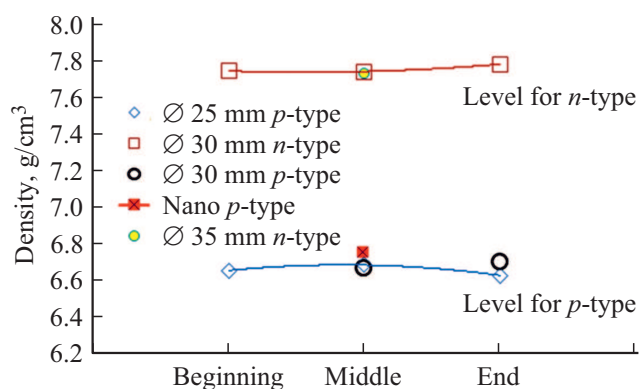


Рис. 8. Распределение плотности образцов по длине стержней разных диаметров и для разных типов материалов.

p -типа проводимости диаметром 35 мм. Образцы были отобраны из центральной части стержня.

На рис. 7 представлена зависимость предела прочности по длине экструдированного стержня. Видно, что предел прочности на сжатие стержней n -типа диаметром 30 и 35 мм с одинаковым коэффициентом вытяжки находится на одном уровне.

На рис. 8 показано распределение плотности образцов по длине стержня. В процессе пластической деформации при экструзии стержней диаметром 35 мм происходит уплотнение исследуемого материала. Макропористость исчезает и плотность приближается к теоретическим значениям. Стержни n -типа и p -типа диаметром 30 и 35 мм имеют сопоставимую плотность.

Соблюдение оптимальных технологических условий и конструкции экструдера позволяет получать поликристаллы диаметром 35 мм, обеспечивая равномерное формоизменение поликристаллического стержня термоэлектрического материала на основе Bi_2Te_3 n - и p -типа проводимости по сечению и длине.

4. Заключение

Впервые разработана технология получения методом горячей экструзии совершенных поликристаллов на ос-

нове Bi_2Te_3 n - и p -типа проводимости диаметром до 35 мм, которые однородны по сечению и длине.

Проведены детальные исследования структурных свойств экструдированных поликристаллов (текстура деформации, размер зерна). Исследованы механические свойства (предел прочности) поликристаллов.

Измерены термоэлектрические свойства поликристаллических стержней различного диаметра (коэффициент термоэдс, электропроводность и термоэлектрическая добротность методом Хармана). Показано, что при определенной степени вытяжки были получены поликристаллы на основе Bi_2Te_3 n - и p -типа проводимости диаметром 35 мм, которые имеют термоэлектрические и механические свойства практически такие же, что и поликристаллы традиционного диаметра (25 мм), которые промышленно выпускаются в настоящее время.

Финансирование работы

Исследование структуры выполнено на оборудовании ЦКП „Материаловедение и металлургия“ при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (соглашение № 075-15-2021-696).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] N. Bomshtein, G.G. Spiridonov, Z. Dashevsky, Y. Gelbstein. *J. Electron. Mater.*, **41**, 1546 (2012).
- [2] L.V. Prokofieva, D.A. Pshenai-Severin, P.P. Konstantinov, A.A. Shaldin. *Semiconductors*, **43**, 973 (2009).
- [3] P.P. Konstantinov, L.V. Prokofieva, M.I. Fedorov, D.A. Pshenai-Severin, Yu.I. Ravich, V.V. Kompaniets. *Semiconductors*, **39**, 1023 (2005).
- [4] M.G. Lavrentev, A.I. Sorokin, D.A. Pshenai-Severin, V.D. Blank, G.I. Pivivarov, V.T. Bublik, N.Yu. Tabachkova. *J. Electron. Mater.*, **42**, 2110 (2013).
- [5] A.P. Goncalves, C. Godart. *New Materials for Thermoelectric Applications: Theory and Experiment* (Springer, N. Y., 2013) p. 1.
- [6] D.M. Rowe. *Thermoelectric Handbook: Macro to Nano* (CRC Press, Boca Raton, 2005).
- [7] Б.М. Гольдман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов. *Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3* (М., Наука, 1972).
- [8] Z. Dashevsky, S. Skipidarov. *Novel Thermoelectric materials and Device Design Concepts* (Springer, N. Y., 2019) p. 3.
- [9] J. Herremans, B. Wiendlocha. *Aspect of Thermoelectricity* (CRS Press, Boca Raton, 2016) p. 39.
- [10] O. Ben-Yehuda, R. Shuker, Y. Gelbstein, Z. Dashevsky, M.P. Dariel. *J. Appl. Phys.*, **101**, 113707 (2007).
- [11] R.A. Masut, C. Andre, D. Vasilevskiy, S. Turenne. *J. Appl. Phys.*, **128**, 115106 (2020).
- [12] M.G. Lavrentev, I.A. Drabkin, L.V. Ershova, M.P. Volkov. *J. Electron. Mater.*, **49**, 2937 (2020).
- [13] M.Maksymuk, T. Parashchuk, B. Dzundza, L. Nykyruy, L. Chernyak, Z. Dashevsky. *J. Materials Today Energy*, **21**, 100753 (2021).
- [14] T.C. Harman. *Appl. Phys. Lett.*, **129**, 1373 (1958).

Редактор Л.В. Шаронова

Development of technology for high-strength thermoelectrics with a diameter of up to 35 mm based on Bi_2Te_3 polycrystals by hot extrusion

A.I. Sorokin, M.S. Ivantsov, N.Yu. Tabachkova, V.T. Bublik, S.Ya. Skipidarov, Z.M. Dashevsky

RusTek LLC,
109383 Moscow, Russia

Abstract Hot extrusion of thermoelectric materials of large diameters is associated with the problem of preserving the deformation texture in them both in length and in cross-section. The paper shows for the first time the technology of obtaining polycrystals based on Bi_2Te_3 n - and p - type conductivity with a diameter of up to 35 mm, by hot extrusion. Detailed studies of the structural properties have been carried out. The mechanical properties (strength) of the crystals were measured. The thermoelectric properties of polycrystals of various diameters (the coefficient of thermal EMF α , electrical conductivity σ and figure of merit Z by the Harman method) were measured. It is shown at the optimal technology polycrystals based on Bi_2Te_3 n - and p -type conductivity with a diameter of 35 mm were produced, which are comparable in thermoelectric and mechanical properties with polycrystals of traditional diameter (25 and 30 mm), which are currently commercially produced.