

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

На правах рукописи

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

Диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук

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

Москва, 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	9
1.1 Термоэлектрические эффекты.....	10
1.2 Термоэлектрическая эффективность.....	13
1.3 Термоэлектрические материалы на основе антимонида цинка	18
1.3.1 Структура антимонида цинка.....	20
1.3.2 Температурная стабильность и фазовые превращения Zn_4Sb_3	24
1.4 Постановка задачи исследования.....	28
ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ МАТЕРИАЛА...	30
2.1 Методы получения ТЭМ.....	30
2.1.1 Механический синтез в планетарной шаровой мельнице.....	30
2.1.2 Консолидация порошков методом ИПС	31
2.2 Методы контроля фазового и элементного составов. Структурные исследования	33
2.2.1 Качественный фазовый анализ.....	34
2.2.2 Количественный фазовый анализ.....	36
2.2.3 Определение размера областей когерентного рассеяния.....	39
2.2.4 Прецизионное определение периодов решетки.....	39
2.2.5 Исследование структуры ТЭМ методом сканирующей электронной микроскопии.....	41
2.2.6 Исследование структуры ТЭМ методом просвечивающей электронной микроскопии.....	42
2.3 Методы исследования транспортных свойств.....	43
ГЛАВА 3. МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ Zn_4Sb_3	51
3.1 Синтез и рентгенофазовый анализ образцов.....	51
3.2 Компактирование и транспортные свойства Zn_4Sb_3	54
3.3 Исследование стабильности образцов, полученных методом МХС.....	60
3.4 Выводы по главе 3.....	62
ГЛАВА 4. ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ И ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛА, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ПРЯМОГО СПЛАВЛЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ С ПОСЛЕДУЮЩИМ ПРОЦЕССОМ ИПС.....	64
4.1 Синтез, компактирование и рентгенофазовый анализ образцов. Исследование термоэлектрических свойств полученных образцов.....	64
4.2 Исследование стабильности образцов, полученных методом сплавления	

компонентов.....	77
4.3 Выводы по главе 4.....	81
ГЛАВА 5. ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ In НА СТРУКТУРУ, ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ β -Zn ₄ Sb ₃	
83	
5.1 Синтез, рентгенофазовый анализ и термоэлектрические свойства образцов антимонида индия, легированных индием.....	83
5.2 Исследование стабильности фазового состава и термоэлектрических свойств образцов антимонида цинка, легированных индием.....	93
5.3 Выводы по главе 5.....	95
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	97
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	98

ВВЕДЕНИЕ

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 $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ достаточно сложно. Во-первых, необходимо введение избыточного количества Zn для получения $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$. 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 $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ стабильного при температуре эксплуатации.

Для достижения указанной цели необходимо было решить следующие поставленные задачи:

1. Найти оптимальные технологические условия получения термостабильного материала на основе $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ с высокой термоэлектрической эффективностью.
2. Установить влияние отклонения от стехиометрического состава на возможность получения однофазного материала $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$.
3. Определить влияние избыточного цинка и легирования индием на термоэлектрические свойства материала.
4. Установить зависимость термостабильности $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ 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 $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$.
2. Определены пределы растворимости In и Zn в фазе $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$.
3. Найден состав $\text{Zn}_{3.85}\text{In}_{0.25}\text{Sb}_3$, обладающий термоэлектрической эффективностью $ZT = 1,55$, и доказана его термостабильность.

Практическая значимость работы:

1. Найдены технологические условия получения среднетемпературного материала на основе $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ с высокой величиной термоэлектрической эффективности.
2. Установлено, что однофазный материал на основе $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ 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 $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Технологические условия получения эффективного среднетемпературного термоэлектрического материала на основе $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$, стабильного при температуре эксплуатации.
2. Доказательство необходимости введения избыточного Zn, относительно стехиометрического состава, для воспроизводимого синтеза фазы $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$.
3. Влияние индия и избыточного цинка на термоэлектрическую эффективность $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$.
4. Влияние легирования индием на термостабильность фазы $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$.

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 междоузельным и межфазным границам в материалах (iib-2016), 23 – 27 мая 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 Thermoelectrics (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.

ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

В связи с принятием факта, что ископаемые ресурсы Земли ограничены, и необходимо привлекать большие финансовые средства для разработки новых месторождений, возникла необходимость в увеличении инвестиций в технологии, связанные с альтернативной энергетикой, в том числе энергосберегающие технологии и возобновляемые источники энергии. Так с 2010 по 2020 годы мировые объемы инвестиций в возобновляемые источники энергии и новые виды топлива выросли с 210 до 304 млрд.\$ согласно отчету о состоянии возобновляемых источников энергии за 2021 год в мире [1]. Основной объем этих инвестиций направлен на развитие солнечной и ветряной энергетики (291 млрд. \$ в 2020 г), однако возрос и интерес к исследованиям и разработкам в области других технологий, в том числе к термоэлектрическому преобразованию энергии.

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 ($T_g - T_x$), где T_g и T_x – это температура горячего и холодного спаев термоэлемента, соответственно.

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 $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ достаточно сложно. Во-первых, необходимо введение избыточного количества Zn для получения $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$. 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.

1.1 Термоэлектрические эффекты

В 1821 году Томас Иоганн Зеебек обнаружил, что если соединить два разнородных металла, находящихся при разных температурах, то в цепи возникает электрический ток (рисунок 1) [2]. Данный эффект объясняется тем, что плотность носителей заряда перераспределяется в градиенте температуры. Носители заряда, находящиеся в горячей области, будут иметь более высокую энергию, чем носители заряда из холодной области. Это означает, что “горячие

носители заряда” движутся быстрее к холодной области, чем “холодные носители заряда” движутся к горячей области, что приводит к возникновению градиента концентрации носителей заряда. Данный градиент приведет к возникновению электрического тока, направленного противоположно градиенту температуры, если основные носители заряда – дырки, или направленного вдоль градиента температуры, если основные носители заряда – электроны.

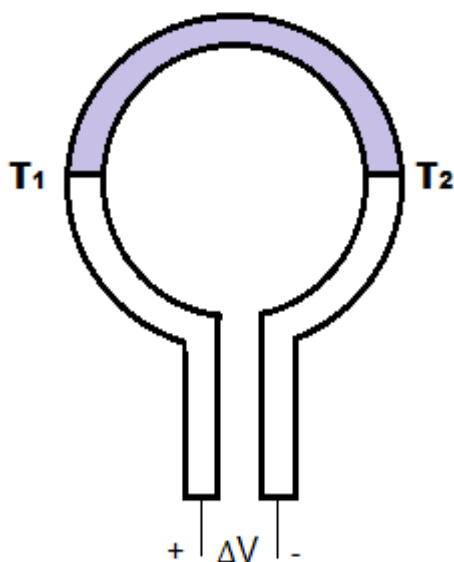


Рисунок 1 – Схематичное изображение цепи из двух разнородных материалов, в которой можно наблюдать эффект Зеебека, если T_1 и T_2 различны.

Создаваемая разность потенциалов пропорциональна градиенту температур и зависит от вида материала, константа пропорциональности известна как коэффициент Зеебека:

$$\alpha = \frac{\Delta V}{\Delta T}, \quad (1.1)$$

где ΔV – разность потенциалов, а ΔT – градиент температур.

В 1834 году французский физик Жан Шарль Пельтье наблюдал изменение температуры на контакте двух разнородных проводников, через который проходил электрический ток [3]. Контакт двух материалов либо нагревался, либо охлаждался, в зависимости от направления прохождения тока (рисунок 2).

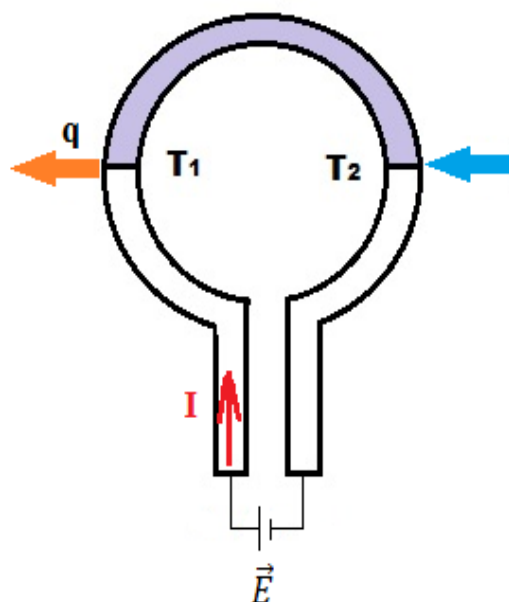


Рисунок 2 – Схематичное изображение цепи из двух разнородных материалов, в которой можно наблюдать эффект Пельтье, если через нее проходит электрический ток I .

Эффект Пельтье объясняется различием средних энергий носителей заряда в различных проводниках. Если соединены полупроводник n -типа и металл, находящиеся в равномерном распределении температуры, то в отсутствии электрического поля уровни Ферми для полупроводника и металла будут совпадать, и все подвижные электроны должны иметь одинаковую энергию. Приложенное электрическое поле создает разрыв уровня Ферми на переходе. Со стороны полупроводника средняя энергия “движущихся” электронов, которые должны быть электронами в зоне проводимости для полупроводника n -типа, определяется как ΔE_t , которая представляет собой среднюю энергию электронов в зоне проводимости по отношению к уровню Ферми. Со стороны металла средняя энергия “движущихся” электронов обозначается ΔE_m относительно уровня Ферми. Очевидно, что ΔE_t больше чем ΔE_m . Следовательно, при переходе электронов через контакт металл-полупроводник n -типа, количество энергии $(\Delta E_t - \Delta E_m)$ будет поглощаться из окружающей среды. Такое же количество энергии будет выделяться на контакте при переходе электронов из полупроводника n -типа в металл. Коэффициент Пельтье можно записать как:

$$P = 1/e (\Delta E_t - \Delta E_m). \quad (1.2)$$

Описанные физические эффекты используются в термоэлектрических устройствах: эффект Зеебека – в приборах преобразования тепловой энергии в электрическую (термоэлектрические генераторы), эффект Пельтье – в приборах термоэлектрического охлаждения или нагрева (термоэлектрические охлаждающие модули, термоэлектрические тепловые насосы).

1.2 Термоэлектрическая эффективность

Термоэлектрические модули, состоящие из термоэлементов, электрически соединенных последовательно и термически параллельно, могут использоваться как для охлаждения, так и для выработки электроэнергии (рисунок 3). Поскольку нет необходимости в компрессоре и хладагентах из хлорфторуглеродов, устройства термоэлектрического охлаждения (рисунок 3, слева) достаточно компактны и экологически безопасны. Генерация электроэнергии на основе эффекта Зеебека (рисунок 3, справа) имеет потенциал применения в области рекуперации тепла низкого уровня, который может быть использован, например, для повышения топливной эффективности автомобильных двигателей. Однако коммерческую привлекательность термоэлектрических устройств ограничивает их низкая эффективность. Основным препятствием на пути совершенствования термоэлектрических устройств являются сами термоэлектрические материалы.

Максимальный КПД преобразования термоэлектрического генератора рассчитывается по уравнению [4]

$$\eta = \frac{(T_H - T_C)}{T_H} \frac{\sqrt{(1+ZT)}-1}{\sqrt{(1+ZT)}+T_C/T_H}, \quad (1.3)$$

где η – коэффициент полезного действия;

T_H, T_C – температура горячего и холодного спая, соответственно, К;

$T = (T_H + T_C)/2$ – средняя температура между холодным и горячим спаями, К;

Z – эффективность термоэлектрического преобразования, K^{-1} .

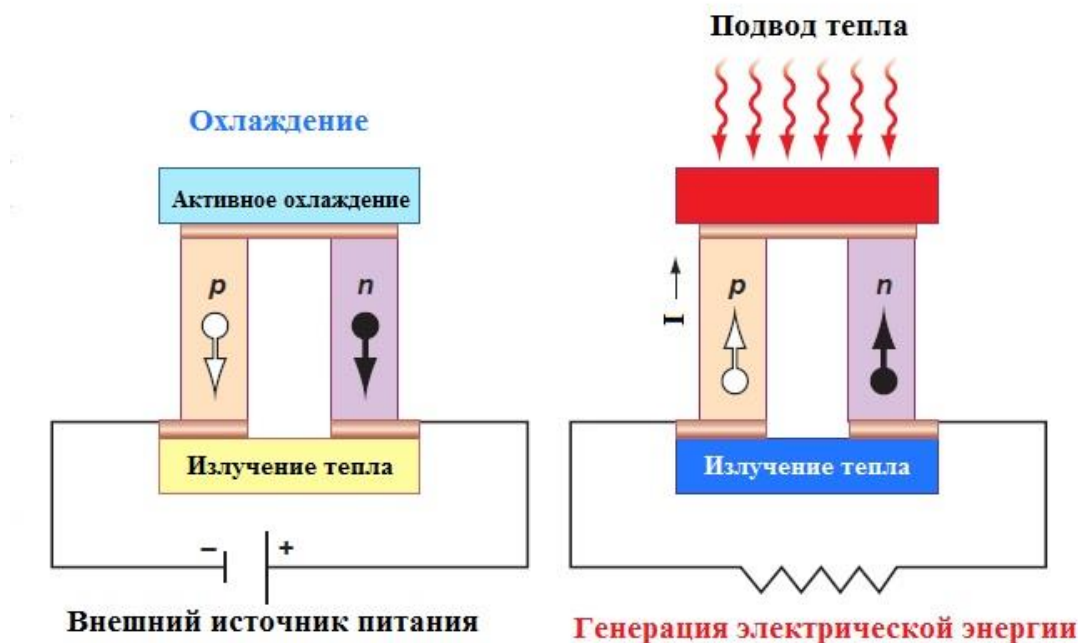


Рисунок 3 – Схематическое изображение термоэлектрического охлаждения (слева) и термоэлектрической генерации электрической энергии (справа).

Изображение адаптировано из [5].

Первый член уравнения (1.3) соответствует эффективности цикла Карно, второй множитель содержит величину ZT , которая известна как значение добротности, определяется по формуле

$$ZT = \frac{\alpha^2 \sigma}{\kappa} T, \quad (1.4)$$

где α – коэффициент Зеебека;

σ – электропроводность;

κ – теплопроводность.

Максимально возможная эффективность преобразования термоэлектрического генератора, η_{\max} , напрямую связана с ZT . Как показано на рисунке 4, η_{\max} монотонно увеличивается в зависимости от температуры на горячей стороне T_H и значения ZT , указывая на то, что максимизация ZT позволяет достичь наилучшей эффективности преобразования энергии и должна быть

основным направлением термоэлектрических исследований с точки зрения материаловедения.

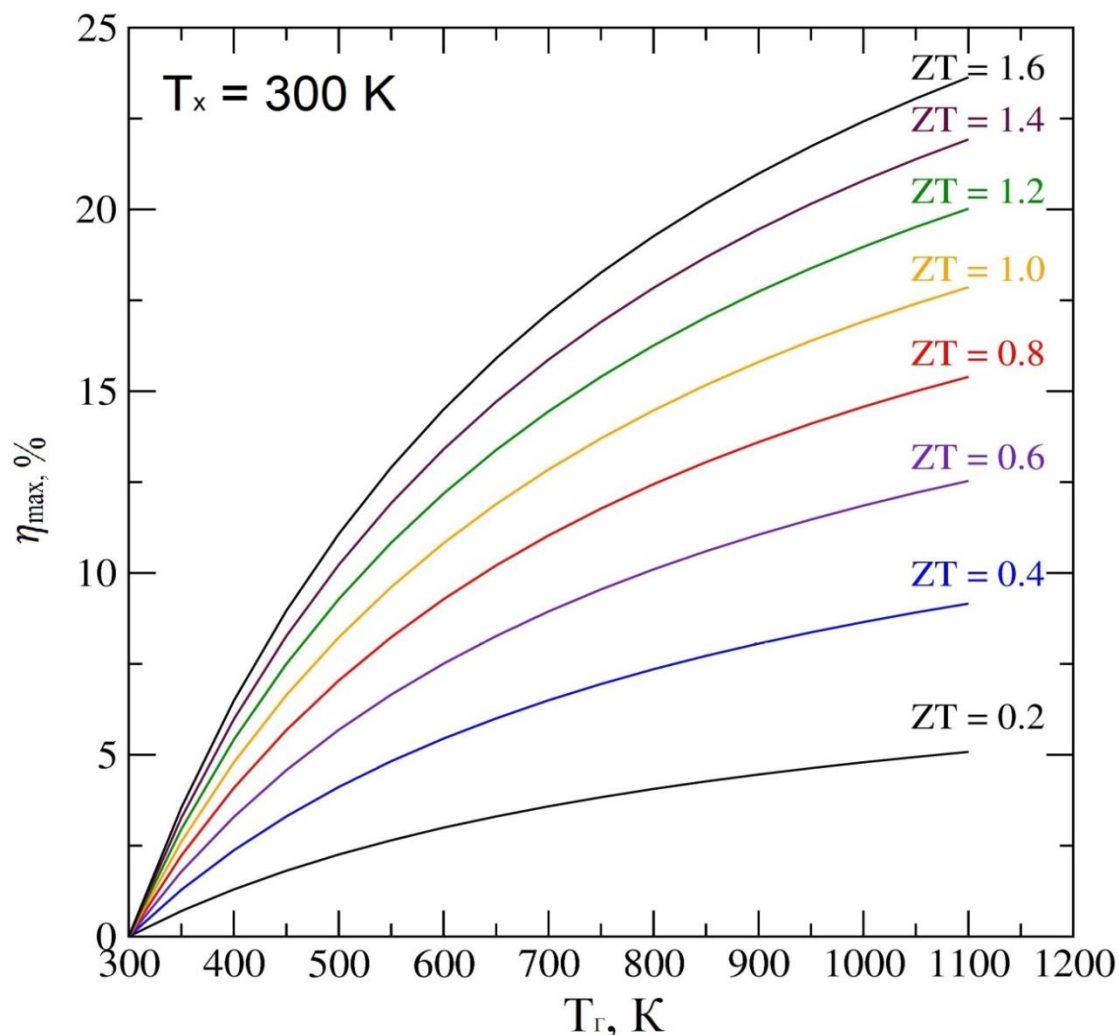


Рисунок 4 – Расчетный график зависимости максимальной эффективности преобразования энергии от показателя добротности ZT и разницы температур между T_G и T_X .

Согласно уравнению (1.4) хороший термоэлектрический материал должен одновременно обладать высоким коэффициентом Зеебека, высокой электропроводностью и низкой теплопроводностью. Эти три фактора взаимосвязаны и делают оптимизацию ZT довольно сложной задачей. Уравнение (1.4) показывает, что высокие коэффициенты Зеебека важны для хорошего термоэлектрического материала, тем не менее, увеличение коэффициента Зеебека почти всегда сопровождается уменьшением электропроводности. Обычно

полупроводники и полуметаллы имеют более высокую α , но меньшую σ , чем металлы, из-за их довольно низких концентраций носителей. Теплопроводность κ состоит из двух частей – вклада теплопроводности кристаллической решетки κ_L и вклада электронной теплопроводности κ_e . Решеточная теплопроводность определяется теплоемкостью и средней длиной свободного пробега фононов [6]. Электронная составляющая теплопроводности напрямую связана с электропроводностью через закон Видемана-Франца:

$$\frac{\kappa_e}{\sigma} = LT, \quad (1.5)$$

где L – число Лоренца.

С увеличением концентрации носителей заряда увеличивается электропроводность, соответственно увеличивается и теплопроводность. Коэффициент Зеебека α также связан с концентрацией носителей заряда n , увеличение n приведет к уменьшению α . Таким образом, для величины термоэлектрической добротности ZT концентрация носителей играет важную роль. Оптимальное значение концентрации носителей составляет $n \sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$ [7], как показано на рисунке 5, поэтому хорошими термоэлектрическими материалами обычно являются сильнолегированные полупроводники или так называемые полуметаллы.

Помимо выбора оптимальной концентрации носителей, теплопроводность решетки κ_L термоэлектрического материала должна быть как можно ниже. Самая низкая теплопроводность характерна для стекол, где теплопроводность осуществляется за счет рассеяния фононов на колебаниях атомов или молекул. Однако стекла являются плохими электрическими проводниками и, следовательно, не могут достигать высоких коэффициентов мощности $\alpha^2\sigma$. Идею материала, удовлетворяющего требованиям независимости электронных и тепловых свойств, предложил Г. Слэк [8], сформулировав подход “фононное стекло-электронный кристалл” (ФСЭК). Этой идее соответствует материал, который обладает подобно стеклу плохой теплопроводностью, но в то же время

подобно монокристаллическому полупроводнику имеет высокие электрофизические свойства.

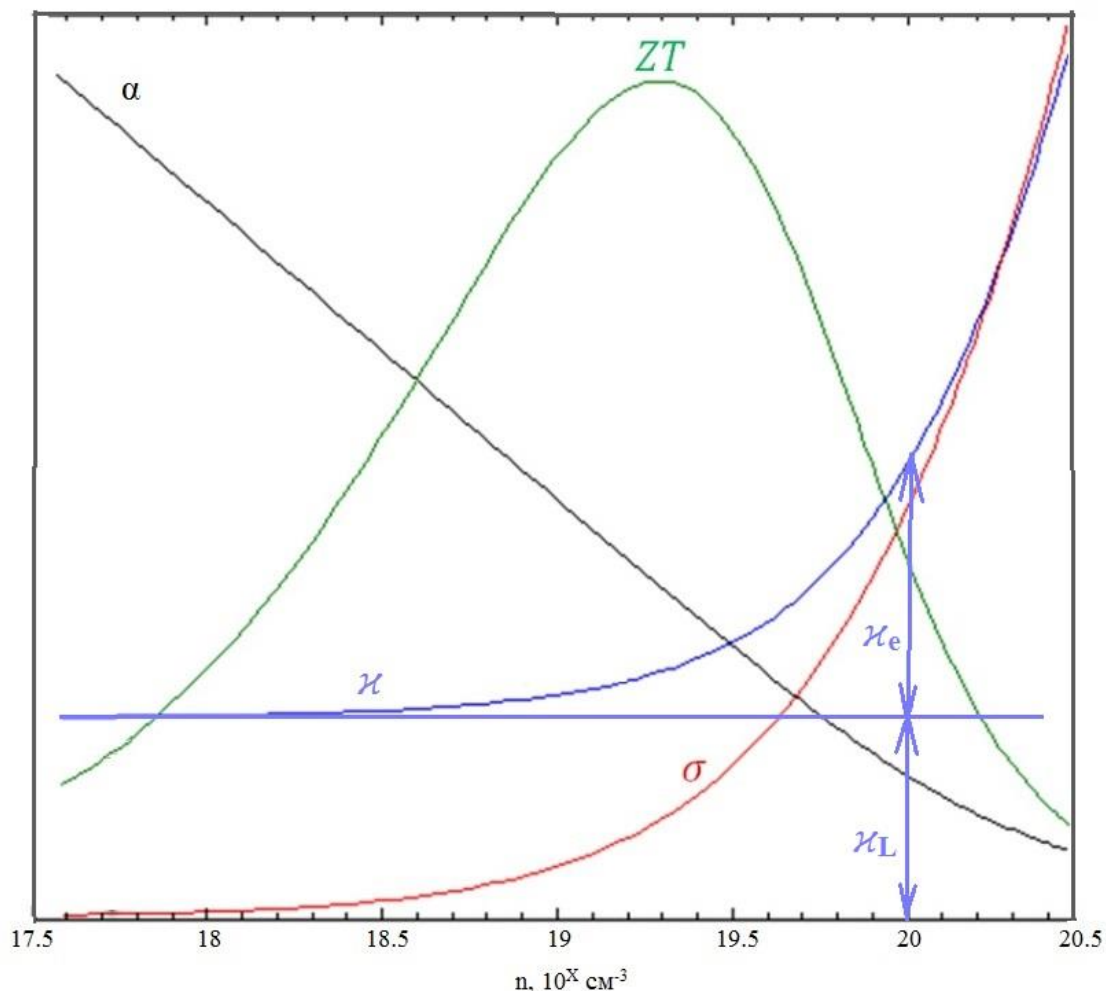


Рисунок 5 – Зависимость коэффициента Зеебека, электропроводности, теплопроводности и термоэлектрической добротности от концентрации носителей в материале.

Примерами термоэлектрических материалов, основанных на концепции ФСЭК, являются материалы со сложной кристаллической структурой (наполненные скуттерудиты, полупроводниковые клатраты) или разупорядоченные полупроводники.

Для каждого термоэлектрического материала есть область температур, в диапазоне которой его термоэлектрическая эффективность наиболее высока. На рисунке 6 показаны значения ZT для различных термоэлектрических материалов,

являющихся эффективными в разных температурных областях. Данные, представленные на рисунке 6, опубликованы в работах [9–29].

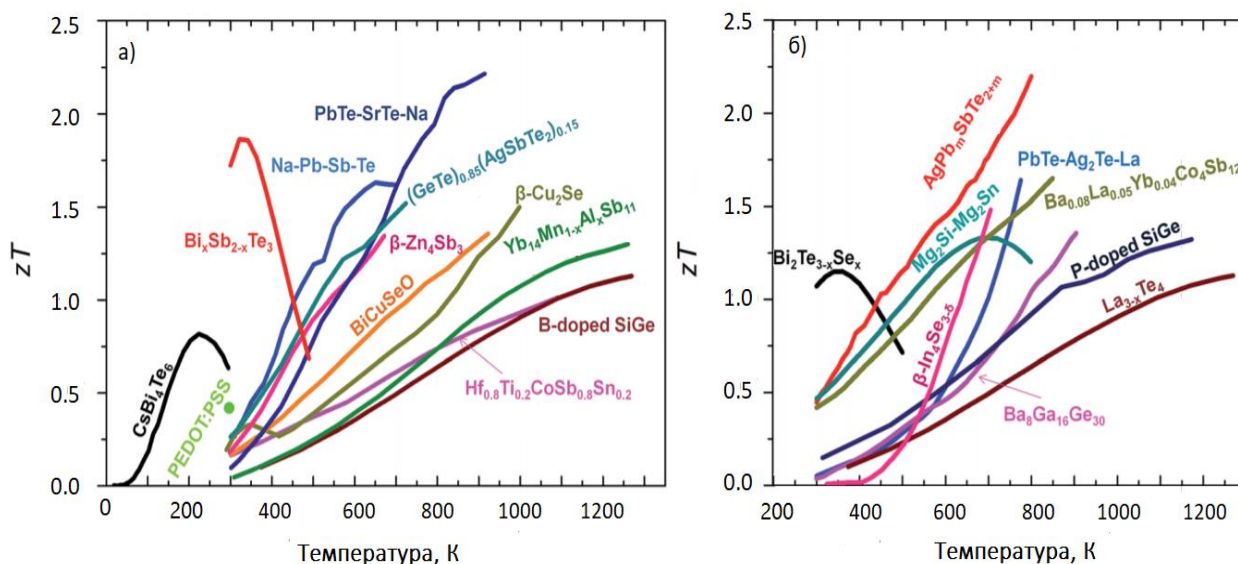


Рисунок 6 – Температурные зависимости термоэлектрической добротности наиболее перспективных термоэлектрических материалов (а) р- и (б) n-типа проводимости.

Большинство промышленно выпускаемых термоэлектрических материалов имеют эффективность термоэлектрического преобразования, не позволяющую термоэлектрическим генераторам на их основе конкурировать с традиционными способами получения электроэнергии.

Основной задачей термоэлектрического материаловедения является создание термоэлектрического материала с добротностью $ZT > 1$, удовлетворяющего требованиям термостабильности, необходимому уровню механической прочности, а также возможности воспроизводимости и масштабируемости технологии получения.

1.3 Термоэлектрические материалы на основе антимонида цинка

Соединение ZnSb известно со времен открытия Зеебека и составления термоэлектрического ряда. Сплав антимонида цинка широко применялся в 50-е

годы, когда было налажено производство термобатарей для питания устройств радиосвязи, в качестве материала для положительных термоэлементов термоэлектрических генераторов типа ТКК-1, ТКК-3 и ТКК-2-2-ТЭГ [30, 31]. Однако с созданием материалов на основе $(\text{BiSb})_2(\text{TeSe})_3$ интерес к ZnSb был потерян.

Новый интерес к материалам на основе антимонида цинка появился после того, как в 1997 году Лаборатория реактивного движения (НАСА) опубликовала работу, в которой в связи с поиском новых высокоэффективных термоэлектрических материалов была изучена система Zn-Sb [15]. В работе сообщалось о трех фазах данной системы: ZnSb , Zn_3Sb_2 и Zn_4Sb_3 (рисунок 7). Из них перспективными с точки зрения применения как термоэлектрического материала были фазы ZnSb и Zn_4Sb_3 . В свою очередь соединение Zn_4Sb_3 существует, по крайней мере в трёх кристаллических фазах: низкотемпературная α -фаза, стабильная ниже 263 К; β -фаза, стабильная в области 263 – 765 К; и высокотемпературная γ -фаза, стабильная выше 765 К [32].

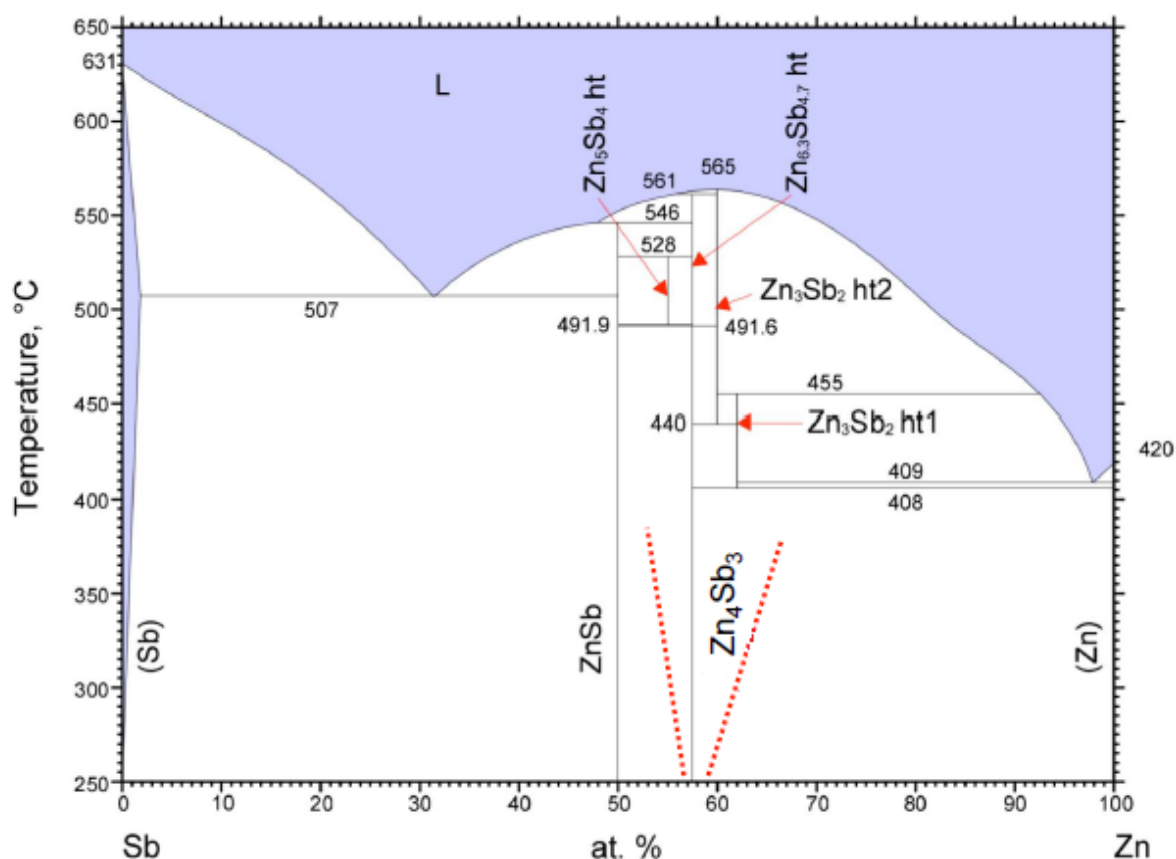


Рисунок 7 – Диаграмма фазового равновесия системы $\text{Sb} - \text{Zn}$.

Фаза $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ является одним из перспективных термоэлектрических материалов в среднетемпературном рабочем диапазоне (500–723 K) [15, 33–37], так как характеризуется значительной долей разупорядоченности структуры. Следствием структурного разупорядочения является низкая решеточная теплопроводность $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ и соответственно возможность получения высоких значений термоэлектрической добротности. В случае $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ разупорядоченная система – это система, в которой наблюдается разупорядочение атомов цинка по нескольким близко расположенным позициям [15, 38]. Такие неупорядоченности в кристаллической структуре способствуют эффективному рассеянию фононов, а материалы, имеющие структурную неупорядоченность, соответствуют концепции ФСЭК.

1.3.1 Структура антимонида цинка

Детальная кристаллическая структура $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ была определена с использованием методов монокристаллической и порошковой дифракции рентгеновских лучей в сочетании с анализом максимальной энтропии [38, 39]. Фаза $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ кристаллизуется в ромбоэдрической пространственной группе $R\bar{3}c$, постоянные решетки $a = 12.231$ °А и $c = 12.428$ °А. На сегодняшний день существуют в основном две разные модели (модель Майера [40] и трехинтерстициальная модель [38]) для объяснения кристаллической структуры элементарной ячейки $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$. В первой модели, описывающей кристаллическую структуру, опубликованной Майером [40], было несогласие между рассчитанной ($6,07$ г/см³) и наблюдаемой ($6,39$ г/см³) плотностью, и уточненная стехиометрия была далека от формальной стехиометрии, используемой при синтезе материала. Для учета расхождения в стехиометрии была создана модель, включающая межузельные атомы Zn [41, 42], согласно которой до 20% атомов Zn расположены в трех различных междоузлиях. В кристаллической решетке $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ атомы находятся в трех узлах: атомы Zn_1 в положении 36f, атомы Sb_1 в положении 18e и Sb_2 в положении 12c. 18 ионов Sb^{3-} и 6 димеров Sb_2^{4-} полностью занимают

позиции 18e и 12c соответственно. Однако позиции 36f атомами Zn_1 заняты частично – узлы заполнены на ~90%. Согласно модели, учитывающей межузельные атомы цинка, атомы Zn могут случайным образом располагаться в межузельных позициях, количество атомов межузельного Zn может достигать 20%. На рисунке 8 показан вариант максимального заполнения кристаллической структуры $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$.

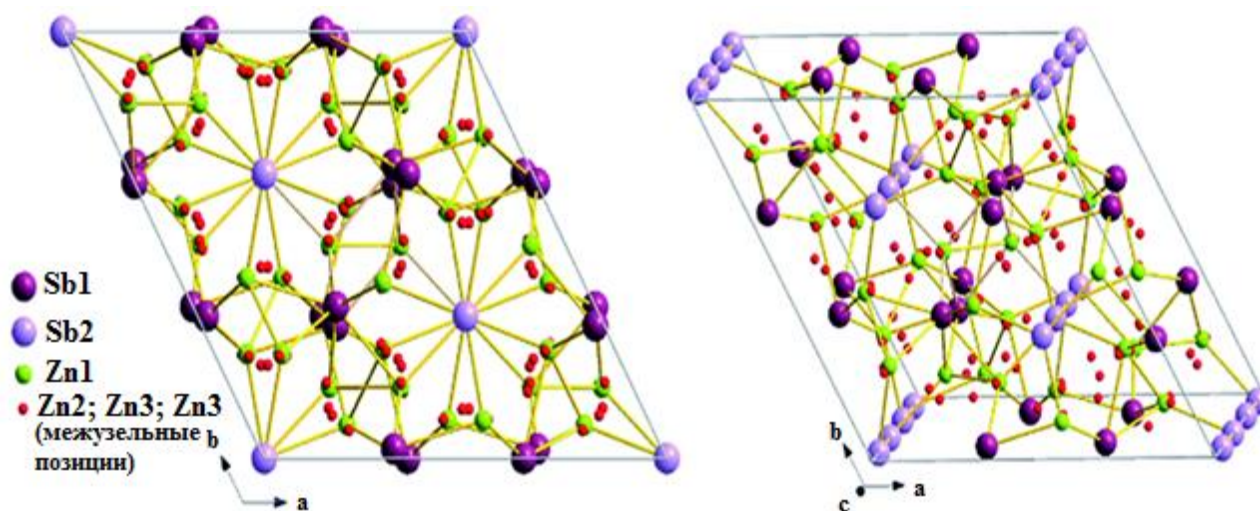
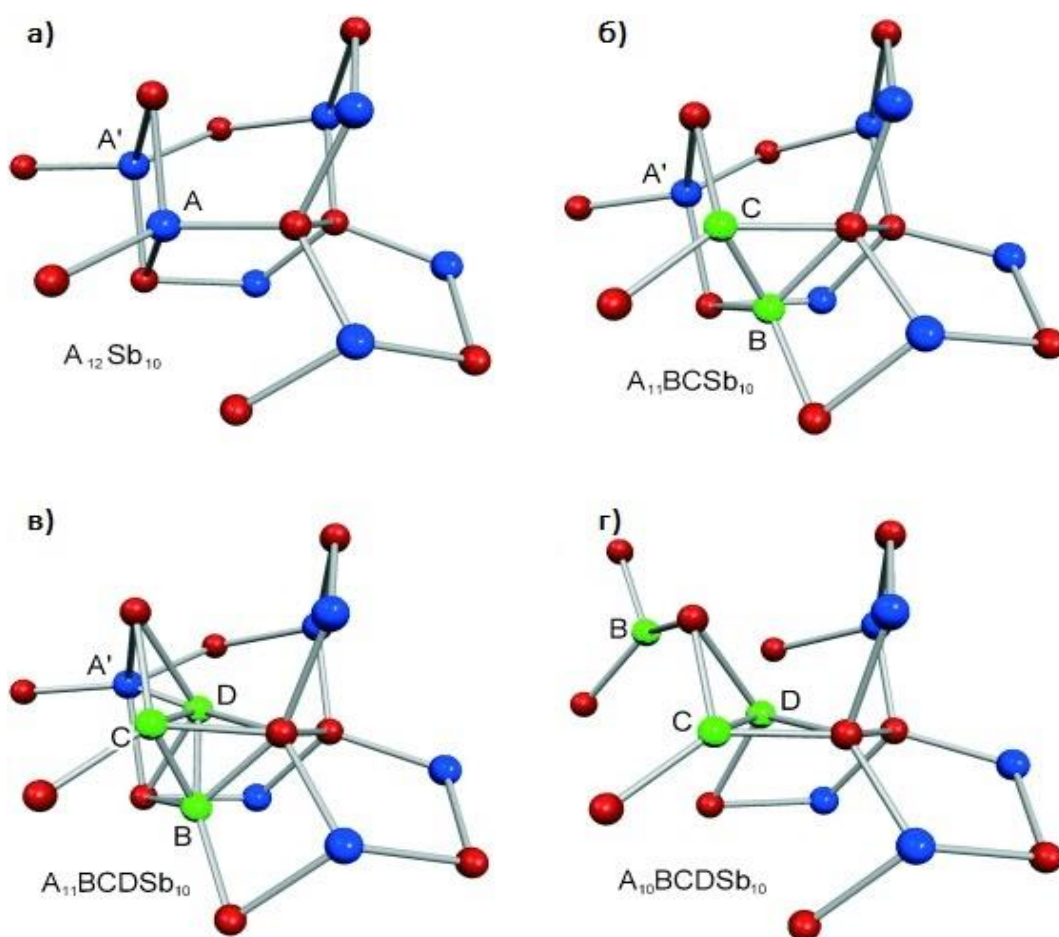


Рисунок 8 – Заполненная кристаллическая структура $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$.

Модель, включающая межузельные атомы Zn, предполагает наличие следующих стехиометрий в $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$: $Zn_{12}Sb_{10}$, $Zn_{13}Sb_{10}$ и $Zn_{14}Sb_{10}$. Данную модель структуры можно описать следующим образом. На основании расстояний связи в элементарной ячейке находятся 18 ионов Sb^{-3} (атомы Sb_1), шесть димеров Sb_2^{-4} (атомы Sb_2), что требует 78 электронов от атомов Zn, следовательно, необходимо 39 ионов Zn^{+2} . Такое количество атомов на ячейку близко к стехиометрии настоящей модели. Атомы сурьмы расположены в положениях 18e и 12c с единичной занятостью, атомы цинка распределены с дробной занятостью по четырем положениям 36f. Эти четыре возможных положения атомов цинка обозначим буквами А, В, С и D. Элементарная ячейка $A_{12}Sb_{10}$ является наиболее стабильной из четырех возможных структур и была выбрана как основная модель структуры для $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$, в которой содержались точечные дефекты в виде цинка в позициях В, С и D. Однако ячейки $A_{12}Sb_{10}$ не могут содержать ни одного межузельного атома цинка, поскольку каждая структура $A_{12}XSb_{10}$ ($X = В, С$ или

D) подразумевает, что межатомные расстояния $Zn\pm Zn$ слишком малы. С другой стороны, если в структуре $A_{12}Sb_{10}$ образуется вакансия цинка, то можно создать семь вариантов структуры с точечным дефектом, используя три разных позиции цинка: $A_{11}BSb_{10}$, $A_{11}CSb_{10}$ и $A_{11}DSb_{10}$; $A_{11}BCSb_{10}$, $A_{11}BDSb_{10}$ и $A_{11}CDSb_{10}$; $A_{11}BCDSb_{10}$. При этом наиболее стабильными являются структуры типа $A_{11}X_1Y_1Sb_{10}$.

На рисунке 9 показаны экспериментальные данные по образованию стабильной структуры для $\beta-Zn_4Sb_3$.



а) бездефектная структура $A_{12}Sb_{10}$;

б) структура $A_{11}BCSb_{10}$ с димером BC, состоящая из 13 атомов цинка;

в) переходная структура $A_{11}BDSb_{10}$, состоящая из 14 атомов цинка;

г) структура $A_{11}BDSb_{10}$, состоящая из 13 атомов цинка и одной вакансии.

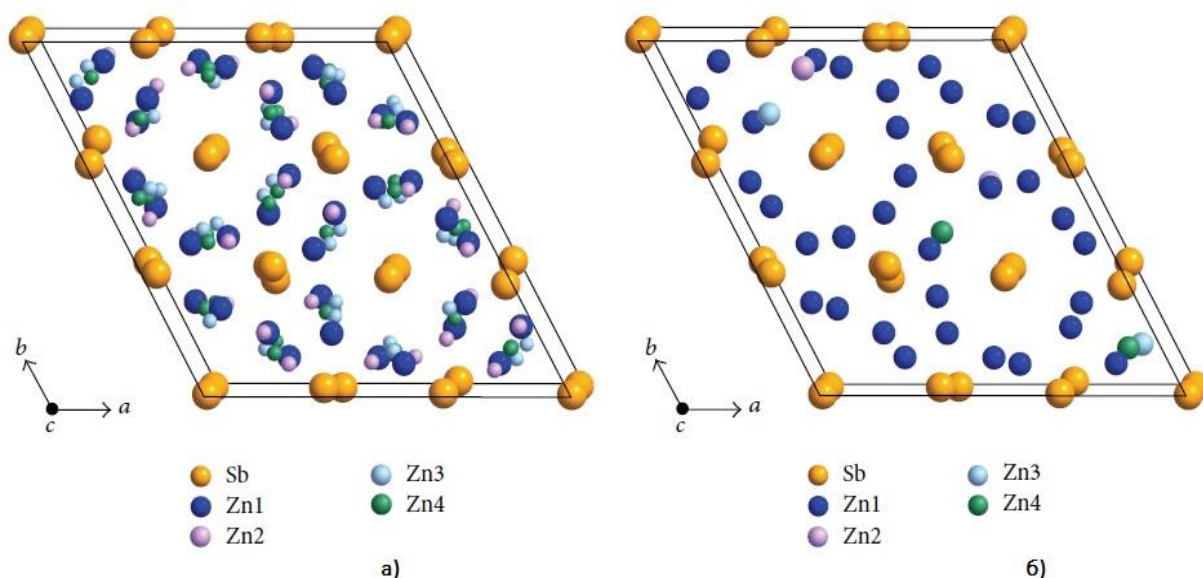
Рисунок 9 – Структуры антимонида цинка в решетке [37]. Атомы сурьмы изображены красными сферами, атомы цинка в решетке и в межузельных состояниях – синими и зелеными соответственно.

Согласно экспериментальным данным атомы цинка в положениях В и С соединяются, образуя димеры, которые занимают положение одной вакансии А. Соответственно, при введении в структуру $A_{12}Sb_{10}$ димера ВС на место вакансии А, образуется структура $A_{11}BCSb_{10}$ содержащая 13 атомов цинка (рисунок 9а, 9б). При появлении в ней позиции D образуется структура $A_{11}BDSb_{10}$ содержащая 14 атомов цинка, данная структура является энергетически невыгодной, что приводит к появлению второй вакансии в еще одной позиции А. Вторая вакансия позволяет атомам BCD перестроиться в более стабильную структуру $A_{11}BDSb_{10}$ (рисунок 9г).

В интерстициальной модели расчетная плотность и состав кристаллической структуры соответствуют измерениям [43, 44]. В экспериментально определенной элементарной ячейке $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ содержится 30 атомов Sb, но в равновесных положениях Zn имеется четыре позиции с частичным заполнением: Zn_1 с заполнением позиций $\sim 90\%$ и промежуточные позиции Zn_2 , Zn_3 и Zn_4 с заполнения $\sim 5\%$ для уравнивания стехиометрии; таким образом, количество Zn в элементарной ячейке составляет 39 атомов [15, 40]. Из экспериментального анализа кристаллической структуры стехиометрия $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ фактически является $Zn_{39}Sb_{30}$ или $Zn_{13}Sb_{10}$, как показано на рисунке 10 [45]. Электронные расчеты структуры и транспорта с использованием полученной кристаллической структуры позволили идентифицировать соединение как полупроводник р-типа [39], что согласуется с экспериментальными данными. Первоначальные расчеты электронной структуры и термоэлектрических свойств также были выполнены [46].

Результаты расчета зонной структуры показывают ковалентное соединение, соответствующее измеренной высокой подвижности носителей. Считается, что четыре возможных занимаемых позиций Zn в структуре объясняют низкую теплопроводность $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$, основной механизм рассеяния фононов заключается в их взаимодействии со статически расположенными атомами цинка, имеющими большие амплитуды тепловых колебаний [39]. А высокий коэффициент Зеебека

можно объяснить сильной энергетической зависимостью топологии поверхности Ферми вблизи заполнения полосы [46].



- а) $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ в пространственной группе $R\bar{3}c$ с полным заполнением позиций Zn;
 б) модель $\text{Zn}_{13}\text{Sb}_{10}$ с заполнением позиций Zn, близким к экспериментальному значению.

Рисунок 10 – Кристаллическая структура $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$.

1.3.2 Температурная стабильность и фазовые превращения Zn_4Sb_3

Известно, что $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ переходит в $\alpha\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ фазу при температурах ниже 263 К и в $\gamma\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ при температурах выше 765 К [32]. В обоих случаях превращение сопровождается сильным падением термоэлектрической добротности ZT из-за перехода атомов цинка из междоузлий в решетку. В результате пропадает механизм рассеяния фононов и возрастает теплопроводность материала.

Однако даже внутри этого интервала температур стабильность $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ часто ставилась под вопрос; расчеты *ab initio* [47, 48] и результаты синхротронных измерений [49] показали, что может существовать небольшая термодинамическая движущая сила для реакции



проходящей при температурах ниже 700 К [50–52]. В некоторых исследованиях приводились примеры начальной температуры 500 К для разложения $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ на ZnSb и Zn [53–55], в то время как в других работах сообщалось о нестабильности $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$, которая наблюдалась ниже 500 К [51, 56]. С другой стороны, имеются экспериментальные сообщения о достижении величины $ZT \sim 1,3$ при 670 К для однофазного Zn_4Sb_3 [42, 57], что свидетельствует о существовании фазы $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ при высоких температурах.

Исследования показывают, что различные параметры могут влиять на термостабильность $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$. Наблюдалось, что чистота исходного порошка, метод синтеза, размер зерен в образце, плотность образцов, окружающая среда (инертная, воздух или вакуум), легирующие добавки могут иметь значительное влияние на скорость деградации полученного материала в зависимости от степени потери Zn [50, 51, 53, 58–61]. На основе анализа процессов деградации материала были предложены два основных механизма разложения [33]:



Первый процесс (1.7), с образованием ZnSb , считается внутренним по своей природе и наблюдается в течение всего термического процесса. Второй процесс (1.8), наблюдается только при определенных условиях и приводит к ускоренному разложению матрицы. Таким образом, процесс (1.8) считается основной причиной термической нестабильности в $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$. Попытки подавить процесс (1.8) были успешными в контролируемых условиях синтеза (метод зонной плавки) или путем легирования.

Анализируя сообщаемые термоэлектрические свойства $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$, полученные различными исследовательскими группами, можно сделать вывод о широком разбросе максимальных ZT исследуемого материала в диапазоне от 0,5 до 1,3 при аналогичных температурах [15, 33, 62–80]. Возможной причиной такого широкого изменения является наличие интерстициальных атомов цинка, которые, как сообщают [81], являются очень мобильными, данные получены на основе исследований диффузионных ионов. Таким образом, различные составы (с

различными соотношениями цинка и сурьмы) могут быть достигнуты для одной и той же исходной стехиометрии в зависимости от степени потери цинка в процессе синтеза, компактирования или испытания образцов. Второй причиной указанного разброса максимальных ZT может являться наличие нескольких фаз или фазовых смесей в исследуемых материалах.

В работе [49] были проведены термоциклические исследования электрофизических свойств образцов, в ходе которых наблюдались резкие изменения электрофизических свойств. По результатам синхротронных исследований образцов после термоциклических испытаний было выявлено два процесса – разложение фазы $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ и переход атомов цинка из позиций решетки в межузельные позиции. На рисунке 11 показано изменение массовой доли исходной фазы $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ в зависимости от температуры образца.

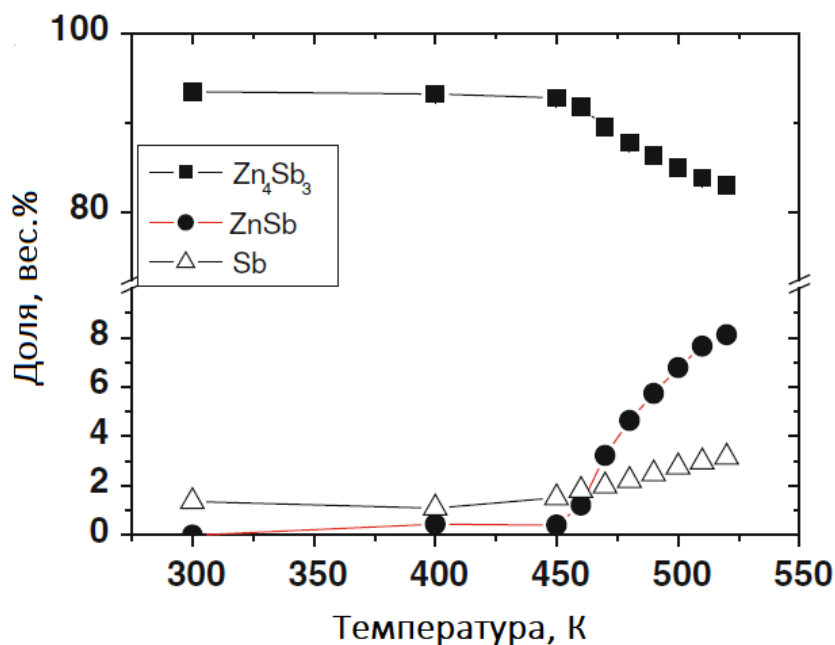


Рисунок 11 – Изменение весовых долей фаз образца Zn_4Sb_3 , как функции зависимости от температуры [49].

Уменьшение массовой доли $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ наблюдалось выше 450 К, в этом же диапазоне начинает формироваться фаза ZnSb , в то время как выделение элементарной сурьмы наблюдалось при температуре выше 400 К. Помимо изменения фазового состава образцов наблюдался переход атомов цинка из

позиций в решетке (Zn_L) в междоузлия (Zn_I) с ростом температуры. Этот переход наблюдался при температуре выше 450 К и свидетельствует о перегруппировке атомов Zn внутри элементарной ячейки. Таким образом, наблюдаемая тенденция в транспортных свойствах, обусловлена структурным переходом к более неупорядоченной β -фазе при более высоких температурах. Кроме того, этот структурный переход указывает на стабильность более неупорядоченной фазы при более высоких температурах. Фаза β - Zn_4Sb_3 стабилизируется энтропией [49], таким образом, более высокий беспорядок увеличил бы энтропию системы. Это показано на рисунке 12, где наблюдаемое отношение Zn_I/Zn_L изображено как функция температуры. Видно, что соотношение Zn_I/Zn_L имеет тенденцию к увеличению с повышением температуры образца.

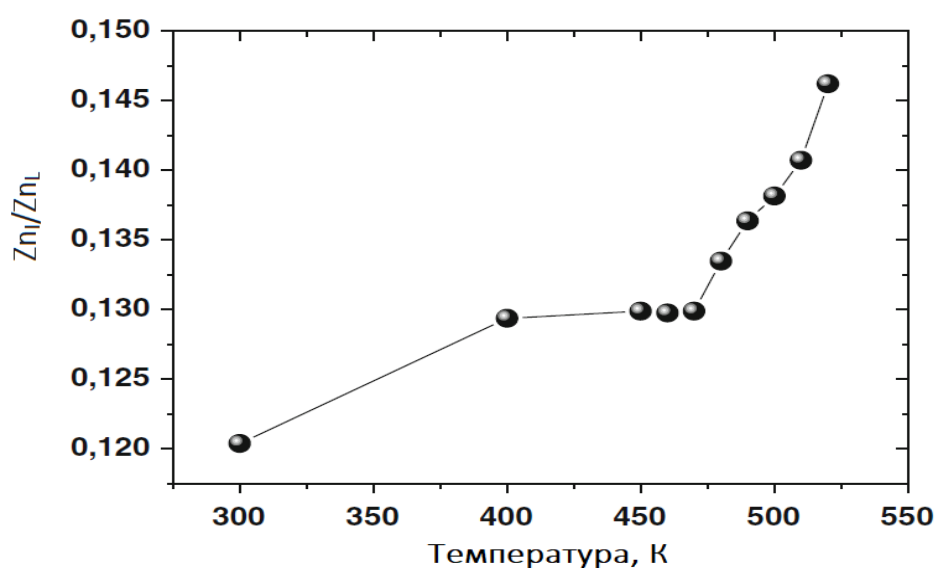
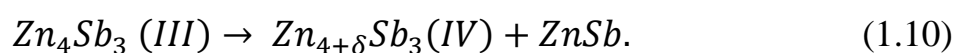
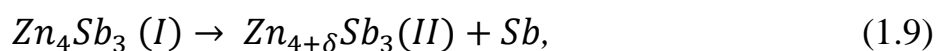


Рисунок 12 – Изменение соотношения Zn_I/Zn_L с повышением температуры образца [49].

Можно сказать, что как содержание Zn, так и соотношение Zn_I/Zn_L представляются решающими для стабильности образцов. К увеличению содержания Zn в элементарной ячейке приводит деградация фазы Zn_4Sb_3 и образование ZnSb и элементарной сурьмы. Это может быть представлено в виде:



Таким образом, субфазы с низким содержанием цинка (I и III) переходят в субфазы с высоким содержанием цинка (II и IV) с образованием элементарной Sb и ZnSb соответственно. Наличие двух возможных механизмов разложения указывает на предпочтение определенных субфаз для конкретного механизма, либо на зависимость кинетики процессов от температуры.

Таким образом, исследования как термостойкости, так и термоэлектрических свойств указывают на зависимость термостабильности материала от содержания цинка в исходной фазе. Показано, что высокое содержание цинка, в том числе в межузельных позициях, необходимо для стабилизации фазы $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$.

1.4 Постановка задачи исследования

По результатам проведенного анализа литературных данных была установлена перспективность исследования среднетемпературных термоэлектрических материалов на основе твердых растворов антимонида цинка. Получение эффективного среднетемпературного термоэлектрического материала на основе $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ стабильного при температуре эксплуатации возможно за счет разработки технологии синтеза и последующей консолидации материала методом искрового плазменного спекания (ИПС). Для достижения указанной цели были сформулированы следующие задачи:

- выяснить возможность получения антимонида цинка фазы $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ методом прямого сплавления компонентов и методом механохимического синтеза (МХС);
- отработать параметры процесса ИПС и выяснить их влияние на структуру и термоэлектрические свойства материалов на основе антимонида цинка;
- установить влияние стехиометрического состава синтезируемого материала на структуру и термоэлектрические свойства материалов на основе антимонида цинка;

- изучить влияние введения избыточного цинка на термостабильность β - Zn_4Sb_3 ;

- изучить влияние легированием индием на термоэлектрические свойства и стабильность β - Zn_4Sb_3 .

ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ МАТЕРИАЛА

В данной главе описаны основные методики и подходы, использованные в ходе выполнения диссертационного исследования.

2.1 Методы получения ТЭМ

2.1.1 Механический синтез в планетарно шаровой мельнице

Планетарная шаровая мельница (ПШМ) предназначена для измельчения до коллоидного состояния твердых и мягких материалов, а также обладает достаточной энергией для проведения процессов механического легирования и МХС. В данной работе использовалась планетарная шаровая мельница Retsch PM 400 MA (рисунок 13).



а) внешний вид ПШМ Retsch PM 400 MA

б) контейнер и мелющие шары

Рисунок 13 – Высокоэнергетическая планетарная шаровая мельница
Retsch PM 400 MA.

ПШМ является шаровой мельницей, в которой материал подвергается гравитационному измельчению, реализованному за счет взаимодействия двух

центробежных полей. Поскольку размольные контейнеры и опорный диск, на котором они закреплены, вращаются в противоположных направлениях, центробежные силы попеременно действуют в одинаковых и противоположных направлениях. Это приводит к тому, что мелющие тела (шары) перекатываются по внутренней стенке контейнера, создавая эффект трения и увлекая за собой измельчаемый материал, затем шары отрываются от стенки контейнера и сталкиваются с противоположной внутренней стенкой – эффект удара. В результате измельчение реализуется так называемым стесненным ударом, данный режим движения шаровой массы, состоящей из мелющих тел и измельчаемого материала, схематично представлен на рисунке 14.

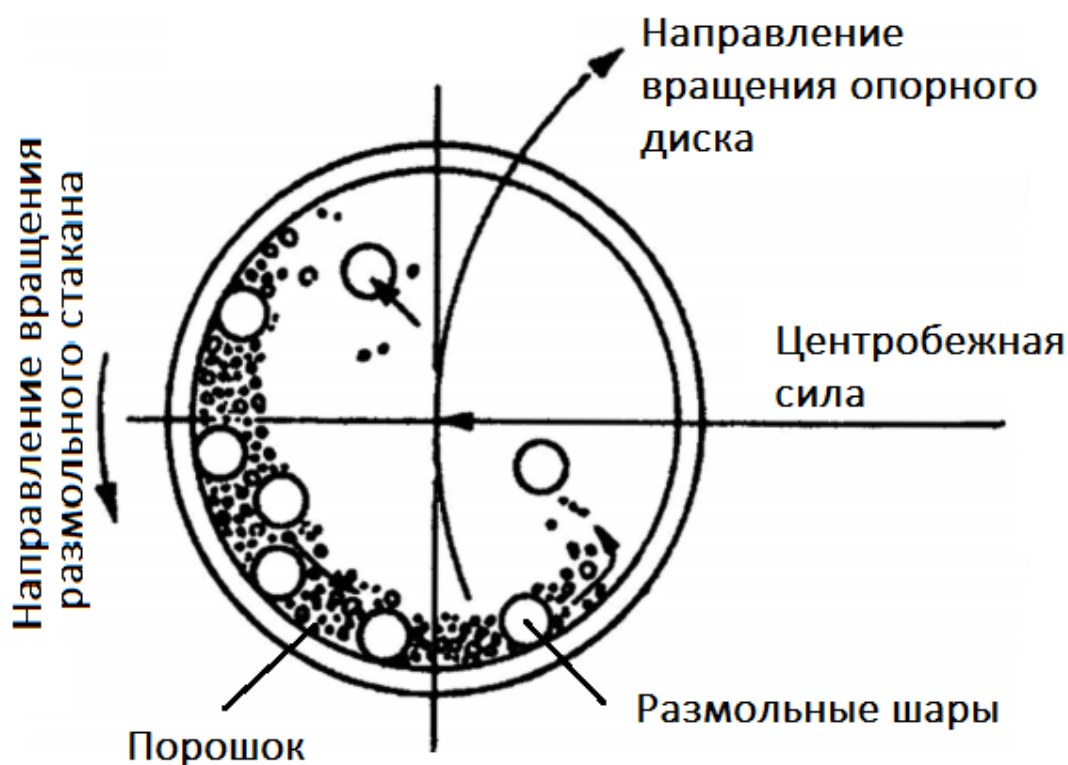


Рисунок 14 – Движение шаровой массы в планетарно шаровой мельнице.

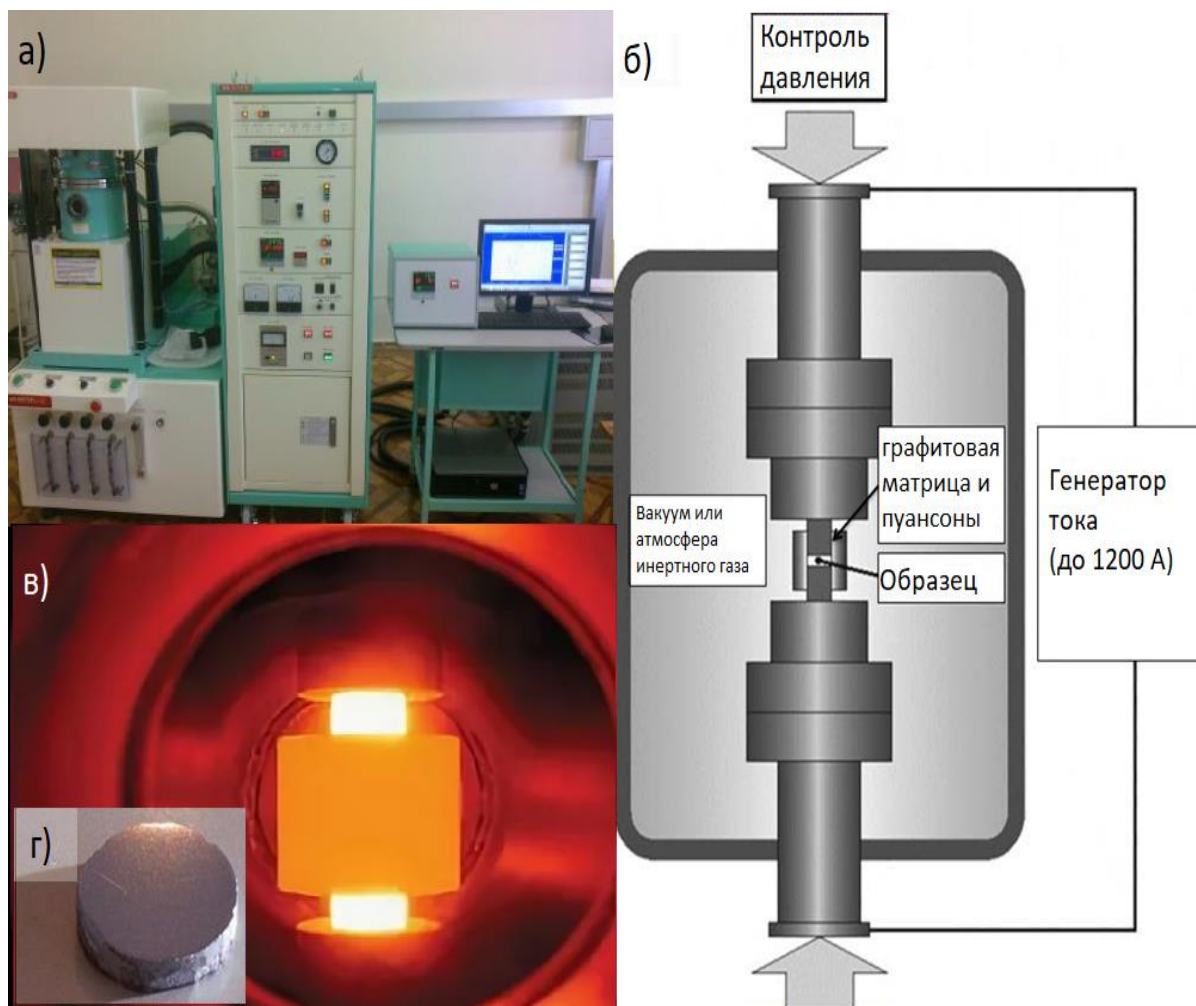
Изображение адаптировано из [82].

2.1.2 Консолидация порошков методом ИПС

Процесс ИПС основан на одновременном воздействии на материал импульсного постоянного тока высокой интенсивности и одноосного давления,

что позволяет спекать образцы в течение короткого времени при относительно более низкой температуре по сравнению с обычным методом спекания [83]. В некоторых аспектах процесс ИПС похож на метод горячего прессования, однако, они отличаются механизмами нагрева. Так в ИПС нагрев осуществляется за счет пропускания импульсов постоянного тока через графитовую пресс-форму и спекаемый порошок, что приводит к очень быстрому и эффективному нагреву. В процессе горячего прессования контейнер с порошком обычно нагревается с помощью внешних нагревательных элементов. Следовательно, образец нагревается в результате теплопередачи от внешней поверхности контейнера к порошку. Результирующая скорость нагрева в этом случае обычно низкая, и процесс может длиться часами. Кроме того, часть тепла уходит в окружающую среду. А процесс ИПС характеризуется более эффективным использованием подводимого тепла к образцу. На распределение теплового потока в образце влияют – электропроводность спекаемого материала, толщина стенок и геометрия пресс-формы, использование графитовой фольги для улучшения электрического контакта между всеми деталями в процессе спекания. Скорость нагрева в процессе ИПС может достигать до 1000 °C/мин, как следствие, время спекания обычно занимает несколько минут в зависимости от материала, размеров получаемого образца и производительности установки ИПС.

Спекание полученных порошков проводилось методом ИПС на установке SPS 511-S, внешний вид которой представлен на рисунке 15а. Полученные образцы имеют диаметр от 10 до 20 мм и толщину от 2 до 10 мм (рисунок 15г). Контроль температуры осуществляли с помощью термопары, которая устанавливалась в отверстие пресс-формы на уровне спекаемого порошка. Прессовая гидравлическая система установки имеет цифровое управление и позволяет точно регулировать скорость и величину прикладываемого усилия.



- а) внешний вид установки SPS 511-S, Dr. Sinter Lab;
 б) схематичное изображение расположения спекаемого образца в камере установки;
 в) изображение пресс-формы в процессе ИПС;
 г) изображение спеченного образца.

Рисунок 15 – Изображение установки SPS 511-S и схемы процесса ИПС.

2.2 Методы контроля фазового и элементного составов. Структурные исследования

В качестве методов определения фазового и элементного составов были использованы рентгеновская дифрактометрия и энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия. Для проведения структурных исследований использовали сканирующую и просвечивающую электронную микроскопии.

2.2.1 Качественный фазовый анализ

Проведение фазового анализа выполняли методом дифракции рентгеновских лучей с помощью дифрактометра Bruker D8 (Bruker AXS, Германия), оснащенного сцинтилляционным детектором Bruker.

Рентгеновский фазовый анализ проводили по дифрактограмме, полученной от порошка при симметричной съемке $\theta - 2\theta$, со сканирующим точечным детектором в геометрии параллельного пучка. В этом случае исключается угловая зависимость множителя поглощения от угла дифракции и измеряемая угловая зависимость интенсивности от угла Брэгга (θ) имеет вид:

$$I(2\theta) \sim I_0 F^2(hkl) \frac{(1 + \cos^2 2\theta)}{(2 \sin^2 2\theta \cos \theta)}, \quad (2.1)$$

где $I(\theta)$ – интенсивность пика, имп;

$F(hkl)$ – структурная амплитуда.

При идентификации фазы учитывали возможные изменения величин межплоскостных расстояний (d/n) и интенсивностей (I_H) при изоморфном замещении атомов фазы примесями, если фаза является твердым раствором. В многофазной смеси фазы рассеивают некогерентно и дифрактограмма является наложением дифрактограмм соответствующих фаз, при этом интенсивности отражений фаз пропорциональны их объемной доле в рассеивающем объеме. Слабые отражения фаз, содержание которых мало, могут быть незаметными в присутствии фона.

Чувствительность анализа определяли соотношением наиболее сильного отражения фазы на рентгенограмме и интенсивностью фона. Разница этих величин должна быть больше чем 6σ , где σ – среднее квадратичное отклонение при измерении интенсивностей отражения и фона, равное \sqrt{N} (N – число зарегистрированных импульсов). Размытие профиля отражений, вызванное малыми размерами частиц фазы или неоднородными микродеформациями в зернах, приводит к резкому снижению чувствительности.

Основные этапы фазового анализа включали:

1. Предварительный отбор фаз сравнения на основе знания элементного состава, атомных пропорций входящих в состав фазы элементов, номера пространственной группы и т.д.
2. Для отобранного комплекта фаз сравнения на основе данных d/n и I_H для этих фаз строится дифракционный спектр образца.
3. В заключение с помощью критериев близости спектров образца и стандартов определяется фазовый состав исследуемого образца.

При сравнении спектров учитывали, что совпадения экспериментальных и эталонных спектров может и не быть из-за возможных изменений d/n и I_H в реальных веществах и возможных ошибок измерений d/n и I_H . Эти обстоятельства учитывали введением окна ошибки измерения Δd , убывающей с ростом углов Брэгга. При оценке степени близости спектров экспериментальных и эталонных вводили формальные критерии меры близости спектров:

$$K = \frac{n_{совн}}{n_{см}} \quad (2.2)$$

где $n_{совн}$ – число совпадающих отражений спектра образца и стандарта;

$n_{см}$ – общее число отражений стандарта в определенном диапазоне углов Брэгга.

За меру близости спектров по интенсивности была выбрана величина

$$F(I) = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{n_{совн}} |I_i^{см} - I_i^{обр}|}{\sum_{i=1}^{n_{совн}} I_i^{см}}, \quad (2.3)$$

причем интенсивности отражений нормировали на 100% и брали в сглаженном логарифмическом масштабе:

$$I_i^{см} \cong 5 \lg I_i^{см \cdot 100} \quad (\text{ближайшее целое число}). \quad (2.4)$$

Близость спектров по длине вектора дифракции H :

$$F(H) = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{n_{совн}} |H_i^{см} - H_i^{обр}|}{n_{совн} \cdot \Delta H} \quad (2.5)$$

где ΔH – окно ошибок.

Обобщенным критерием надежности является величина

$$F = KF(I) \cdot F(H). \quad (2.6)$$

Вероятная фаза есть в анализируемом образце, если $F > F_{zp}$ (F_{zp} – граничное значение выбирается исследователем).

Возможным критерием служат так же условные концентрации

$$C = \frac{\sum_{i=1}^{n_{обр}} I_i^{обр}}{\sum_{i=1} I_i^{cm}} \quad (2.7)$$

Суммирование проводят по совпадающим отражениям образца и стандарта ($I_{max}^{cm} = 100\%$) к масштабу интенсивностей дифрактограммы и если образец не однофазный, то данное отражение образца имеет меньшую интенсивность.

Формализованные критерии необходимы в процедуре отбора стандартов и последующей идентификации фаз.

Однако для окончательного решения о фазовом составе по результатам анализа необходимо, прежде всего, совпадение наиболее интенсивных отражений фазы в спектре образца и эталона и соответствие элементному составу и термодинамическим условиям образования фаз, если они известны [84].

2.2.2 Количественный фазовый анализ

Определение количества фазы в многофазной смеси, основано на том, что интенсивность отражений фазы пропорциональна кроме факторов, влияющих на интенсивность дифракционных отражений, еще и объемной доле фазы в смеси фаз.

Интегральная отражающая способность монокристалла равна:

$$I_H = I_0 \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 P \left(\frac{\lambda^3}{\sin 2\theta} \right) \frac{|F_H|^2}{V_{яч}^2} V_{эфф} = Q'_H \cdot V_{эфф} \quad (2.8)$$

причем $V_{эфф} = \frac{S_0}{2\mu}$ – эффективный отражающий объем для симметричного отражения при съемке дифрактограмм в схеме $\theta/2\theta$;
 μ – коэффициент ослабления, вычисляемый по формуле:

$$\mu = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_i \cdot C_i, \quad (2.9)$$

где C_i – массовая доля i -го элемента;

$\left(\frac{\mu}{\rho} \right)_i$ – массовый коэффициент ослабления для этого элемента.

Вероятность кристаллов попасть в отражающее положение при их беспорядочной ориентации равна:

$$W = \frac{2\pi \cos\theta d\theta}{4\pi} \cdot P_n = \frac{\cos\theta d\theta}{2}, \quad (2.10)$$

где 4π – площадь поверхности единичной сферы;

P_n – фактор повторяемости для данной системы плоскостей.

Очевидно, что эта вероятность определяет объемную долю отражающих кристаллов в общем рассеивающем объеме $V_{эфф}$.

Однако при дифрактометрическом исследовании счетчиком регистрируется лишь часть рассеянного излучения, то есть регистрируется отражение от части рассеивающих зерен:

$$\frac{h}{2\pi \sin 2\theta_B R}, \quad (2.11)$$

где h – высота щели счетчика;

R – расстояние от образца до щели счетчика, одинаковое для всех отражений дифрактограммы.

В результате регистрируемая интенсивность отвечает части рассеивающего объема:

4. Если справедливо кинематическое приближение.

2.2.3 Определение размера областей когерентного рассеяния

Определение размера областей когерентного рассеяния (ОКР) проводили по уширению дифракционных максимумов.

Оценку уширения дифракционных максимумов проводили путем сравнения уширения линий первого и второго порядков (HKL и $2H2K2L$) с профилем, полученным для эталонного материала, однородного по составу. Точность определения углового положения дифракционных пиков $\pm 0,02^\circ$. Пределы допускаемой абсолютной погрешности интегральной полуширины дифракционного максимума – 5×10^{-4} рад. Такая ошибка позволяет оценить размер ОКР с точностью до 0,5 нм. Расчет размера ОКР проводился с помощью программы Outset [84]. Принималось, что профиль рентгеновской дифракционной линии описывается функцией Фойгта, которая является комбинацией функции Коши и Гаусса.

Размеры ОКР (D) могут быть получены из выражения:

$$D = K \gamma / \beta_c^f \cos \theta, \quad (2.18)$$

где $K = 0,9$;

γ – физическое уширение линии на дифрактограмме, рад.;

β_c^f – интегральная ширина профиля пика для профиля f .

2.2.4 Прецизионное определение периодов решетки

Образование твердых растворов различного типа (вычитания, внедрения, замещения) сопровождается различным изменением объема кристалла и объема средней элементарной ячейки. Сопоставление этих изменений и позволяет найти тип твердого раствора.

Параметры элементарной ячейки зависят от температуры, концентрации примеси и структурного типа раствора, образуемого этими примесями на основе

данного кристаллического вещества, а также от упругих напряжений. Основной измеряемой величиной является брэгговский угол θ_B , который используется для определения межплоскостного расстояния по формуле Вульфа-Брэгга. Относительную ошибку в определении межплоскостного расстояния находили из соотношения

$$\frac{\Delta d}{d} = -\operatorname{ctg}(\theta_A) \cdot \Delta \theta, \quad (2.19)$$

где $\Delta \theta_B$ – абсолютная ошибка в измерении θ_B .

Положение максимума находили аппроксимацией профиля полиномом вида:

$$P_m(x) = \sum_{k=0}^m U_k \cdot x^k, \quad (2.20)$$

минимизируя функцию

$$S = \sum_{i=1}^n \omega_i \cdot \left(\frac{1}{y_i} - P_m(x_i) \right)^2 = \min, \quad (2.21)$$

где y_i – интенсивность, измеренная в точке i профиля;

x_i – угловая координата точки измерения;

$\omega_i \sim \sigma_i^{-2}$ – весовой коэффициент точки i , (σ_i – стандартное отклонение точки измерения);

m – степень полинома;

n – число точек измерения в области аппроксимации вблизи максимума.

Не все аберрационные ошибки полностью устраняются экстраполяцией к $\theta_B = 90^\circ$. Погрешность, связанную с вертикальной расходимостью пучка, которая не зависит от угла θ_B , исключали, прибавив к величине a_0 поправку

$$\Delta a = \frac{a_0 \cdot \varphi^2}{48}, \quad (2.22)$$

где φ – вертикальная расходимость пучка при использовании двух щелей Соллера.

Кроме абберационных ошибок, существуют ошибки, связанные с физическими особенностями процесса дифракции. Нелинейная зависимость углового множителя от θ_B и дисперсия угла θ_B , приводят к искажению дифракционного профиля, растущему при приближении θ_B к 90° . Поэтому предельные углы, которые использовали при измерении параметров решетки были ограничены значениями $\theta_B \leq 82-83^\circ$.

2.2.5 Исследование структуры ТЭМ методом сканирующей электронной микроскопии

При проведении элементного анализа образцов ТЭМ, для надежного разрешения пиков сурьмы и цинка, необходимо чтобы разрешение детектора рентгеновского излучения составляло 133 эВ, поэтому исследования методом растровой электронной микроскопии и энергодисперсионной спектроскопии проводили на растровом электронном микроскопе JSM-6480LV фирмы JEOL (Япония) с приставкой для энергодисперсионной спектроскопии INCA ENERGY Dry Cool фирмы OXFORD INSTRUMENTS (Великобритания). Относительная погрешность количественного анализа составляет 5 отн.%. Данный прибор имеет ряд преимуществ среди растровых электронных микроскопов данного класса, которые позволяют наиболее информативно проводить измерения, как микроструктуры поверхности исследуемых образцов, так и определение элементного состава с проведением количественного анализа. Большая аналитическая камера с системой видеонаблюдения позволяет исследовать образцы с большими габаритными размерами, а также быстро и точно выбирать область анализа в заданной точке образца.

Изображение рельефа поверхности образцов получали во вторичных электронах при ускоряющем напряжении 30 кВ и токе эмиссии первичных электронов 10 мкА.

2.2.6 Исследование структуры ТЭМ методом просвечивающей электронной микроскопии

Исследование структуры методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) проводили с помощью микроскопа JEM 2100. В качестве источника электронов используется катод LaB_6 . Минимальный диаметр электронного пучка в режиме просвета составлял 20 нм, что позволяет в микролучевом режиме получить дифракционную картину с области такого же диаметра. Гониометрический столик позволяет осуществлять позиционирование образца с точностью до нанометров и наклоняет образец по оси $x \pm 30^\circ$, и по оси $y \pm 25^\circ$.

Микроскоп может работать в двух основных режимах: в режиме дифракции и в режиме изображения. Все измерения проводили при ускоряющем напряжении 200 кВ. В режиме изображения возможны получения светлопольных и темнопольных изображений. Сопоставление светлопольных и темнопольных изображений дает возможность выявить особенности структуры и при необходимости эти области подвергали кристаллографическому анализу.

Для получения изображения в режиме светлопольного наблюдения используется прямопрошедший пучок электронов. Выделение прямого пучка производится в режиме дифракции, путем пропускания через диафрагму объективной линзы прямого пучка и отсеканием дифрагированных пучков диафрагмой. Таким образом, области объекта, которые участвуют в формировании дифрагированных пучков, на светлопольном изображении выглядят темными. В случае прохождения через диафрагму объективной линзы только прямого пучка, на светлопольном изображении преобладает дифракционный контраст. Если на путь электронного пучка выставить диафрагму такого размера, которая наряду с прямым пучком пропускает и определенное количество дифрагированных пучков, то на светлопольном изображении доминирует фазовый контраст. Изображение в этом случае называется многолучевым и именно в этом режиме реализуются предельные возможности

микроскопа. Особенностью формирования изображения в микроскопе высокого разрешения для получения прямого разрешения атомных плоскостей является то, что увеличение апертуры для прохождения нескольких дифракционных максимумов приводит к увеличению aberrаций. Поэтому существует компромиссный подход, связанный с дефокусировкой объективной линзы. Дефокусировку подбирали эмпирическим путем по наилучшему контрасту изображения. Прямое разрешение решетки получали при точной ориентации образца относительно электронного пучка [84].

2.3 Методы исследования транспортных свойств

Температурные зависимости удельного электросопротивления и коэффициента Зеебека снимались одновременно на установке ZEM 3 (ULVAC, Япония) на образцах размером $4 \times 4 \times 10 \text{ мм}^3$. На рисунке 16 приведено изображение образца, размещенного в установке, и принципиальная схема измерения.

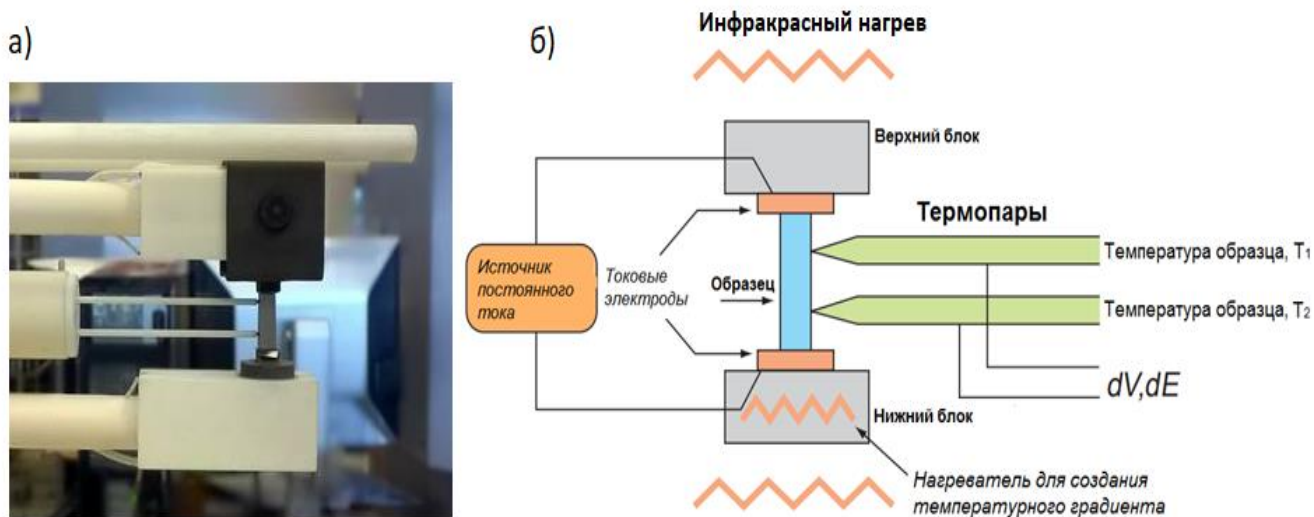


Рисунок 16 – Образец, размещенный в установке ZEM 3 (а), принципиальная схема измерения (б).

Образец устанавливают в вертикальном положении между верхним и нижним электродными блоками в нагревательной печи. В то время как образец

нагревается и выдерживается при определенной температуре, он также нагревается вторичным нагревателем, расположенным в нижнем блоке, для создания температурного градиента. Коэффициент Зеебека измеряется путем измерения верхней и нижней температур T_1 и T_2 при помощи термопар (зондов), прижатых к боковой поверхности образца, с последующим измерением термоЭДС (dE) между теми же термопарами. Коэффициент Зеебека определяется согласно уравнению (1.1):

$$\alpha = \frac{\Delta V}{\Delta T},$$

где $\Delta T = T_2 - T_1$ – градиент температур на образце.

Для определения электрического сопротивления образцов используется четырехзондовый метод, который позволяет пренебречь паразитными эффектами, такими как контактное или сопротивление провода. Через верхний и нижний электродный блок подается постоянный ток (I), и измеряется соответствующее падение напряжения (dV) вдоль образца между одним проводом на каждой из двух термопар. Исходя из полученных данных и зная расстояние между зондами, а также площадь поперечного сечения образца, можно рассчитать удельное сопротивление по формуле:

$$\rho = \frac{V S}{I l}, \quad (2.23)$$

где S – площадь поперечного сечения образца;

l – расстояние между зондами.

Погрешность измерения коэффициента Зеебека и электросопротивления на установке ZEM 3 составляет: $\alpha \pm 5 \%$, $\rho \pm 3 \%$.

Температуропроводность термоэлектрических материалов D_t определяли методом лазерной вспышки [85, 86] на приборе LFA 457 (NETZSCH, Германия), внешний вид которой представлен на рисунке 17.

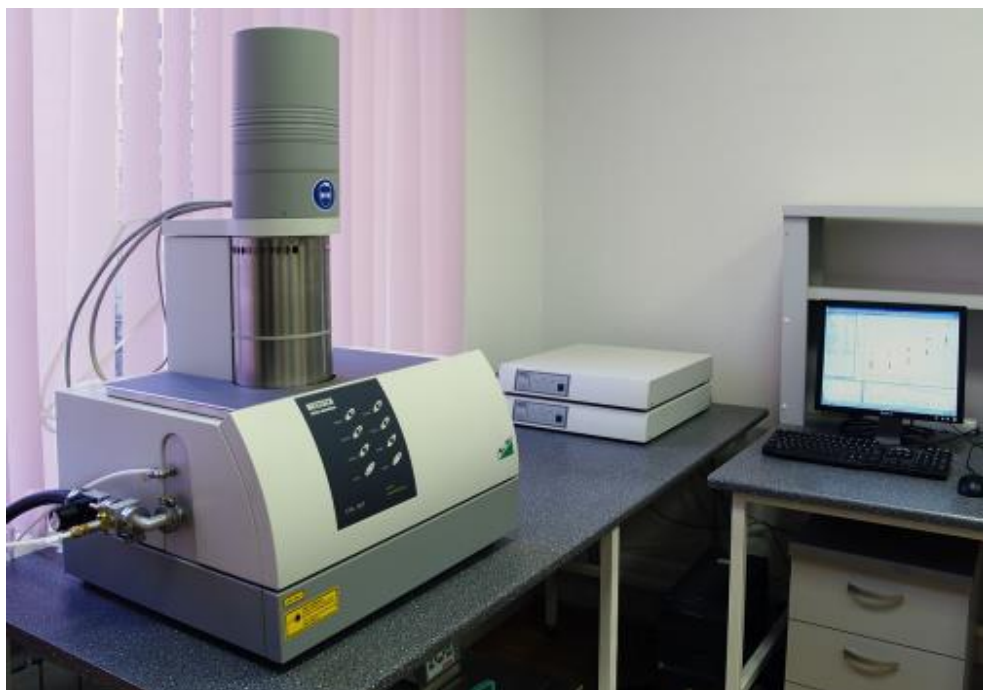


Рисунок 17 – Установка LFA 457.

Принцип метода состоит в регистрации инфракрасным детектором изменения температуры на верхней поверхности образца, который нагревается коротким лазерным импульсом (рисунок 18).

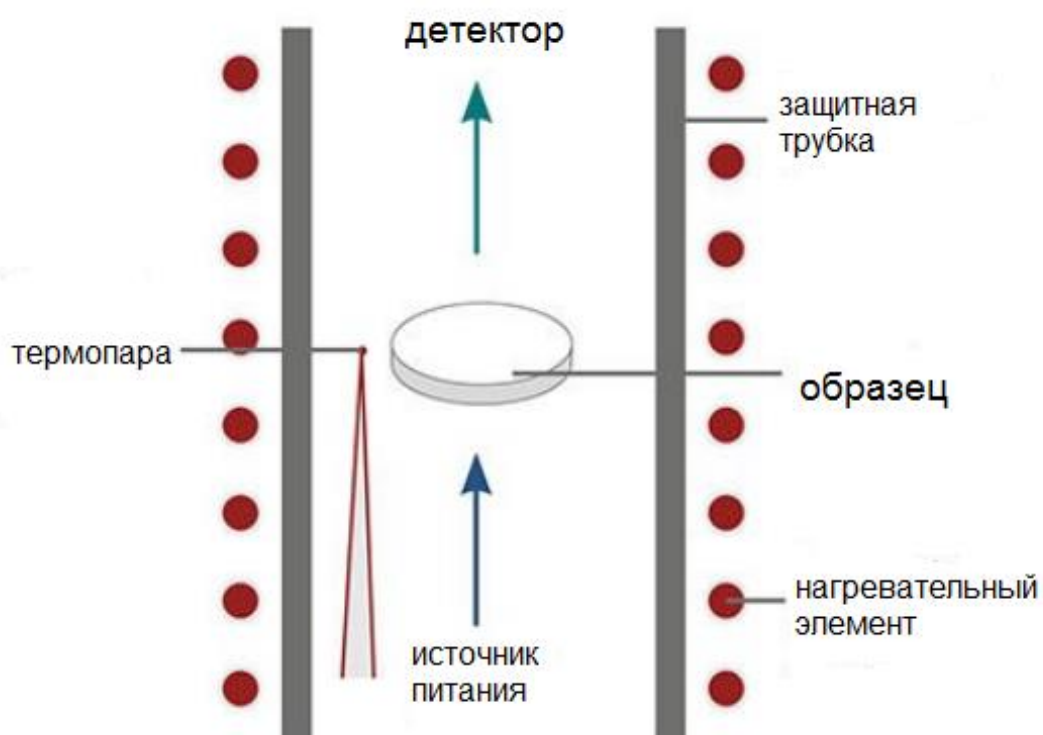


Рисунок 18 – Принцип измерения температуропроводности методом лазерной вспышки.

Типичный вид регистрируемого сигнала представлен на рисунке 19. Чем выше температуропроводность образца, тем больше увеличение сигнала. Температуропроводность (D_t) рассчитывается как отношение квадрата толщины образца (d) к значению половины времени ($t_{1/2}$ – значение времени, взятое от начала отсчета времени до момента, когда температура верхней поверхности образца увеличится на половину значения максимального подъема температуры ΔT_{max}) с коэффициентом 0,1388:

$$D_t = 0.1388 \frac{d^2}{t_{1/2}}. \quad (2.24)$$

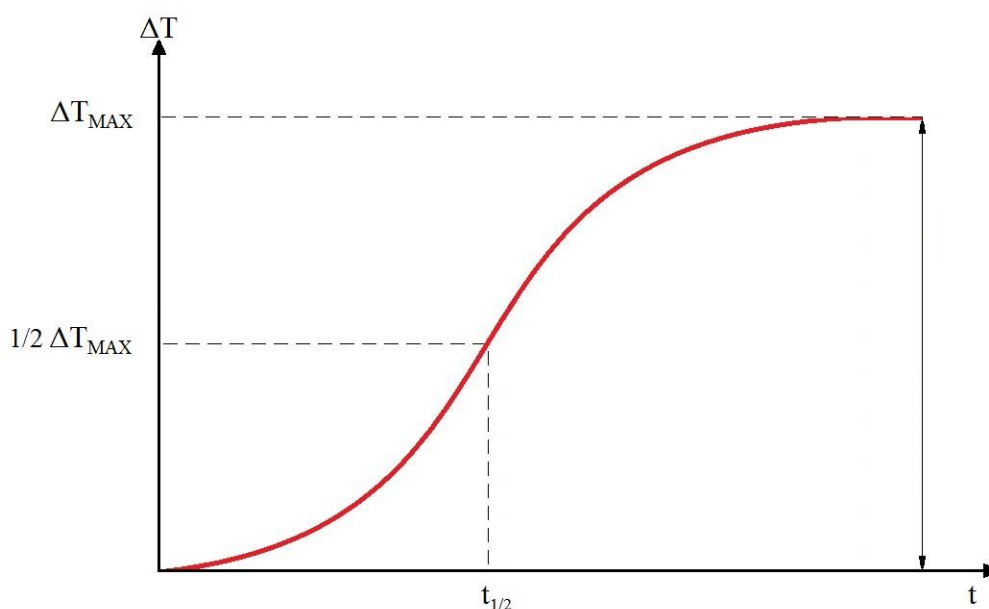


Рисунок 19 – Типичный вид регистрируемого сигнала в установке метода лазерной вспышки.

Измерения проводили на образцах в форме пластин размером $10 \times 10 \times 2$ мм³ и цилиндрических образцах $\varnothing 12,7$ мм и высотой 2 мм в атмосфере инертного газа аргона. Для учета фронтальных и радиальных потерь тепла, а также эффектов конечного импульса, при расчете температуропроводности использовали модель Кейп-Леманна [87, 88] с коррекцией импульса.

Удельную теплоемкость определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на установке DSC-404C (NETZSCH, Германия), внешний вид которой представлен на рисунке 20.

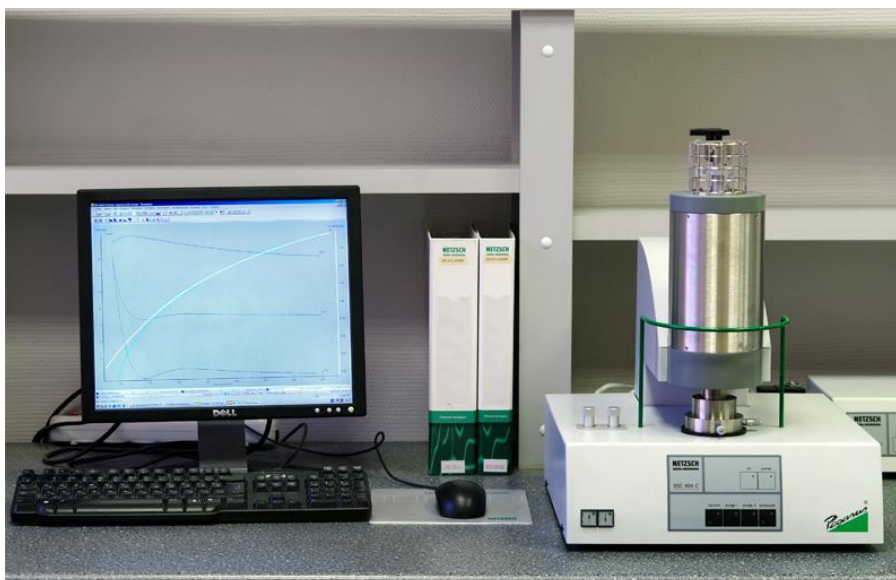


Рисунок 20 – Установка DSC-404C.

Теплоемкость C_p системы описывает, сколько энергии требуется для повышения ее температуры на бесконечно малую величину. Пока не происходит фазовых превращений и можно пренебречь электронным или магнитным вкладом, изменение внутренней энергии или энтальпии происходит в результате увеличения тепловых колебаний атомов в твердом теле, например, в результате увеличения заселенности фононных состояний.

Метод ДСК является самым быстрым способом определения величины изобарной теплоемкости вещества в широком диапазоне температур.

Для расчета удельной теплоемкости снимают три экспериментальные кривые – базовую линию (пустой тигель), линию со стандартного образца и линию с исследуемого образца.

По итогам эксперимента значение теплоемкости исследуемого образца определяют, исходя из следующих соотношений:

$$DSC_{S+pan} - DSC_{zeroline} = K_{\phi} \beta m_S \underline{C_{p,S}}, \quad (2.25)$$

$$K_{\phi} = \frac{DSC_{St+pan} - DSC_{zeroline}}{\beta m_{St} \underline{C_{p,St}}}, \quad (2.26)$$

$$\underline{C_{p,S}} = \frac{DSC_{S+pan} - DSC_{zeroline}}{DSC_{St+pan} - DSC_{zeroline}} \frac{m_{St}}{m_S} \underline{C_{p,St}}, \quad (2.27)$$

где DSC_{S+pan} – сигнал от исследуемого образца;

DSC_{st+pan} – сигнал от стандартного образца;

$DSC_{zeroline}$ – базовая линия;

K_ϕ – коэффициент чувствительности по тепловому потоку;

β – скорость изменения температуры в измерительной системе;

m_s – масса исследуемого образца;

m_{st} – масса стандартного образца;

$\underline{C_{p,s}}$ – удельная теплоемкость образца;

$\underline{C_{p,st}}$ – удельная теплоемкость стандарта.

Коэффициент чувствительности зависит от условий эксперимента и свойств исследуемого образца, поэтому серию экспериментов по снятию трех кривых необходимо проводить в один день, в одном и том же тигле и использовать стандартный образец наиболее близкий по теплофизическим свойствам к исследуемому образцу.

Определение плотности образцов производили методом гидростатического взвешивания, используя закон Архимеда. С помощью гидростатических весов, позволяющих взвешивать твердое тело, как на воздухе, так и в воде, можно определить удельный вес твердого тела, если известна плотность жидкости, вызывающей выталкивающую силу, или определить плотность жидкости, если известен объем твердого тела. Удельный вес твердого тела определяется с помощью следующего расчета:

$$d = \frac{W_{(a)} \cdot d_{(fl)}}{W_{(a)} - W_{(fl)}}, \quad (2.28)$$

где d – удельный вес твердого тела, г/см³;

$d_{(fl)}$ – плотность жидкости, г/см³;

$W(a)$ – вес твердого тела в воздухе, Н;

$W(fl)$ – вес твердого тела в жидкости, Н.

В зависимости от требуемой точности учитываются следующие факторы:

- плотность жидкости, вызывающей выталкивающую силу, зависит от ее температуры;
- выталкивающая сила воздуха при взвешивании на воздухе;
- изменение уровня погружения узла подвешивания чаши при положении образца;
- адгезия жидкости к проволоке подвешивания узла положении образца;
- воздушные пузырьки на образце.

Перед измерениями плотности необходимо измерить температуру жидкости и скорректировать ее плотность, а также определить внутренний диаметр емкости, содержащей жидкость, в которой осуществляется взвешивание.

Выталкивающая сила воздуха влияет на третий десятичный знак и необходимо учитывать ее влияние:

$$d = \frac{W_{(a)} \cdot [d_{(fl)} - d_{(a)}]}{W_{(a)} - W_{(fl)}} + d_{(a)}, \quad (2.29)$$

где $d_{(a)} = 0,0012 \text{ г/см}^3$ – плотность воздуха при стандартных условиях.

Влияние воздушных пузырьков на образце можно устранить отдельным процессом смачивания образца в емкости, не предназначенной для процедуры гидростатического взвешивания. Адгезию жидкости к проволочке устраняют путем тарирования перед каждым взвешиванием и добавлением поверхностно активного вещества, а значения с дисплея весов считываются сразу после появления индикатора стабильности.

Чаша для погружения образца при взвешивании в жидкости жестко крепится к двум подвесам и погружается на 30 мм ниже поверхностного уровня жидкости. Поскольку перед каждым взвешиванием весы тарируются, то дополнительная выталкивающая сила, вызываемая погруженной частью измерительного устройства, не учитывается при определении удельного веса. При взвешивании твердого образца в жидкости будет вытесняться объем жидкости, соответствующий объему твердого образца. Давление образца на чашу вызывает более глубокое погружение крепежных проволок узла подвешивания чаши и

вырабатывание дополнительной выталкивающей силы, вводящей погрешность в определение удельного веса в третьем десятичном знаке. Для того что бы учесть эту погрешность используется поправочный коэффициент, определяемый исключительно геометрией установки измерительного устройства. Исходя из выше сказанного, окончательная формула для расчета удельного веса твердого тела выглядит так [84]:

$$d = \frac{W_{(a)} \cdot [d_{(fl)} - d_{(a)}]}{0.99983 \cdot [W_{(a)} - W_{(fl)}]} + d_{(a)}, \quad (2.30)$$

где 0,99983 – поправка, связанная с конструктивными особенностями весов.

Итоговый расчет теплопроводности осуществляли по формуле:

$$\kappa = D_t \cdot C_p \cdot d. \quad (2.31)$$

Погрешность определения теплопроводности (с учетом погрешностей измерения D_t , C_p и d) составляет $\pm 6\%$.

По нашим оценкам погрешность определения термоэлектрической эффективности, получаемая косвенно с помощью метода раздельного измерения α , σ и κ , составляет не менее 13%.

Решеточную составляющую теплопроводности определяли как:

$$\kappa_p = \kappa - \kappa_{эл}, \quad (2.32)$$

$$\kappa_{эл} = L \cdot T \cdot \sigma, \quad (2.33)$$

где L – число Лоренца;

T – температура материала.

Число Лоренца L определяли как [89]:

$$L = 1.5 + \exp \left[\frac{-|\alpha|}{116} \right]. \quad (2.34)$$

где 1.5 – это число Лоренца для невырожденных полупроводников, $\times 10^{-8}$ Вт Ом К⁻²;

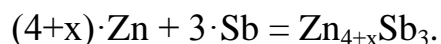
α – значение коэффициента Зеебека при заданной температуре, мкВ/К.

ГЛАВА 3. МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ Zn_4Sb_3

Как изложено в Главе 1, согласно трехинтерстициальной модели описания кристаллической структуры элементарной ячейки Zn_4Sb_3 возможны следующие стехиометрии в $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$: $\text{Zn}_{12}\text{Sb}_{10}$, $\text{Zn}_{13}\text{Sb}_{10}$ и $\text{Zn}_{14}\text{Sb}_{10}$. Это говорит о том, что получить однофазный материал $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ достаточно сложно. Во-первых, необходимо введение избыточного количества Zn для получения $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$. В различных работах и патентах количество избыточного Zn варьируется, но общее содержание цинка лежит в области 56,5 – 59 ат.% Zn [90–95]. Во-вторых, из-за избыточного цинка становится сложно получить однофазный материал в один этап синтеза. Возможно, что однофазный $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ удастся получить только после «досинтеза» в процессе компактирования материала.

3.1 Синтез и рентгенофазовый анализ образцов

Синтез термоэлектрического материала осуществляли методом МХС взятых в стехиометрическом соотношении компонентов по реакции:



Исходные компоненты (цинк Zn чистотой 99,99 мас.%, сурьма Sb чистотой 99,999 мас.%) в виде микронных порошков загружали в стальной размольный контейнер объемом 250 мл и тщательно перемешивали. После смешивания компонентов в контейнер загружали мелющие тела в виде стальных шаров диаметром 5 мм. Отношение массы мелющих тел к массе шихты – 15:1. Для предотвращения процессов окисления все операции по работе с порошками проводились в перчаточном боксе в защитной атмосфере аргона.

Процесс МХС проводили в планетарной шаровой мельнице Retsch PM 400 MA. В мельнице размольные контейнеры крепятся вне центра планетарного диска. Направление движения планетарного диска противоположно движению размольных контейнеров с соотношением скоростей вращения 1:3 (рисунок 21). Мельница работает по принципу гравитационного измельчения,

реализованного за счет двух центробежных полей. Разница скоростей между мелющими телами и размольным контейнером приводит к взаимодействию сил трения и удара. В результате многократных соударений шаров с частицами порошка последние измельчаются и свариваются в холодную вновь, захватывая и измельчая получающиеся конгломераты.

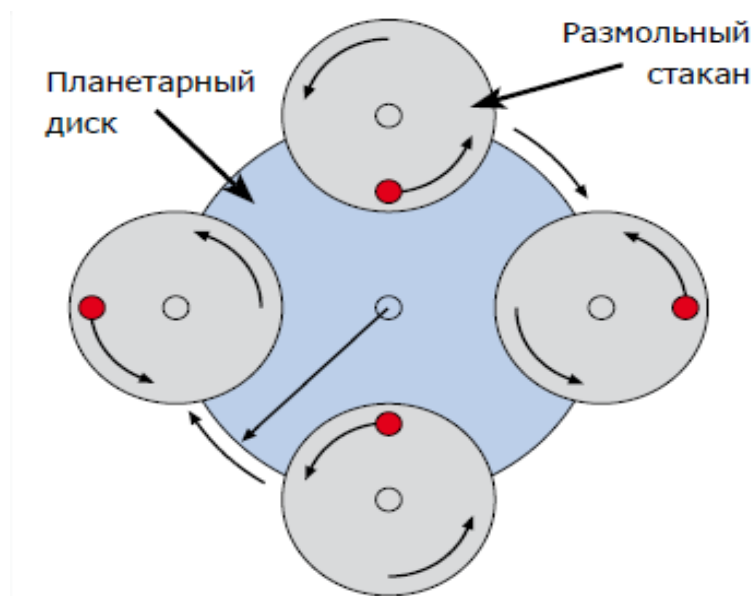


Рисунок 21 – Схема работы ПШМ Retsch PM 400 MA.

С целью корректировки и оптимизации состава были синтезированы образцы Zn_4Sb_3 в стехиометрическом мольном соотношении, а также два образца с избыточным Zn – $\text{Zn}_{4,05}\text{Sb}_3$ и $\text{Zn}_{4,1}\text{Sb}_3$.

Скорость вращения планетарного диска составила 400 об/мин. Синтез проводили при комнатной температуре от 1 до 5 ч.

Тонкая структура порошков, в зависимости от времени МХС, изменялась незначительно. При увеличении времени синтеза от 1 до 3 ч размеры ОКР незначительно уменьшались. Но при дальнейшем увеличении времени помола до 5 ч тонкая структура порошков практически не изменялась. После 3 ч МХС размеры ОКР антимонида цинка составляли порядка 25 нм. На рисунке 22 приведены изображения частиц порошка, полученные методом ПЭМ, после разного времени МХС.

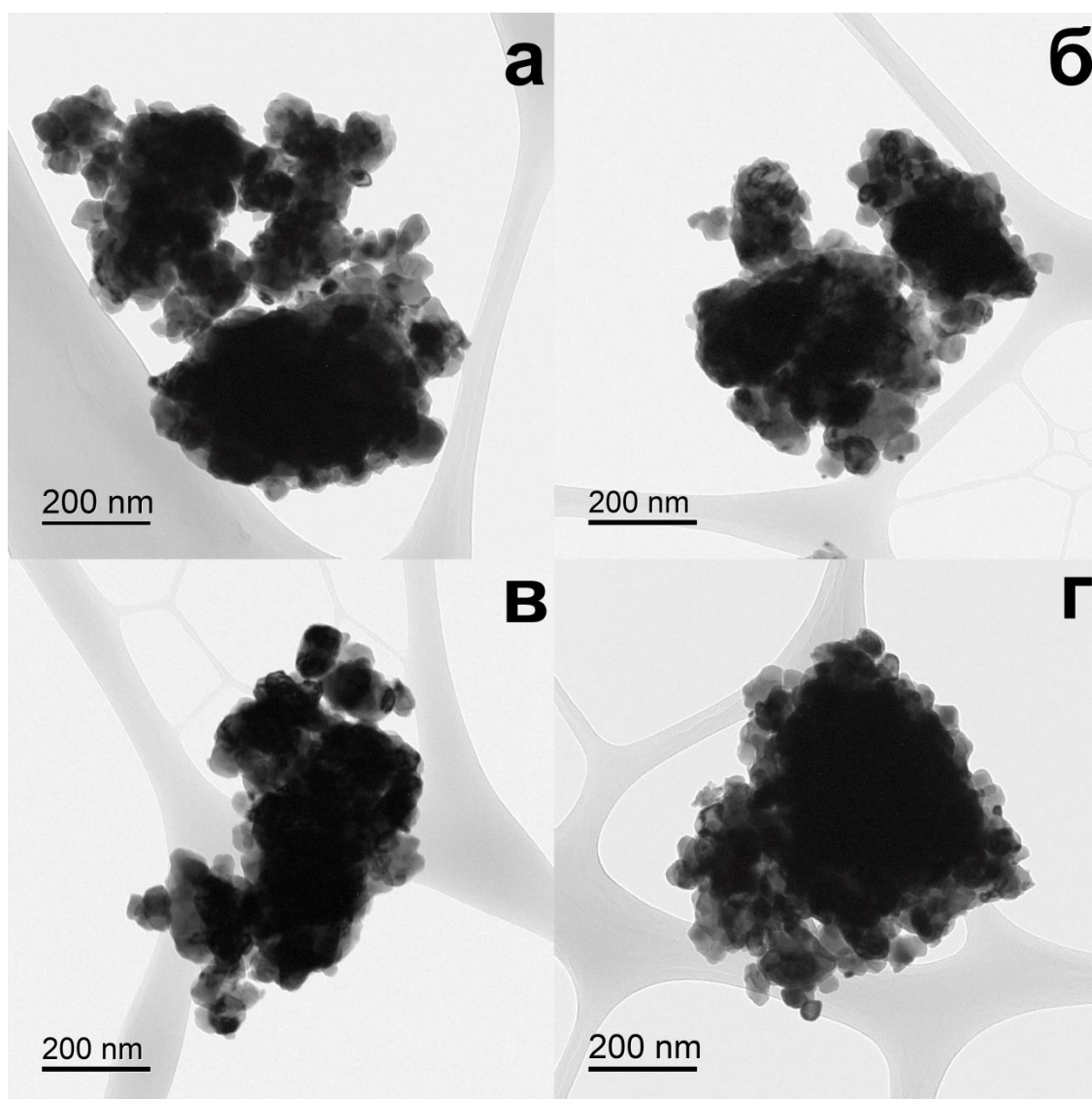


Рисунок 22 – Изображение частиц порошков после разного времени МХС:
(а) – 2 ч, (б) – 3 ч, (в) – 4 ч, (г) – 5 ч.

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. При увеличении времени МХС больше 3 ч агломераты порошка становились более плотными, также наблюдали увеличение размеров агломератов с увеличением времени МХС.

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 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	25 ± 5
		$ZnSb$	75 ± 5
$Zn_{4.05}Sb_3$	57.86	β - Zn_4Sb_3	33 ± 5
		$ZnSb$	67 ± 5
$Zn_{4.1}Sb_3$	58.57	β - Zn_4Sb_3	45 ± 5
		$ZnSb$	55 ± 5

3.2 Компактирование и транспортные свойства Zn_4Sb_3

В качестве метода компактирования для материала Zn_4Sb_3 был выбран процесс ИПС. Такие методы как горячее прессование или экструзия являются менее подходящими, так как используемая в этих способах компактирования температура является достаточно высокой, которая в сочетании с высоким давлением и длительным временем процесса способствует испарению летучего компонента Zn из объема материала.

Полученный в ходе процесса МХС порошок спекали методом ИПС при следующих режимах: температура 673 К, давление 40 МПа и 100 МПа, время выдержки при температуре спекания – 5 мин.

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 ₄ Sb ₃	40	ZnSb	6.05
Zn _{4.05} Sb ₃	40	β -Zn ₄ Sb ₃ + ZnSb	6.21
Zn _{4.1} Sb ₃	40	β -Zn ₄ Sb ₃ + ZnSb + Zn	6.30
Zn ₄ Sb ₃	100	β -Zn ₄ Sb ₃ + ZnSb	6.22
Zn _{4.05} Sb ₃	100	β -Zn ₄ Sb ₃	6.33
Zn _{4.1} Sb ₃	100	β -Zn ₄ Sb 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 Zn₄Sb₃ и ZnSb, фаза Zn₄Sb₃ оказалась неустойчивой и после ИПС в образце была обнаружена только термодинамически устойчивая фаза ZnSb. В образцах Zn_{4.05}Sb₃ с добавлением небольшого количества избыточного Zn после ИПС при давлении 40 МПа объемные образцы содержали две фазы Zn₄Sb₃ и ZnSb. При увеличении содержания избыточного Zn в образцах Zn_{4.1}Sb₃ удалось получить после ИПС при давлении 40 МПа однофазный материал Zn₄Sb₃ 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 Zn₄Sb₃ 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 [84, 95, 96]. Это привело к образованию слоя содержащего избыточный цинк на поверхности образца со стороны катода и к образованию

обедненного цинком слоя, а именно ZnSb на поверхности образца со стороны анода. На рисунке 23 приведены дифрактограммы образца $Zn_{4.1}Sb_3$ после ИПС при давлении 40 МПа, полученные от поверхности и объема образца.

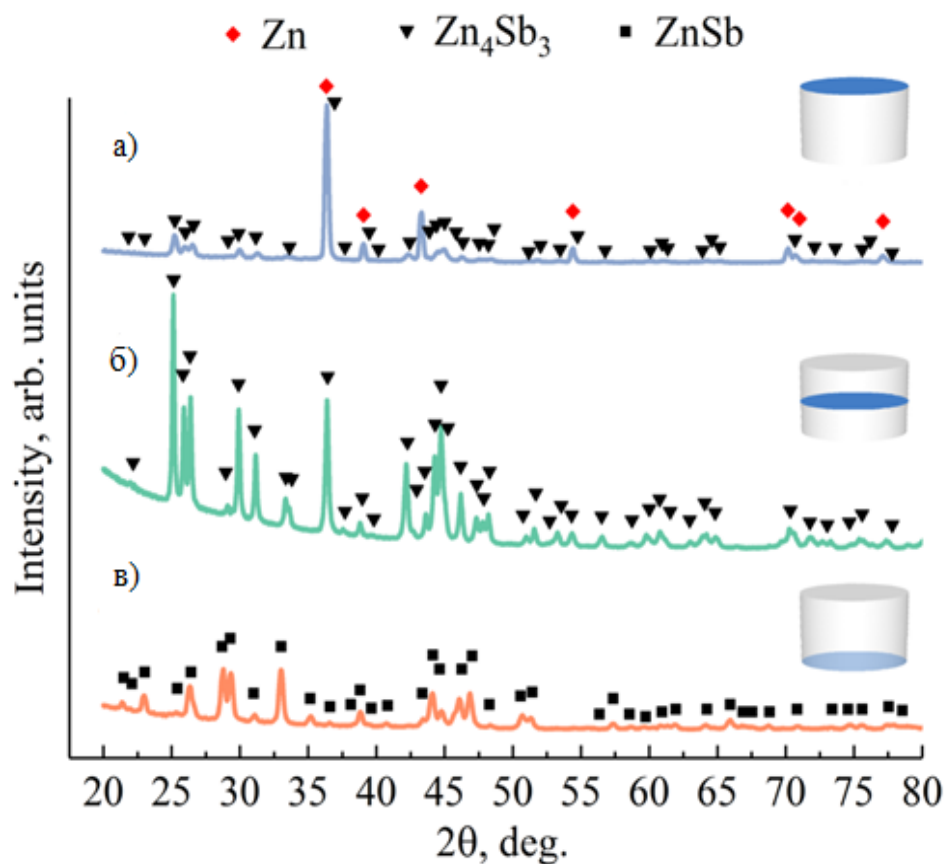


Рисунок 23— Дифрактограммы от разных участков образца $Zn_{4.1}Sb_3$ после ИПС при давлении 40 МПа: (а) верхняя часть образца; (б) объем образца; (в) нижняя часть образца [96].

В образцах, полученных при давлении ИПС 100 МПа, не было обнаружено неоднородного распределения фазового состава в объеме образца. Фазовый анализ проводили с двух сторон образца, чтобы контролировать возможное неоднородное распределение Zn. 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 [84, 95, 96]. При давлении 100 МПа были получены однофазные образцы Zn_4Sb_3 из материала, синтезированного с избытком Zn. Образцы, синтезированные в стехиометрическом соотношении и

компактированные при давлении 100 МПа, были двухфазными и содержали фазы Zn_4Sb_3 и ZnSb .

Таким образом, 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 [95, 96].

На значение плотности объемных образцов после ИПС оказывает влияние фазовый состав, количество избыточно цинка и давление спекания. Минимальным значением плотности обладали образцы, полученные при давлении 40 МПа и содержащие только фазу ZnSb . При одинаковом фазовом составе плотность образцов увеличивалась при увеличении содержания избыточного Zn в исходном материале и давлении спекания.

Методом сканирующей электронной микроскопии была исследована морфология поверхности скола образцов. На рисунке 24 приведены изображения поверхности сколов образцов полученных с разным содержанием избыточного цинка и при разном давлении ИПС.

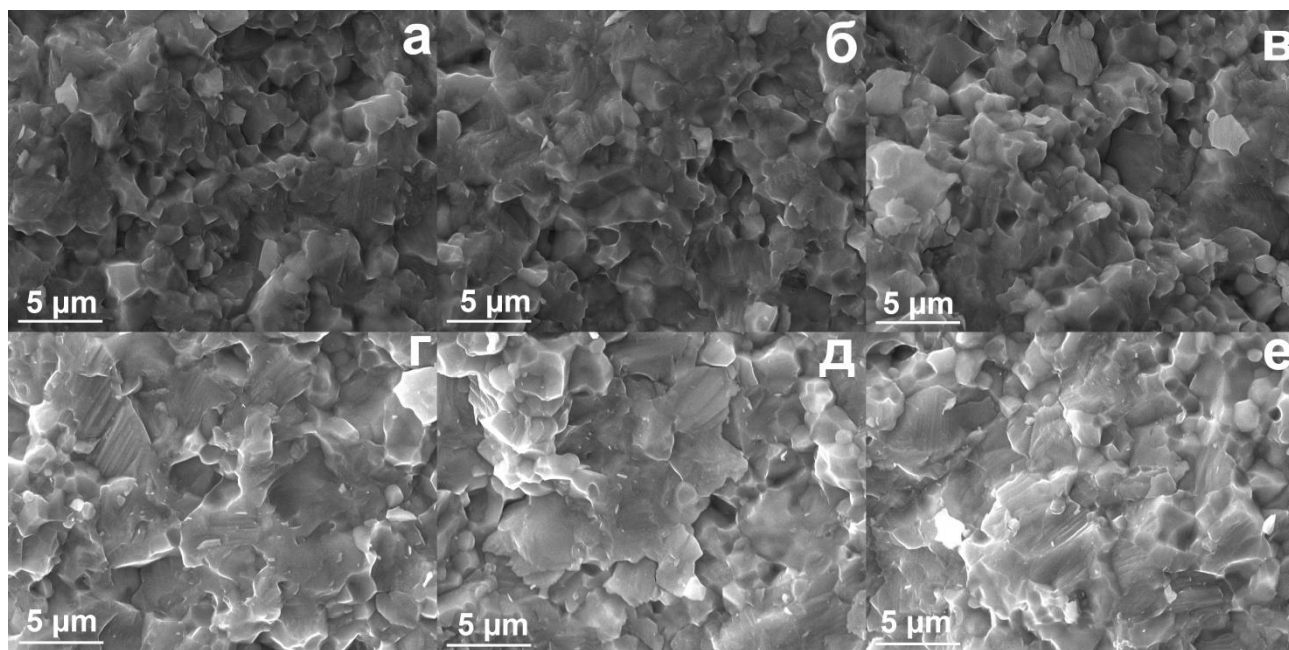


Рисунок 24 – Изображения поверхности сколов образцов после ИПС, полученных при 40 МПа – Zn_4Sb_3 (а), $\text{Zn}_{4.05}\text{Sb}_3$ (б) и $\text{Zn}_{4.1}\text{Sb}_3$ (в) и 100МПа – Zn_4Sb_3 (г), $\text{Zn}_{4.05}\text{Sb}_3$ (д) и $\text{Zn}_{4.1}\text{Sb}_3$ (е)

Средний размер элементов структуры в образцах, полученных ИПС при давлении 40 МПа, составляет порядка 2 мкм, а при 100 МПа ~ 5 мкм. На изображениях видны поры, причем количество пор в образцах, полученных при давлении 40 МПа больше, чем в образцах, полученными при 100 МПа.

На рисунке 25 представлены температурные зависимости электропроводности, коэффициента Зеебека, общей теплопроводности и решеточной теплопроводности полученных образцов.

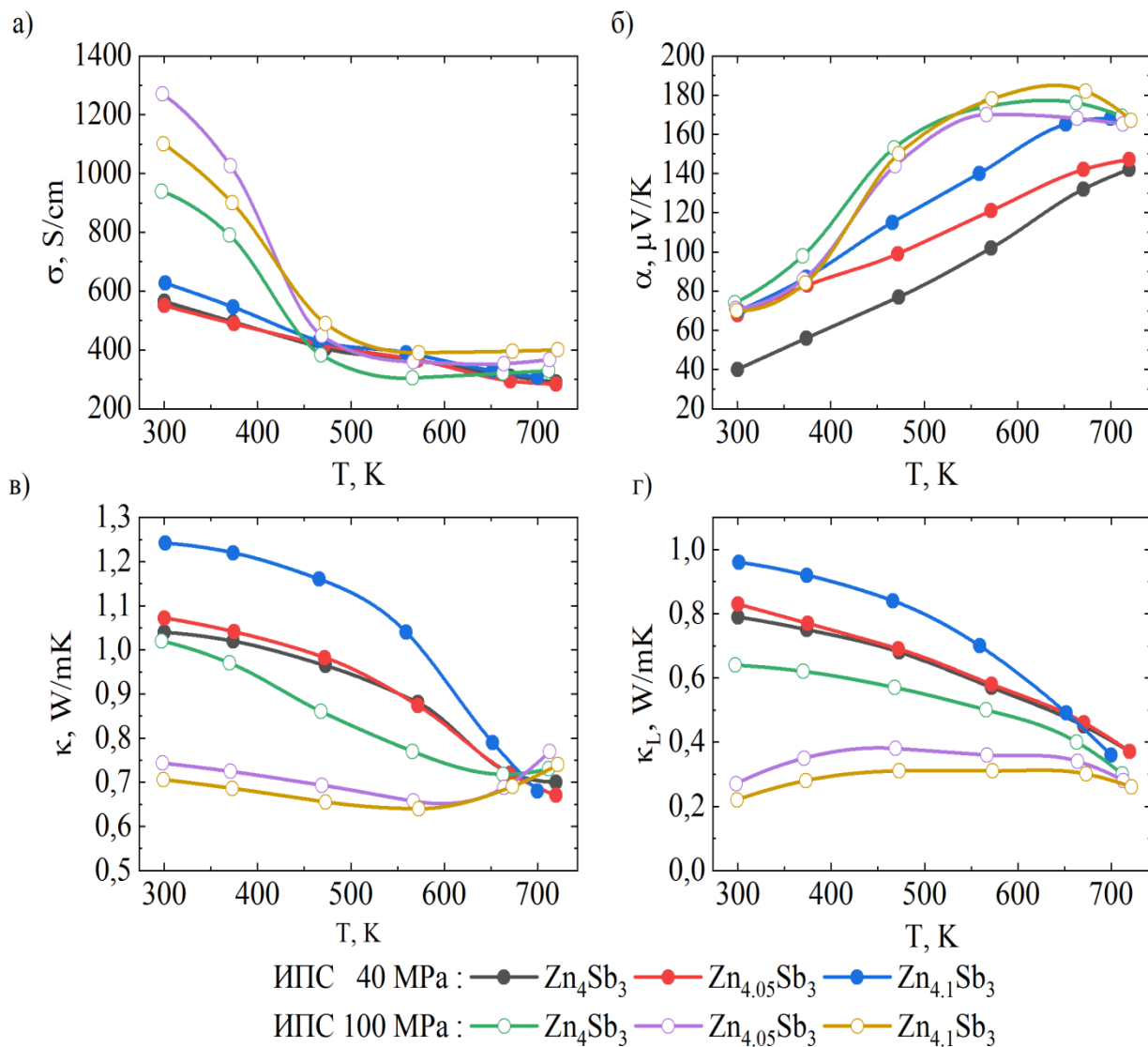


Рисунок 25 – Температурные зависимости (а) электропроводности, (б) коэффициента Зеебека, (в) теплопроводности и (г) решеточной теплопроводности образцов $\text{Zn}_{4+x}\text{Sb}_3$, полученных методом МХС.

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 $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$. На температурных зависимостях удельной проводимости образцов, полученных при 100 МПа, с ростом температуры наблюдается уменьшение электропроводности в области от 300 до 560 К (рисунок 25а), 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 $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$, в которой наблюдается разложение с образованием фазы ZnSb по типу $\text{Zn}_4\text{Sb}_3 \rightarrow 3\text{ZnSb} + \text{Zn}$ [97].

Сравнивая образцы разного состава, полученные при сопоставимых давлениях прессования можно сказать, что образцы, полученные с избытком Zn , обладают более высокой электропроводностью, чем образцы, синтезированные в стехиометрическом мольном соотношении. Значения коэффициента Зеебека у всех образцов увеличиваются с повышением температуры. На рисунке 25в показана температурная зависимость теплопроводности исследуемых образцов. Минимальной теплопроводностью обладают образцы, содержащие после процесса компактирования только фазу $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$, полученные при давлении спекания 100 МПа. Самое высокое значение теплопроводности наблюдали у образца $\text{Zn}_{4.1}\text{Sb}_3$, 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 25г, где образцы, спеченные при 100 МПа и содержащие только фазу $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$, имеют самые низкие значения решеточной теплопроводности. Образцы с

неоднородным фазовым составом имеют более высокие значения решеточной теплопроводности.

Температурная зависимость ZT образцов приведена на рисунке 26.

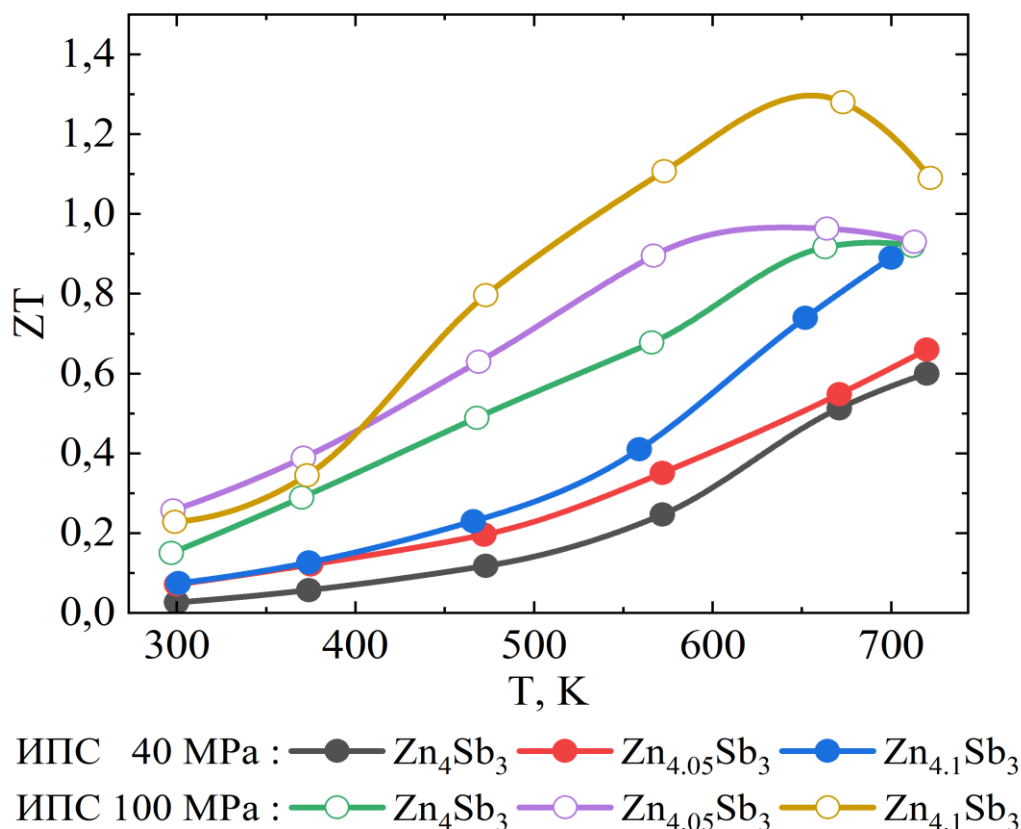


Рисунок 26 – Температурные зависимости термоэлектрической добротности образцов $Zn_{4+x}Sb_3$, полученных методом МХС.

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.

3.3 Исследование стабильности образцов, полученных МХС

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. Так как нас интересует рабочий диапазон температур исследуемого материала, то интервал температур выбран от 273 до 723 К. Более высокая температура испытаний приведет к испарению летучих компонентов, менее высокая не позволит сделать вывод согласно поставленной задаче.

Фазовый анализ образцов, прошедших пять циклов нагрев-охлаждение, показал, что все образцы содержат фазу ZnSb . Однако, в образце $\text{Zn}_{4.1}\text{Sb}_3$, 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. На рисунке 27 представлены температурные зависимости свойств образцов состава $\text{Zn}_{4.1}\text{Sb}_3$, спеченных при 100 МПа, после 1 и 5 цикла нагрев-охлаждение.

Из представленных данных видно, что в образце $\text{Zn}_{4.1}\text{Sb}_3$, 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 $\text{Zn}_{4.1}\text{Sb}_3$ оказало сильное влияние на теплопроводность, вследствие чего величина теплопроводности в ходе термоциклирования увеличилась на 20–50%. Значение термоэлектрической эффективности материала в области температур 500–723 К снизилось на 10–20%.

В результате максимум термоэлектрической эффективности в образце $\text{Zn}_{4.1}\text{Sb}_3$, спеченном при давлении 100 МПа, упал на 20% и при температуре 665 К составляет $ZT \approx 1,0$.

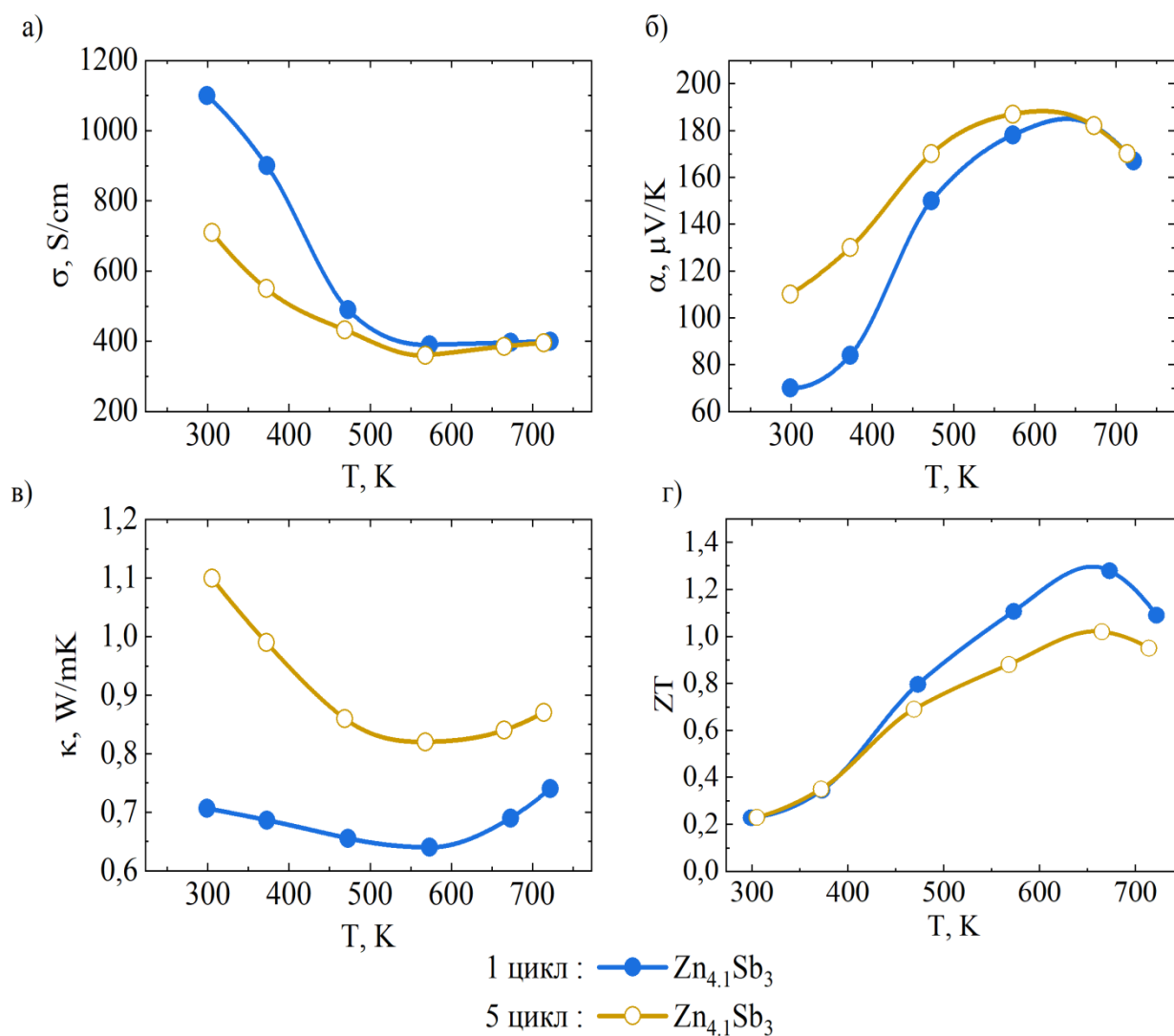


Рисунок 27 – Изменение (а) электропроводности, (б) коэффициента Зеебека, (в) теплопроводности и (г) термоэлектрической эффективности в процессе термоциклирования в образце $\text{Zn}_{4.1}\text{Sb}_3$, спеченном при 100 МПа.

3.4 Выводы по главе 3

Показано, что методом механохимического синтеза не удалось получить однофазный материал Zn_4Sb_3 . Фаза $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ получается с помощью ИПС из материала, синтезируемого с добавлением избыточного цинка.

Обнаружено электролитическое разложение материала при пропускании импульсов постоянного тока во время процесса ИПС при давлении 40 МПа. Электромиграция цинка приводит к образованию слоя, содержащего избыточный

цинк на поверхности образца со стороны катода и к образованию обедненного цинком слоя, а именно ZnSb , на поверхности образца со стороны анода. Показано, что для подавления электролитического разложения в ходе процесса ИПС необходимо уменьшить величину пропускаемого электрического тока через материал, что достигается путем увеличения давления спекания до 100 МПа.

Испытания на термостабильность образцов, содержащих фазу $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$, показало наличие деградации термоэлектрических свойств после 5 циклов нагрев-охлаждение. Показано, что в процессе термоциклирования происходит разложение $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ с образованием фазы ZnSb .

ГЛАВА 4. ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ И ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛА, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ПРЯМОГО СПЛАВЛЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ С ПОСЛЕДУЮЩИМ ПРОЦЕССОМ ИПС

4.1 Синтез, рентгенофазовый анализ и термоэлектрические свойства образцов, полученных методом прямого сплавления компонентов

Соединения на основе $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ получали методом прямого сплавления компонентов в запаянной кварцевой ампуле. Технологическая схема получения синтезированного ТЭМ представлена на рисунке 28.

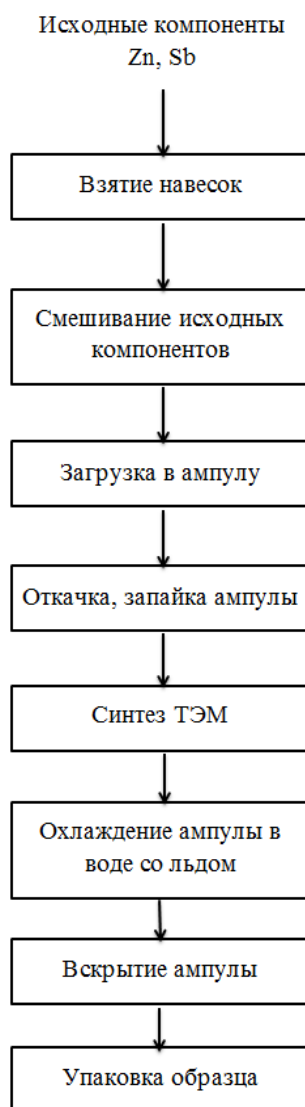


Рисунок 28 – Технологическая схема получения синтезированного ТЭМ.

Синтез материала в герметичном объеме, которым в нашем случае были запаянные ампулы, позволяет предотвратить улетучивание исходных компонентов.

Кварцевые ампулы перед началом процесса синтеза подвергали химико-термической обработке, для удаления возможных загрязнений.

Процесс синтеза проводили в качающейся муфельной трехсекционной печи сопротивления при следующем режиме:

- температура $T=750\pm5$ °C;
- длительность процесса при температурном плато – 2 часа;
- закалка синтезированного материала в ледяной воде.

Были исследованы образцы, полученные с содержанием Zn и Sb в стехиометрическом мольном соотношении и с добавлением разного количества избыточного Zn. Методом прямого сплавления компонентов были синтезированы образцы 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 29 приведены данные фазового анализа образцов 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.

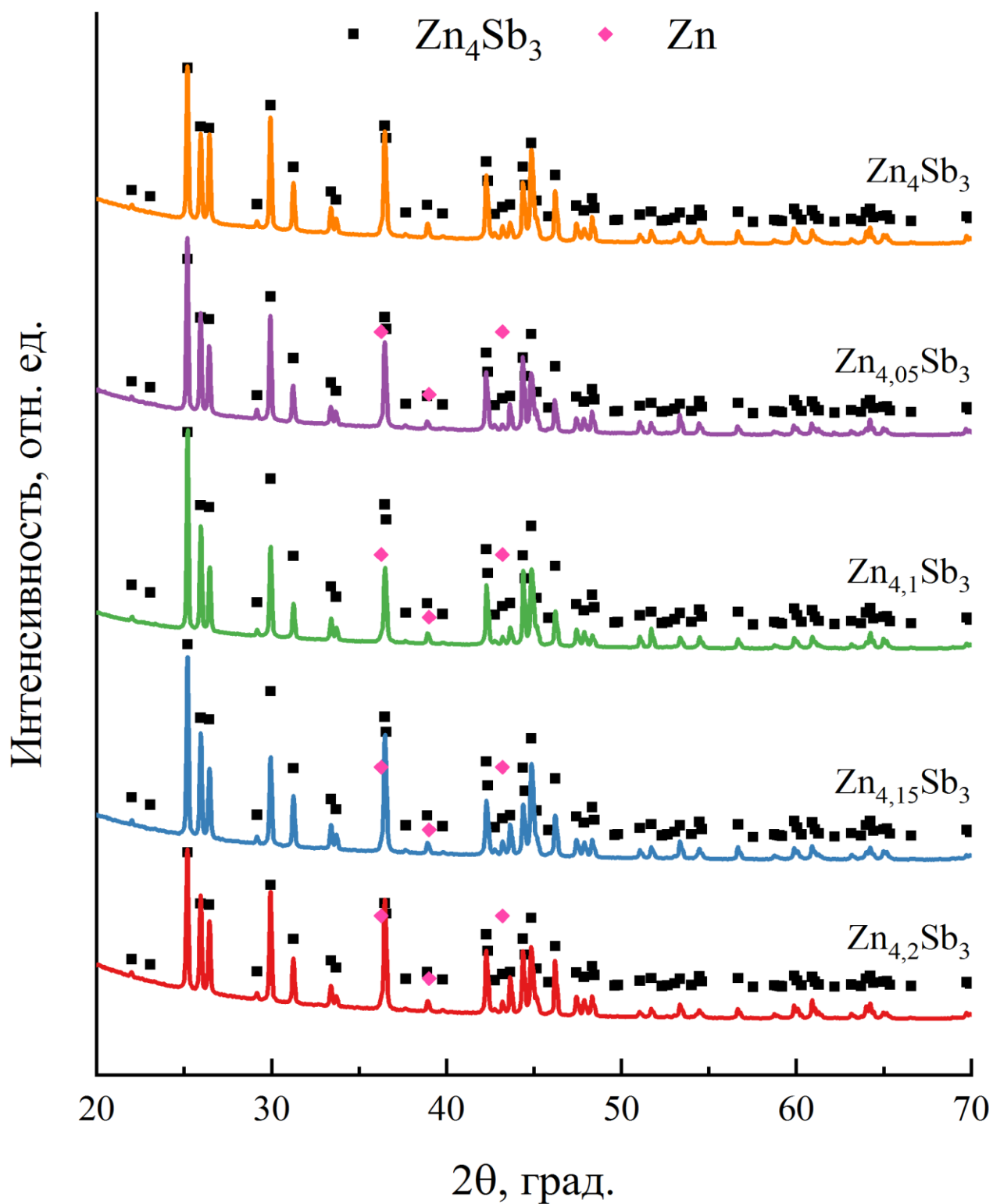


Рисунок 29 – Дифрактограммы образцов $\text{Zn}_{4+x}\text{Sb}_3$ после синтеза.

В таблице 4 приведены данные фазового анализа и параметры кристаллической решетки образцов антимонида цинка после синтеза методом прямого сплавления компонентов.

Таблица 4 – Фазовый состав и параметры решетки образцов антимонида цинка после синтеза.

Образец	Фазовый состав	Вес. доля %	Параметр решетки	
			a, Å	c, Å
Zn ₄ Sb ₃	β -Zn ₄ Sb ₃	100.0 ± 0.2	12.234 ± 0.01	12.433 ± 0.01
Zn _{4.05} Sb ₃	β -Zn ₄ Sb ₃	98.8 ± 0.2	12.235 ± 0.01	12.432 ± 0.01
	Zn	1.2 ± 0.2	2.665 ± 0.01	4.947 ± 0.01
Zn _{4.1} Sb ₃	β -Zn ₄ Sb ₃	98.5 ± 0.2	12.236 ± 0.01	12.432 ± 0.01
	Zn	1.5 ± 0.2	2.664 ± 0.01	4.947 ± 0.01
Zn _{4.15} Sb ₃	β -Zn ₄ Sb ₃	98.1 ± 0.2	12.237 ± 0.01	12.433 ± 0.01
	Zn	1.9 ± 0.2	2.665 ± 0.01	4.946 ± 0.01
Zn _{4.2} Sb ₃	β -Zn ₄ Sb ₃	97.3 ± 0.2	12.238 ± 0.01	12.243 ± 0.01
	Zn	2.3 ± 0.2	2.664 ± 0.01	4.947 ± 0.01

Как следует из данных, представленных в таблице 4, методом прямого сплавления компонентов для всех исследуемых составов была получена β -Zn₄Sb₃. Для образцов, синтезированных с избытком Zn, наблюдали выделение второй фазы Zn после синтеза. 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}Sb₃. Несмотря на выделение Zn во вторую фазу в образцах после синтеза, параметр решетки *a* для фазы β -Zn₄Sb₃ растет при увеличении содержания Zn в исходной шихте. Параметр решетки *c* не изменяется и для всех образцов составляет ~ 12.433 Å. Монотонное увеличение параметра решетки *a* в фазе β -Zn₄Sb₃ говорит о растворении избыточного Zn в фазе β -Zn₄Sb₃ с образованием твердого раствора, при этом линейный характер изменения параметра решетки свидетельствует о том, что во всех образцах, полученных методом прямого сплавления компонентов, избыточный Zn входит в твердый раствор по одному механизму и тип твердого раствора не меняется в зависимости от содержания Zn в исходной шихте.

Повторное получение антимонида цинка методом прямого сплавления компонентов при тех же режимах синтеза показало, что фаза $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ воспроизводимо получается, только используя синтез с избытком Zn относительно стехиометрического состава. При использовании избыточного Zn в исходной шихте результаты повторных синтезов, в пределах погрешности измерений, не отличались от данных приведённых в таблице 4. Для образцов, полученных без избытка Zn, после синтеза кроме фазы $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ иногда наблюдали присутствие второй фазы ZnSb в разном количестве [84, 96, 97].

Таким образом, методом прямого сплавления компонентов удалось сразу синтезировать искомую фазу $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ в отличие от получения образцов методом механохимии. Но воспроизводимо получить фазу $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ методом прямого сплавления компонентов можно только используя синтез с избытком Zn относительно стехиометрического состава. При использовании избыточного Zn в исходной шихте во всех образцах, было обнаружено небольшое количество металлического Zn во второй фазе.

Все образцы после синтеза методом прямого сплавления компонентов подверглись размолу в ножевой мельнице. Изменения фазового состава образцов при приготовлении порошка не наблюдали. Для дальнейшего спекания была отобрана фракция меньше 40 мкм.

На рисунке 30 приведено изображение частиц порошка синтезированного материала и гистограммы распределения частиц по размерам для образцов Zn_4Sb_3 и $\text{Zn}_{4.2}\text{Sb}_3$. Размер частиц порошка в образцах после измельчения не зависел от содержания Zn в исходной шихте. Во всех исследуемых образцах размеры частиц после помола изменялся, в основном, от 5 до 40 мкм, максимум распределения частиц по размерам соответствовал ~ 20 мкм.

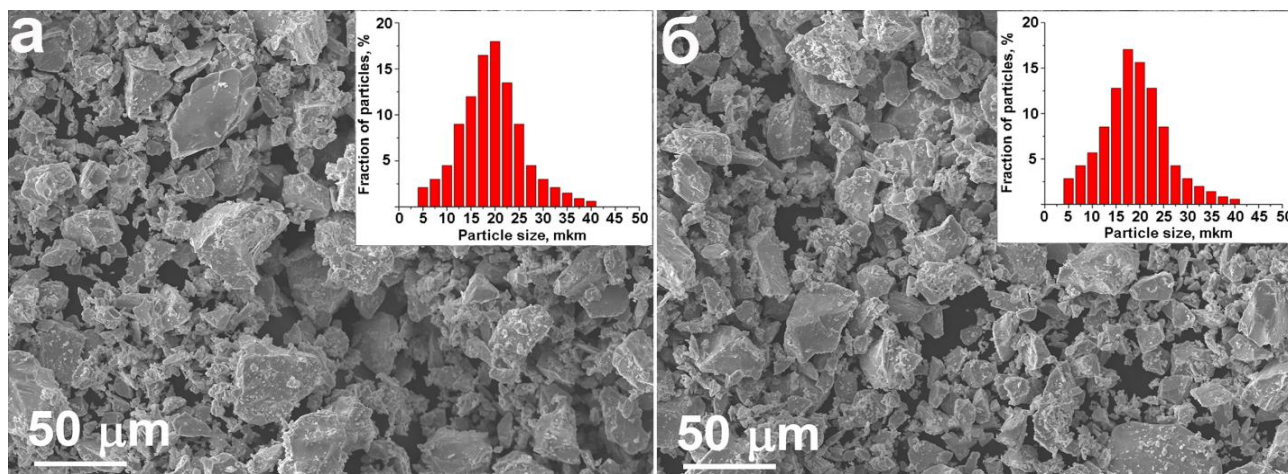


Рисунок 30 – Изображение частиц порошка синтезированного материала Zn_4Sb_3 (а), и $\text{Zn}_{4.2}\text{Sb}_3$ (б). На вставках приведены гистограммы распределения частиц по размерам.

Спекание полученного порошка проводили методом ИПС только при давлении 100 МПа, так как спекание при более низком давлении приводило к разложению материала в процессе компактирования из-за миграции ионов цинка от анода к катоду при пропускании электрического тока через образец. Температуру и время спекания не изменяли, использовали те же режимы, что и при спекании порошков антимонида цинка, полученных методом механосинтеза. Температура спекания и время выдержки ИПС составляли 673 К и 5 мин соответственно.

Фазовый состав полученных образцов определяли методом рентгеновской дифрактометрии. Дифрактограммы снимали с разных сечений образцов после ИПС, чтобы контролировать появление возможных продуктов электролитического разложения. На рисунке 31 приведены дифрактограммы от образцов антимонида цинка после синтеза методом прямого сплавления компонентов и последующего спекания методом ИПС.

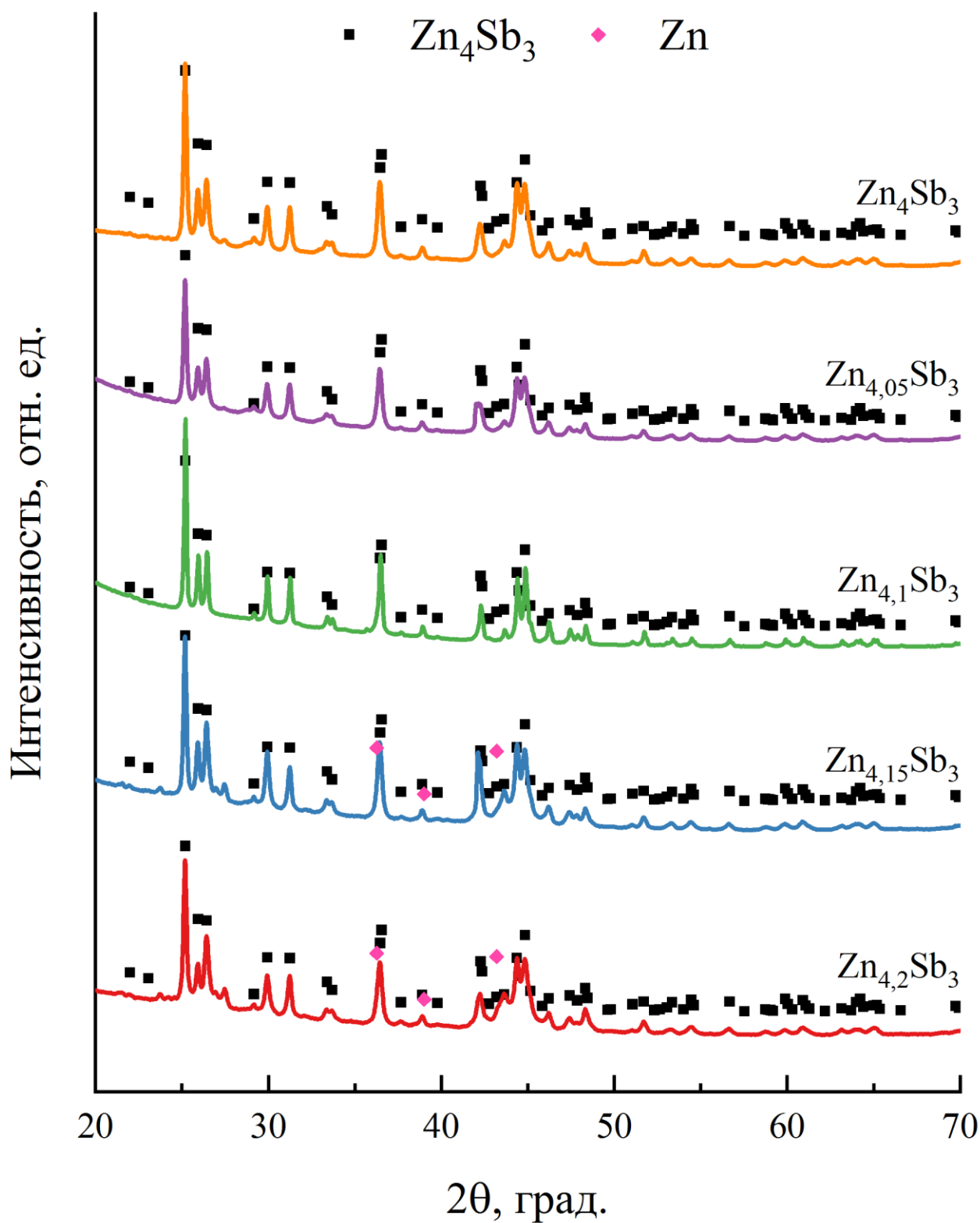


Рисунок 31 – Дифрактограммы образцов $\text{Zn}_{4+x}\text{Sb}_3$, полученных методом прямого сплавления компонентов с последующим компактированием методом ИПС.

Фазовый состав образцов, синтезированных в стехиометрическом мольном соотношении без добавления избыточного Zn, после спекания не изменился.

Образцы данного состава были однофазными и содержали только фазу $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ во всем объеме спеченного материала. Для образцов состава $\text{Zn}_{4.05}\text{Sb}_3$ и $\text{Zn}_{4.1}\text{Sb}_3$ после спекания фазовый состав изменился. В данном материале после синтеза были обнаружены две фазы, а именно $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ и Zn , однако после компактирования образцов методом ИПС выделений металлического Zn обнаружено не было. В образцах $\text{Zn}_{4.05}\text{Sb}_3$ и $\text{Zn}_{4.1}\text{Sb}_3$ после ИПС присутствовали только дифракционные максимумы принадлежащие фазе $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$. В образцах $\text{Zn}_{4.15}\text{Sb}_3$ и $\text{Zn}_{4.2}\text{Sb}_3$ фазовый состав после спекания не изменился, образцы по-прежнему были двухфазными и кроме фазы $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ в объеме образцов наблюдали выделения избыточного Zn . Но количество Zn в образцах после спекания уменьшилось по сравнению с количеством цинка в образцах после синтеза.

В таблице 5 приведен фазовый состав и параметры тонкой структуры образцов антимонида цинка после спекания методом ИПС.

Таблица 5 – Фазовый состав, размеры ОКР и величина микродеформаций в образцах антимонида цинка после спекания методом ИПС.

Образец	Фазовый состав	Вес. доля %	Размеры ОКР, нм	ε , %
Zn_4Sb_3	$\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$	100.0 ± 0.2	60 ± 5	$0,055 \pm 0,005$
$\text{Zn}_{4.05}\text{Sb}_3$	$\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$	100.0 ± 0.2	54 ± 5	$0,047 \pm 0,005$
$\text{Zn}_{4.1}\text{Sb}_3$	$\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$	100.0 ± 0.2	48 ± 5	$0,041 \pm 0,005$
$\text{Zn}_{4.15}\text{Sb}_3$	$\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$	98.5 ± 0.2	43 ± 5	$0,047 \pm 0,005$
	Zn	1.5 ± 0.2	55 ± 5	
$\text{Zn}_{4.2}\text{Sb}_3$	$\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$	98.2 ± 0.2	40 ± 5	$0,052 \pm 0,005$
	Zn	1.8 ± 0.2	50 ± 5	

После ИПС во всех исследуемых образцах наблюдали незначительные микродеформации. Размеры ОКР после спекания составляли ~ 50 нм. Наблюдалось незначительное уменьшение размеров ОКР от содержания

избыточного Zn в образцах. Величина микродеформаций не зависела от содержания избыточного цинка в образцах и составляла порядка 0,05%.

На рисунке 32 приведен график изменения параметра решетки фазы β -Zn₄Sb₃ в зависимости от количества избыточного цинка в исходной шихте в образцах Zn_{4+x}Sb₃ после ИПС, где $x = 0, 0.05, 0.10, 0.15$ и 0.20 .

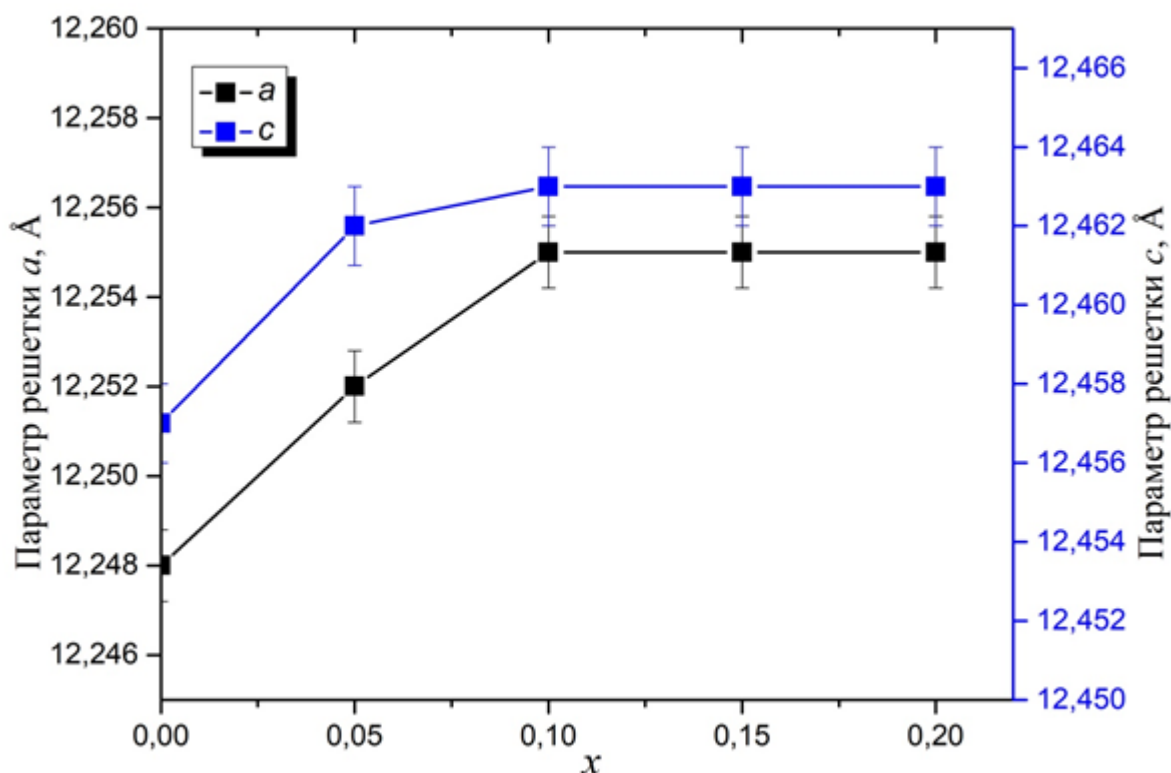


Рисунок 32 – Зависимость параметров решетки фазы β -Zn₄Sb₃ в образцах Zn_{4+x}Sb₃, где $x = 0, 0.05, 0.10, 0.15$ и 0.20 .

Параметры решетки для фазы β -Zn₄Sb₃ 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 процессе ИПС.

В образцах после ИПС, в зависимости от состава исходных образцов, параметры решетки β -Zn₄Sb₃ увеличиваются при увеличении содержания цинка в образцах до 58,57 ат.%, при дальнейшем увеличении содержания цинка в образцах параметры решетки практически не изменяются.

Методом сканирующей электронной микроскопии была исследована морфология поверхности скола образцов. На рисунке 33 приведены изображения поверхности сколов образцов полученных с разным содержанием избыточного цинка. Средний размер элементов структуры в образцах составляет ~ 20 мкм. На изображениях видны отдельные поры. Размеры пор, в основном, имеют субмикронные размеры и располагаются преимущественно по границам зерен.

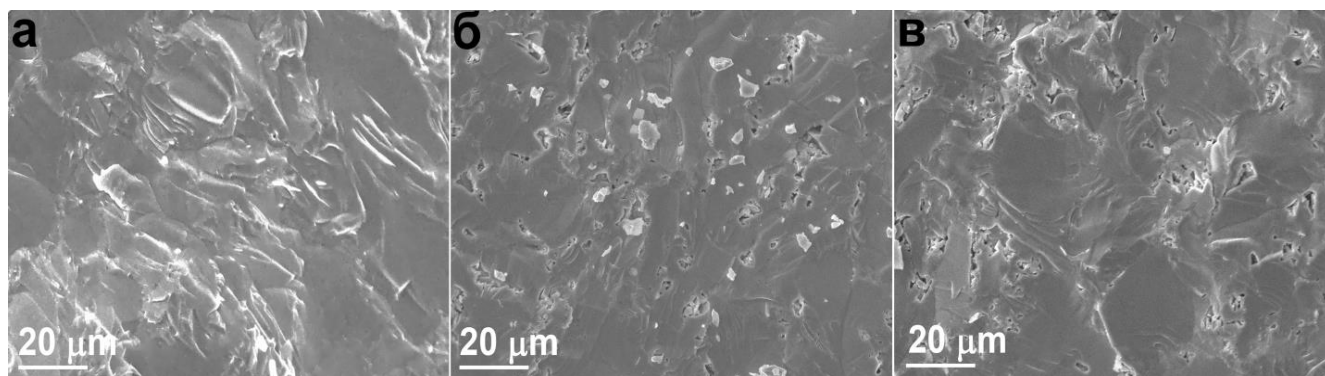


Рисунок 33 – Изображения поверхности сколов образцов после ИПС, Zn_4Sb_3 (а), $\text{Zn}_{4.1}\text{Sb}_3$ (б) и $\text{Zn}_{4.2}\text{Sb}_3$ (в).

Методом ПЭМ наблюдали выделение отдельных частиц Zn в основном объеме образцов $\text{Zn}_{4.15}\text{Sb}_3$ и $\text{Zn}_{4.2}\text{Sb}_3$ и по границам зерен. На рисунке 34 приведено изображение границы зерна в образце $\text{Zn}_{4.15}\text{Sb}_3$ и данные энергодисперсионного анализа. По результатам энергодисперсионного анализа состав в объеме зерна соответствует составу исходной шихты образца $\text{Zn}_{4.15}\text{Sb}_3$. Зерна $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ фрагментированы, видны дислокации, образующие малоугловые границы. В объеме границы хорошо видно выделение мелкодисперсных частиц Zn . Размеры частиц Zn составляют от 10 до 50 нм.

Выделение отдельных частиц Zn наблюдали и в объеме зерен, но преимущественно частицы металлического цинка располагались по границам зерен. На рисунке 35 приведено изображение отдельных частиц цинка в объеме и по границе зерна.

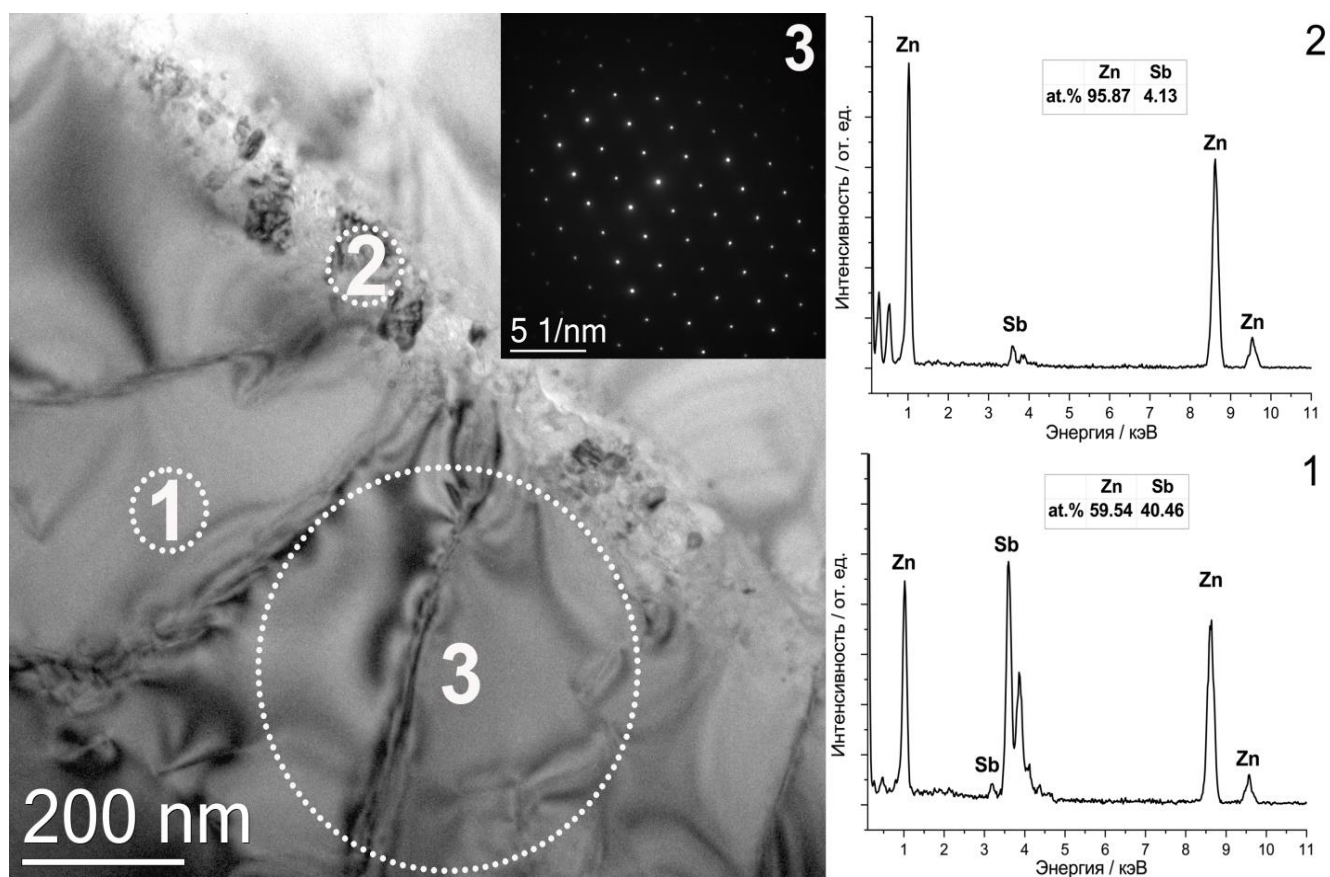


Рисунок 34 – Изображение границы зерен в образце $\text{Zn}_{4.15}\text{Sb}_3$ и данные энергодисперсионного анализа.

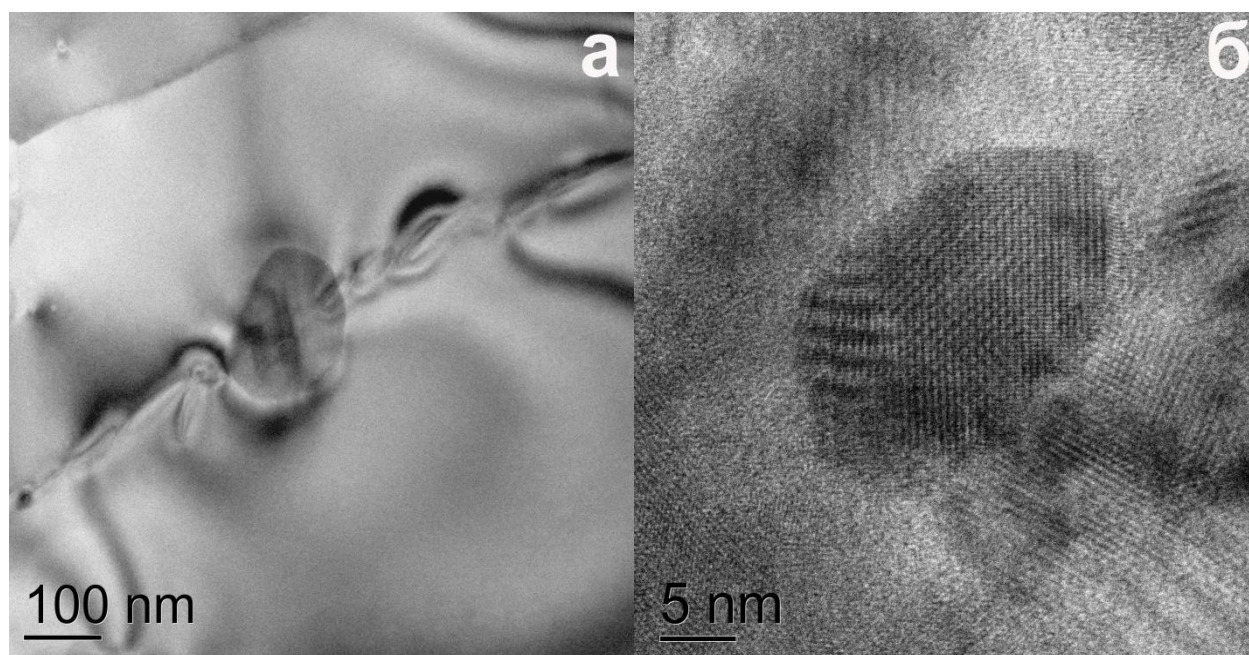


Рисунок 35 – Изображение отдельных частиц Zn в объеме (а) и по границе (б) зерна.

На рисунке 36 представлены температурные зависимости электропроводности, коэффициента Зеебека, общей теплопроводности и решеточной теплопроводности образцов $\text{Zn}_{4+x}\text{Sb}_3$, полученных методом прямого сплавления компонентов и скомпактированных методом ИПС.

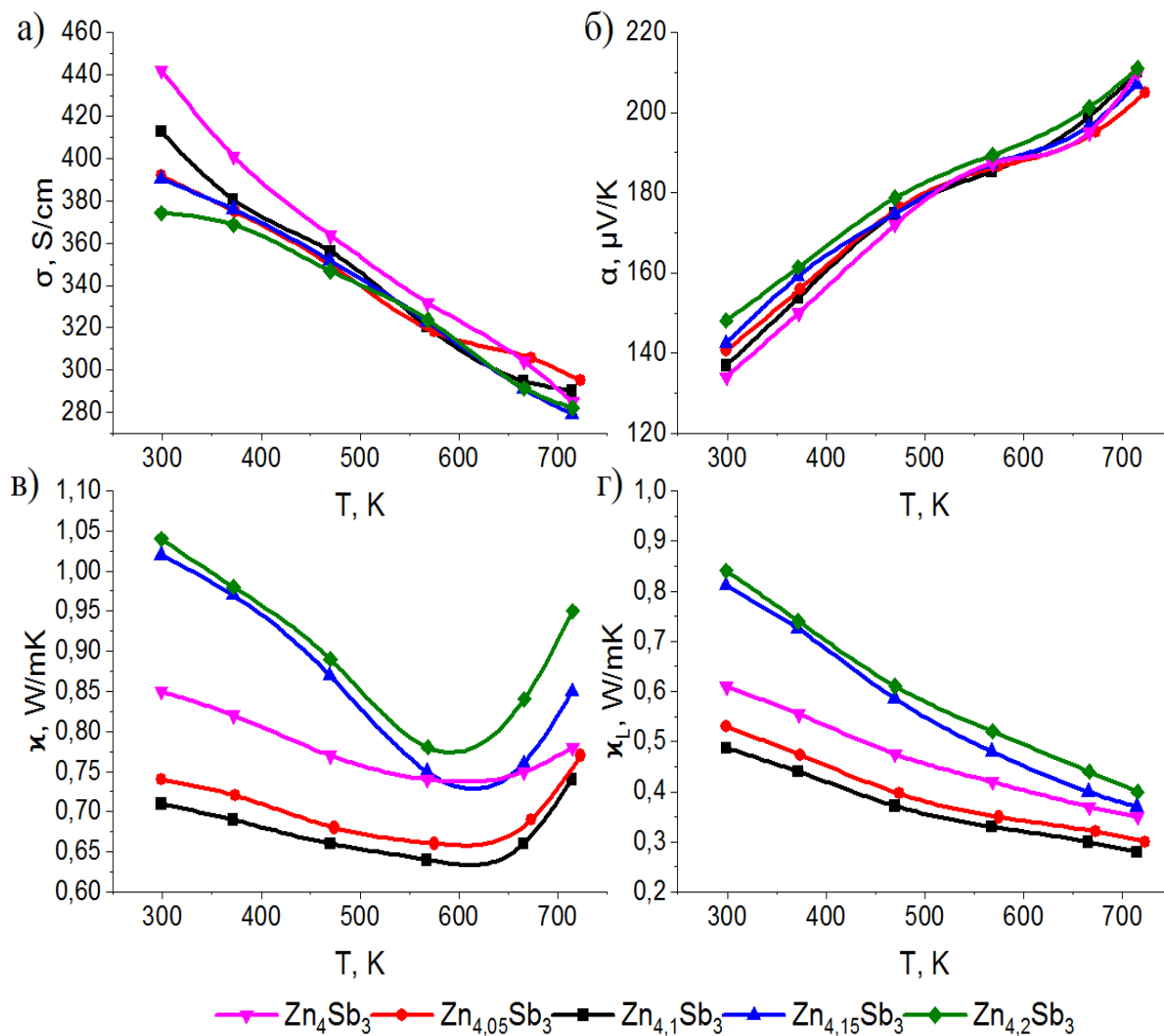


Рисунок 36– Температурные зависимости (а) электропроводности, (б) коэффициента Зеебека, (в) теплопроводности и (г) решеточной теплопроводности образцов $\text{Zn}_{4+x}\text{Sb}_3$.

Сравнивая образцы разного состава можно сказать, что с ростом содержания межузельного цинка в $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$, 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 , $\text{Zn}_{4,05}\text{Sb}_3$, $\text{Zn}_{4,1}\text{Sb}_3$. При увеличении содержания межузельного цинка в образцах $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ значения теплопроводности сначала уменьшаются. Однако дальнейшее увеличение количества цинка в образцах приводит к образованию фазы чистого металлического цинка, которая была обнаружена в образцах $\text{Zn}_{4,15}\text{Sb}_3$ и $\text{Zn}_{4,2}\text{Sb}_3$, что негативно сказывается на теплопроводности исследуемых образцов. Значения решеточной теплопроводности приведены на рисунке 36г. Решеточная теплопроводность снижается в образцах, содержащих только фазу $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$, с увеличением количества цинка в образцах, что связано с увеличением количества межузельного цинка в решетке и, соответственно, с ростом структурной неупорядоченности [96, 98]. Сравнивая κ_L образцов $\text{Zn}_{4+x}\text{Sb}_3$, 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 κ для однофазных образцов $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$, полученных разными методами, имеет сопоставимые значения или отличается незначительно.

Температурная зависимость ZT образцов $\text{Zn}_{4+x}\text{Sb}_3$ приведена на рисунке 37.

Минимальные значения ZT во всем интервале температур наблюдали для образцов состава $\text{Zn}_{4,15}\text{Sb}_3$ и $\text{Zn}_{4,2}\text{Sb}_3$. Это связано с присутствием в данных образцах второй фазы Zn. Для однофазных образцов Zn_4Sb_3 , $\text{Zn}_{4,05}\text{Sb}_3$, $\text{Zn}_{4,1}\text{Sb}_3$ значения ZT увеличиваются при увеличении содержания Zn в исходной шихте.

Наибольшими значениями ZT обладает однофазный материал $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ во всем интервале температур. Максимальное значение $ZT \sim 1,23$ при 714 К получено для образца $\text{Zn}_{4,1}\text{Sb}_3$.

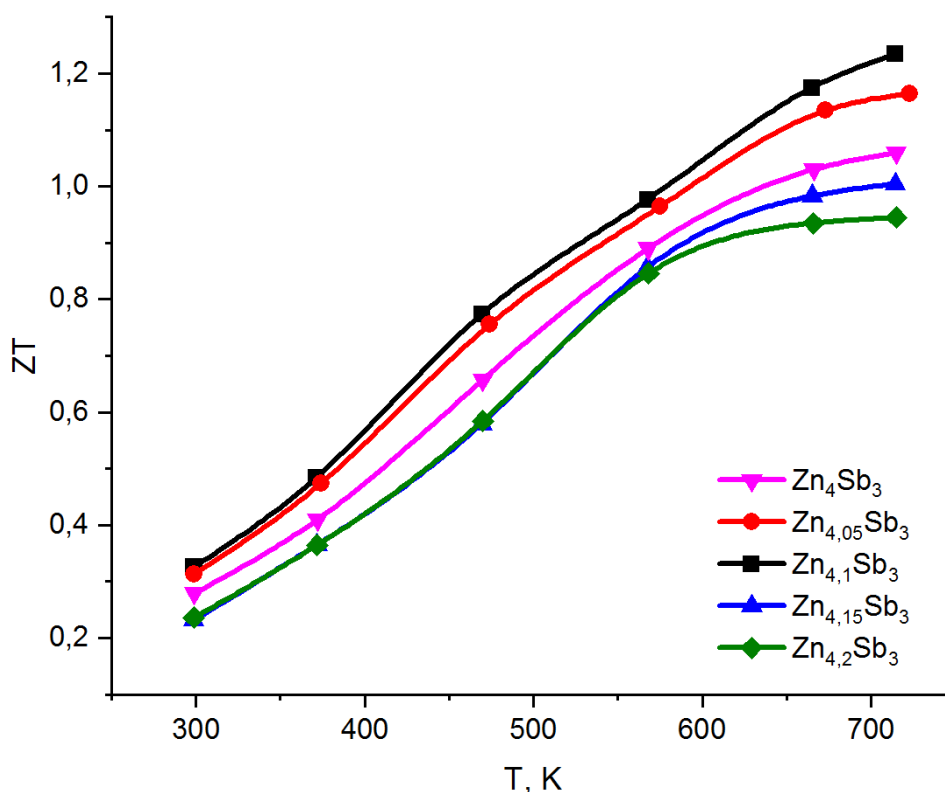


Рисунок 37 – Температурные зависимости термоэлектрической добротности образцов $\text{Zn}_{4+x}\text{Sb}_3$.

4.2 Исследование стабильности образцов, полученных методом сплавления компонентов

Была проведена оценка термостабильности свойств и фазового состава образцов $\text{Zn}_{4+x}\text{Sb}_3$, полученных методом сплавления компонентов. Циклы нагрева и охлаждения проводили в интервале температур от 273 до 723 К.

На рисунке 38 приведены дифрактограммы исследуемых образцов после 5 циклов нагрева-охлаждения. 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 ($\text{Zn}_{4.05}\text{Sb}_3$), были двухфазные и содержали Zn_4Sb_3 и ZnSb . Разложение материала с невысоким содержанием цинка объясняется переходом $\text{Zn}_4\text{Sb}_3 \rightarrow \text{Zn}_{4+\delta}\text{Sb}_3 + \text{ZnSb}$ [33, 49]. 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.

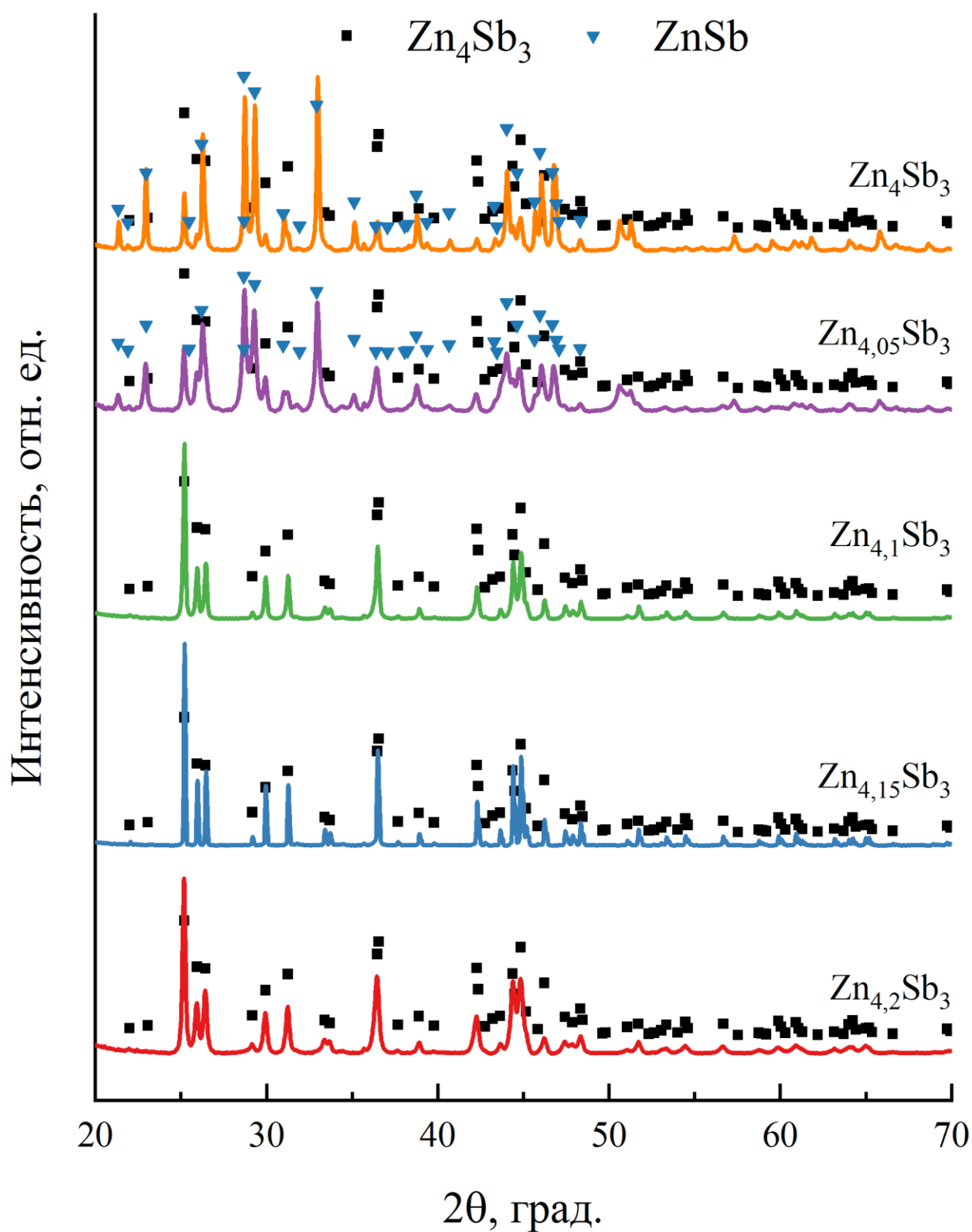


Рисунок 38 – Дифрактограммы образцов $\text{Zn}_{4+x}\text{Sb}_3$ после термоциклирования.

Остальные исследуемые образцы, $\text{Zn}_{4.1}\text{Sb}_3$, $\text{Zn}_{4.15}\text{Sb}_3$, $\text{Zn}_{4.2}\text{Sb}_3$, после испытаний на термоциклирование остались однофазными и содержали только фазу Zn_4Sb_3 .

В таблице 6 приведен фазовый состав параметры решетки образцов антимонида цинка после 5 циклов нагрева-охлаждения.

Таблица 6 – Фазовый состав и параметры решетки образцов антимонида цинка после 5 циклов нагрева-охлаждения.

Образец	Фазовый состав	Вес. доля %	Параметр решетки, Å
Zn_4Sb_3	$\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$	26.2 ± 0.5	$a=12.233(1); c=12.434(1)$
	ZnSb	73.8 ± 0.5	$a=6.205(1); b=7.747(2); c=8.098(2)$
$\text{Zn}_{4.05}\text{Sb}_3$	$\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$	57.7 ± 0.5	$a=12.234(1); c=12.433(1)$
	ZnSb	42.3 ± 0.5	$a=6.202(1); b=7.742(2); c=8.099(1)$
$\text{Zn}_{4.1}\text{Sb}_3$	$\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$	100.0 ± 0.2	$a=12.238(1); c=12.433(1)$
$\text{Zn}_{4.15}\text{Sb}_3$	$\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$	100.0 ± 0.2	$a=12.239(1); c=12.434(1)$
$\text{Zn}_{4.2}\text{Sb}_3$	$\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$	100.0 ± 0.2	$a=12.242(1); c=12.434(1)$

Параметры решетки для фазы $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ 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 39 представлены температурные зависимости термоэлектрических свойств образцов, прошедших термоциклические испытания.

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 $\text{Zn}_{4.05}\text{Sb}_3$ характерно для образцов, в которых помимо фазы $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ выделяется фаза ZnSb .

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

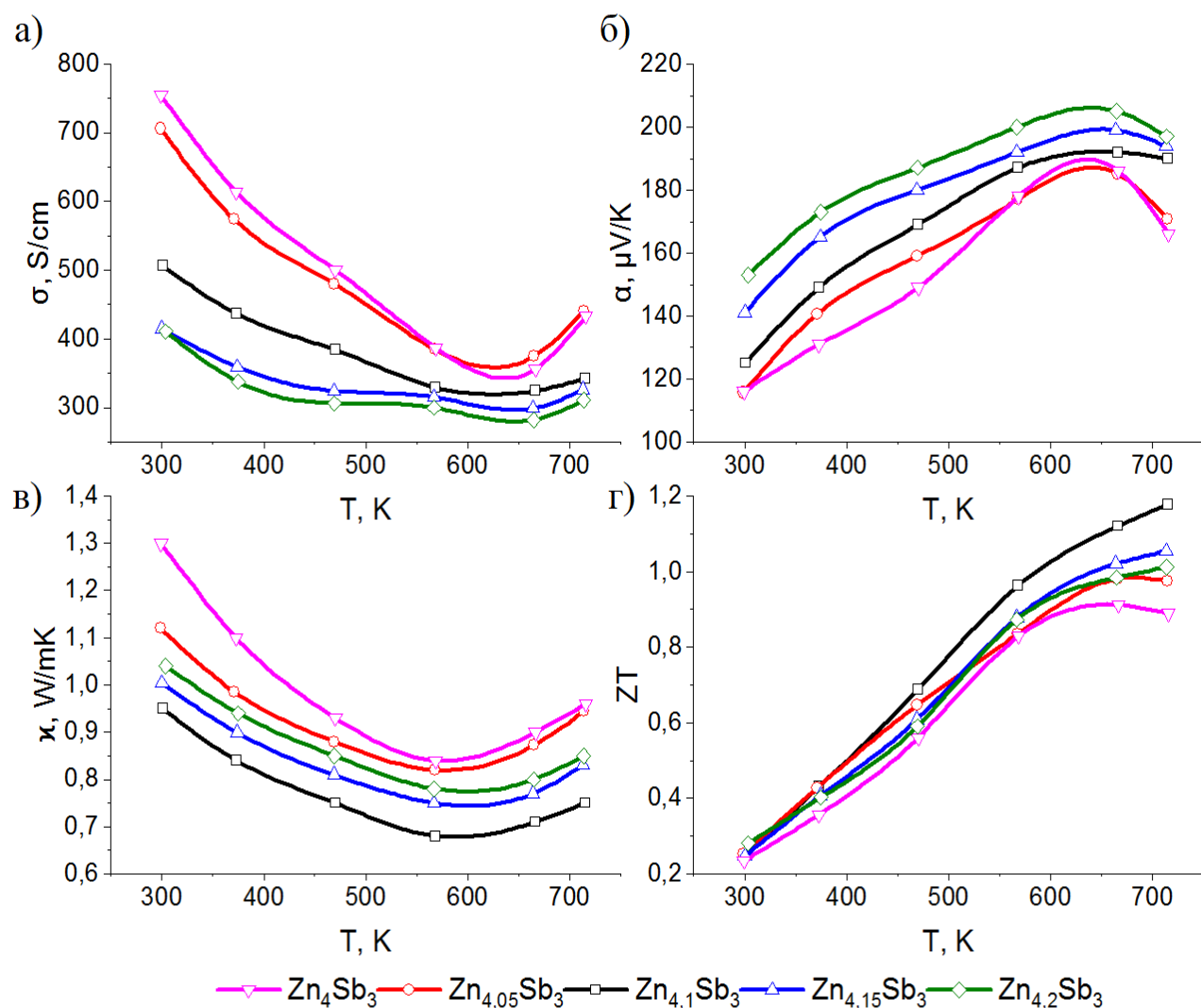


Рисунок 39 – Температурные зависимости (а) электропроводности, (б) коэффициента Зеебека, (в) теплопроводности и (г) термоэлектрической эффективности образцов $\text{Zn}_{4+x}\text{Sb}_3$ после термоциклирования.

Сравнивая образцы $\text{Zn}_{4+x}\text{Sb}_3$ 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 $\text{Zn}_{4.05}\text{Sb}_3$ после термоциклирования снизилась на 15%, что связано с выросшей теплопроводностью после циклических испытаний,

вследствие выделения в данных образцах фазы ZnSb . Добротность образцов $\text{Zn}_{4,15}\text{Sb}_3$ и $\text{Zn}_{4,2}\text{Sb}_3$ увеличилась до 5–10%, что связано с растворением второй фазы металлического цинка в ходе термоциклирования.

Наибольшими значениями ZT после термоциклирования обладает образец $\text{Zn}_{4,1}\text{Sb}_3$, показавший минимальные значения теплопроводности после термоциклических испытаний во всем диапазоне температур. Максимальное значение термоэлектрической добротности для $\text{Zn}_{4,1}\text{Sb}_3$ после термоциклирования незначительно снизилось и составило $\sim 1,18$ 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.

4.3 Выводы по главе 4

Показано, что методом прямого сплавления компонентов, воспроизводимо получить фазу $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ возможно только используя синтез с избытком Zn относительно стехиометрического состава.

Метод прямого сплавления компонентов с последующим искровым плазменным спеканием позволяет получить однофазный материал Zn_4Sb_3 при растворении Zn в фазе $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ по механизму внедрения. Предельное содержание Zn в твердом растворе внедрения на основе соединения $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ составило 58.57 ат.%, что соответствует твердому раствору состава $\text{Zn}_{4,1}\text{Sb}_3$.

Показано, что с ростом концентрации межузельного Zn теплопроводность фазы $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ уменьшается. В образцах, где было обнаружено выделение Zn по границам зерен, фаза металлического цинка приводит к увеличению теплопроводности.

Определено, что максимальными значениями термоэлектрической добротности $ZT = 1,23$ при данном методе синтеза, обладает состав твердого раствора внедрения $\text{Zn}_{4,1}\text{Sb}_3$.

Исследование стабильности полученного термоэлектрического материала показало, что после испытаний на термоциклирование уменьшается параметр решетки фазы $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ и происходит уменьшение концентрации межузельного Zn.

Установлено, что наличие межузельного Zn в соединении $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ не является условием сохранения стабильности данной фазы.

ГЛАВА 5. ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ In НА СТРУКТУРУ, ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ β -Zn₄Sb₃

На термоэлектрические свойства и стабильность структурных характеристик антимонида цинка могут оказывать влияние различные факторы. Влияние технологических режимов синтеза и разного размера частиц исходного порошка было рассмотрено в предыдущих главах. Еще одним эффективным способом влияния на свойства термоэлектрических материалов является легирование. С помощью легирования можно подобрать оптимальную концентрацию носителей заряда, а также повлиять на снижение теплопроводности исследуемых материалов. Как следует из анализа литературных данных [34, 59–61, 99–108] подобрать легирующий компонент для материалов на основе β -Zn₄Sb₃ достаточно сложно. В качестве легирующих добавок были исследованы разные элементы, располагающиеся рядом с Zn и Sb в периодической системе химических элементов. Показано, что одни элементы, например Sn, не растворяются в соединении β -Zn₄Sb₃, другие, например Cd, могут образовывать твердый раствор замещения Zn_{4-x}Cd_xSb₃, но показывают очень незначительную растворимость в этом соединении. Только In хорошо растворяется в фазе β -Zn₄Sb₃, однако предел растворения индия по разным данным отличается.

5.1 Синтез, рентгенофазовый анализ и термоэлектрические свойства образцов антимонида индия, легированных индием

В данной главе рассмотрено влияние легирования In на структуру и термоэлектрические свойства β -Zn₄Sb₃. В качестве исходного состава использовали стехиометрию Zn_{4.1}Sb₃, выбранного по результатам, полученным в

предыдущей главе и в [95]. Методом прямого сплавления компонентов были синтезированы образцы $\text{Zn}_{4,1-x}\text{In}_x\text{Sb}_3$ ($x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.30$ и 0.35).

На рисунке 40 приведены дифрактограммы от образцов антимонида цинка, легированных In, после синтеза методом прямого сплавления компонентов.

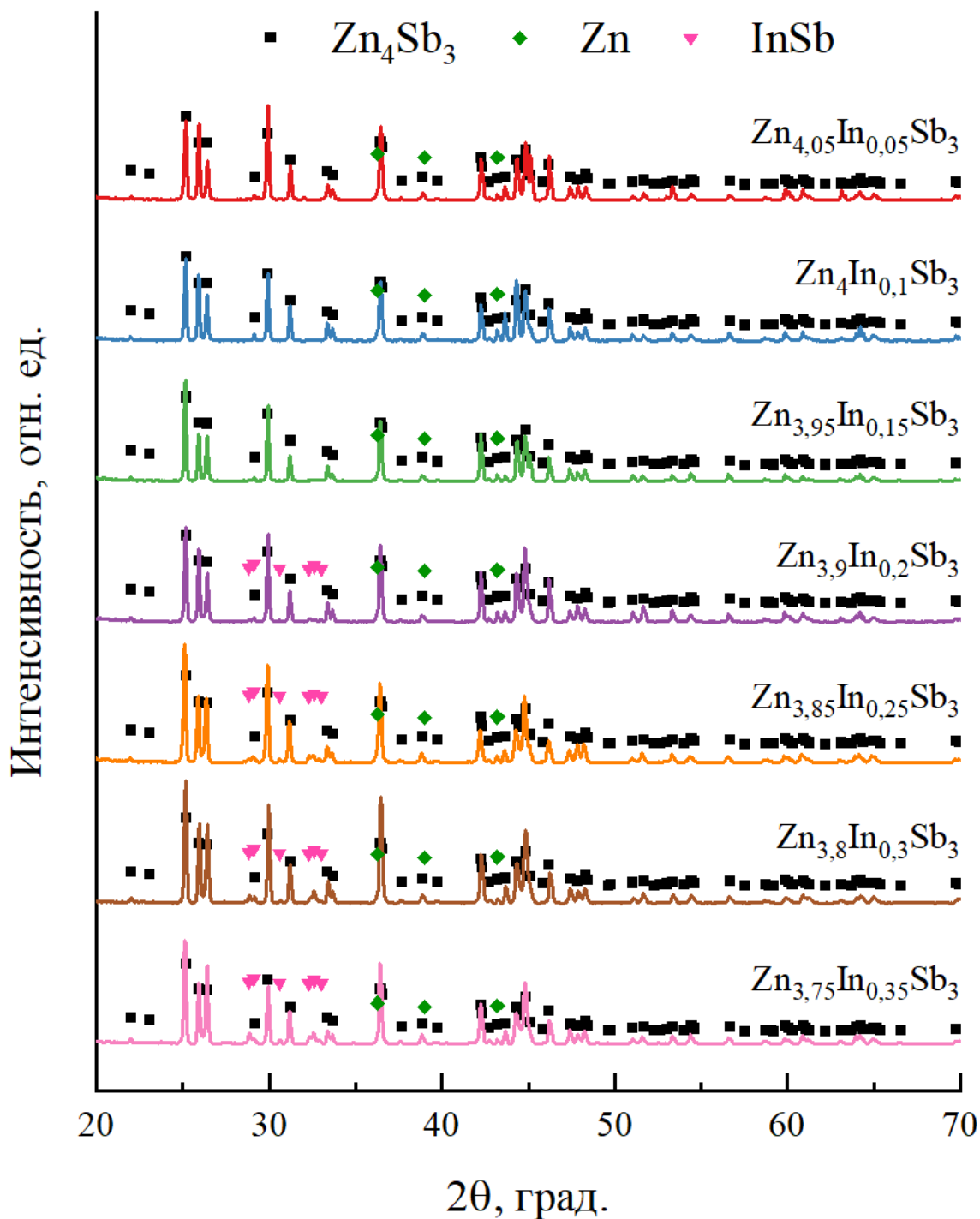


Рисунок 40 – Дифрактограммы от образцов $\text{Zn}_{4,1-x}\text{In}_x\text{Sb}_3$ после синтеза методом прямого сплавления компонентов.

Во всех синтезируемых образцах, на дифрактограммах кроме отражений принадлежащих фазе $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ присутствуют дифракционные максимумы, соответствующие фазе металлического Zn. Для составов $\text{Zn}_{4,1-x}\text{In}_x\text{Sb}_3$ ($x = 0.2, 0.25, 0.30$ и 0.35) на дифрактограммах наблюдали еще отражения от фазы InSb.

На рисунке 41 приведено изменение параметра решетки фазы $\text{Zn}_{4,1-x}\text{In}_x\text{Sb}_3$ в зависимости от концентрации In в твердом растворе.

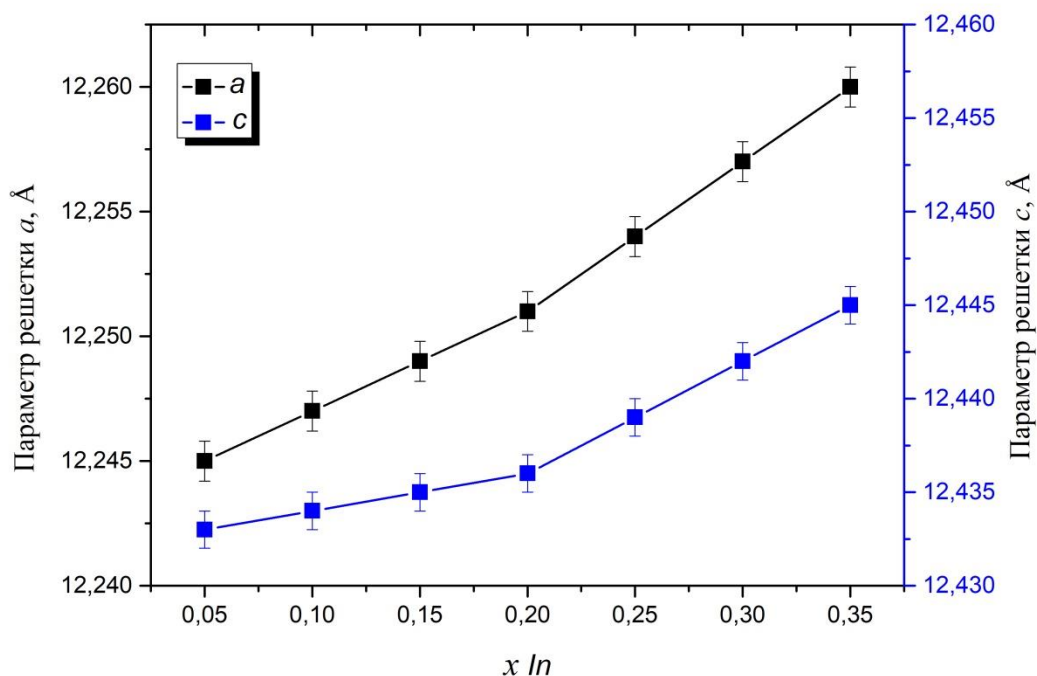


Рисунок 41 – Изменение параметра решетки фазы $\text{Zn}_{4,1-x}\text{In}_x\text{Sb}_3$ в зависимости от концентрации In в твердом растворе.

Как следует из данных приведенных на рисунке 41 параметры решетки a и c практически линейно увеличиваются при увеличении концентрации In в твердом растворе $\text{Zn}_{4,1-x}\text{In}_x\text{Sb}_3$. Параметр решетки a увеличивается сильнее, чем параметр решетки c . При концентрации In $x \geq 0.2$ наклон линейной зависимости параметров решетки $\text{Zn}_{4,1-x}\text{In}_x\text{Sb}_3$ увеличивается. Наличие излома на графике зависимости параметров решетки фазы $\text{Zn}_{4,1-x}\text{In}_x\text{Sb}_3$ от концентрации In может говорить об изменении механизма растворения In в фазе $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$. 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

твёрдого раствора, в котором ионы In замещают ионы Zn параметры решетки фазы $Zn_{4,1-x}In_xSb_3$, и соответственно объем ячейки, будут увеличиваться. 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.

В таблице 7 приведен качественный и количественный фазовый состав образцов антимонида цинка легированных In после синтеза методом прямого сплавления компонентов.

Таблица 7 – Фазовый состав образцов антимонида цинка легированных In после синтеза.

Образец	Фазовый состав	Пространственная группа симметрии	Вес. доля %
$Zn_{4.05}In_{0.05}Sb_3$	$\beta-Zn_4Sb_3$ Zn	$R\bar{3}c$ Pbca	98.48 ± 0.05 1.52 ± 0.05
$Zn_{4.0}In_{0.1}Sb_3$	$\beta-Zn_4Sb_3$ Zn	$R\bar{3}c$ Pbca	98.52 ± 0.05 1.48 ± 0.05
$Zn_{3.95}In_{0.15}Sb_3$	$\beta-Zn_4Sb_3$ Zn	$R\bar{3}c$ Pbca	98.57 ± 0.05 1.43 ± 0.05
$Zn_{3.9}In_{0.2}Sb_3$	$\beta-Zn_4Sb_3$ Zn InSb	$R\bar{3}c$ Pbca Pmmn	94.77 ± 0.05 1.38 ± 0.05 3.85 ± 0.05
$Zn_{3.85}In_{0.25}Sb_3$	$\beta-Zn_4Sb_3$ Zn InSb	$R\bar{3}c$ Pbca Pmmn	94.00 ± 0.05 1.08 ± 0.05 4.92 ± 0.05
$Zn_{3.8}In_{0.3}Sb_3$	$\beta-Zn_4Sb_3$ Zn InSb	$R\bar{3}c$ Pbca Pmmn	93.80 ± 0.05 0.85 ± 0.05 5.35 ± 0.05
$Zn_{3.75}In_{0.35}Sb_3$	$\beta-Zn_4Sb_3$ Zn InSb	$R\bar{3}c$ Pbca Pmmn	93.73 ± 0.05 0.67 ± 0.05 5.90 ± 0.05

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 $\beta-Zn_4Sb_3$ и Zn присутствовали еще фаза InSb, количество которой увеличивалось при увеличении содержания In.

Таким образом, образцы антимонида цинка, легированные In, после синтеза методом прямого сплавления компонентов были неоднородными. Кроме $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ во всех образцах присутствовала фаза чистого Zn и при $x \geq 0.2$ фаза InSb. Судя по данным о параметрах кристаллической структуры, In растворяется в $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ по механизму замещения, а также при $x \geq 0.2$ по механизму внедрения. Растворение In в $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ приводит к перераспределению атомов цинка. Замещение ионов Zn ионами In может способствовать увеличению количества атомов цинка в межузельных позициях, что должно способствовать повышению стабильности фазы $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ [95, 109].

Все образцы после синтеза методом прямого сплавления компонентов подверглись размолу в ножевой мельнице. Изменения фазового состава образцов при приготовлении порошка не наблюдали. Для дальнейшего спекания была отобрана фракция меньше 40 мкм.

Спекание полученного порошка проводили методом ИПС при тех же режимах, что и образцы без легирования: температура спекания 673K, время спекания 5 мин при давлении 100 МПа.

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 $\text{Zn}_{3.75}\text{In}_{0.35}\text{Sb}_3$, на дифрактограммах присутствовали только отражения от фазы $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$. Образец $\text{Zn}_{3.75}\text{In}_{0.35}\text{Sb}_3$ представлял собой смесь фаз $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ и ZnSb, количество фазы ZnSb составляло не более 5 вес.%. На рисунке 42 приведены дифрактограммы от образцов $\text{Zn}_{4,1-x}\text{In}_x\text{Sb}_3$ после ИПС.

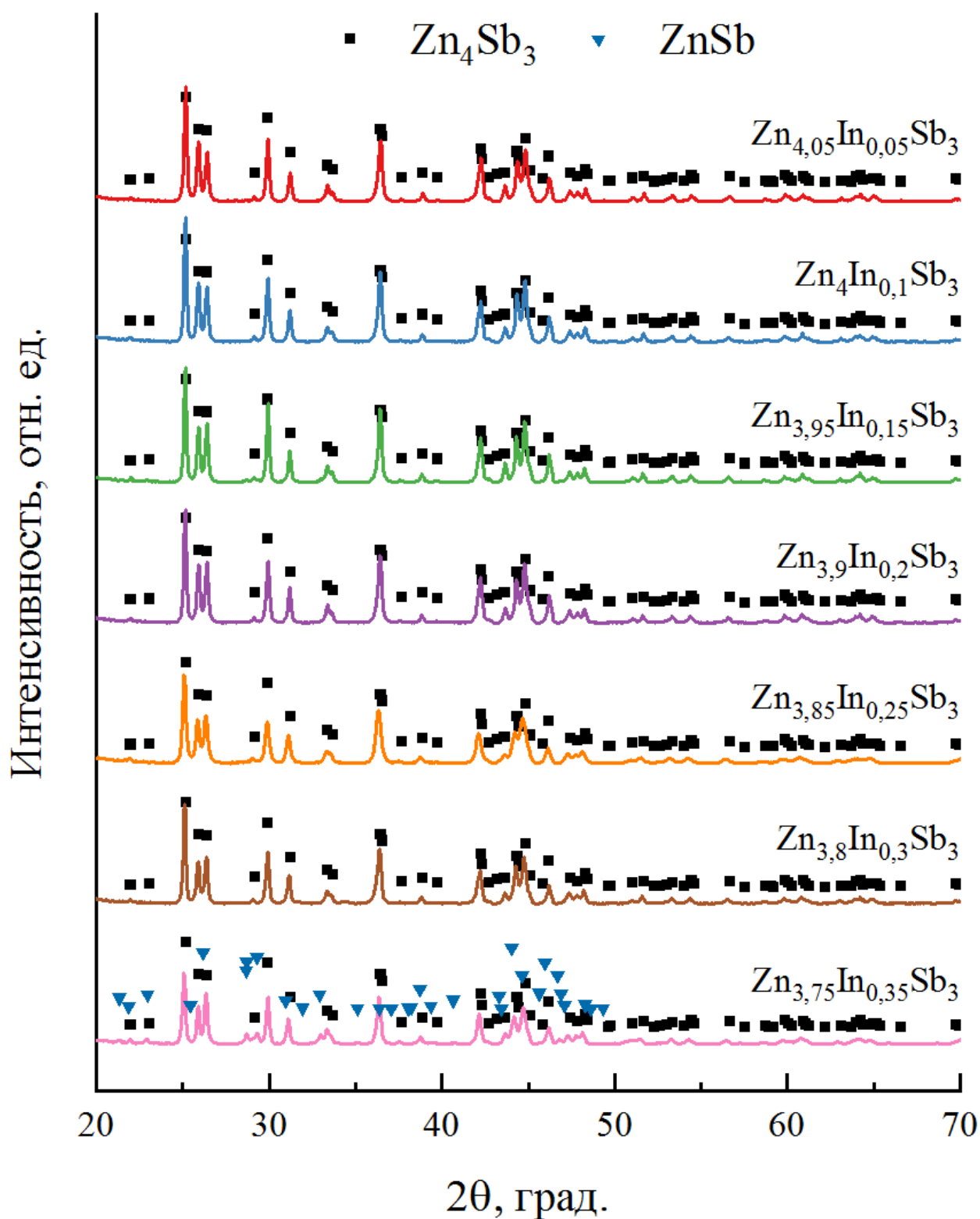


Рисунок 42 – Дифрактограммы от образцов $\text{Zn}_{4,1-x}\text{In}_x\text{Sb}_3$ после спекания методом ИПС.

На рисунке 43 приведена зависимость параметра решетки $\text{Zn}_{4,1-x}\text{In}_x\text{Sb}_3$ от содержания In в образцах после спекания методом ИПС.

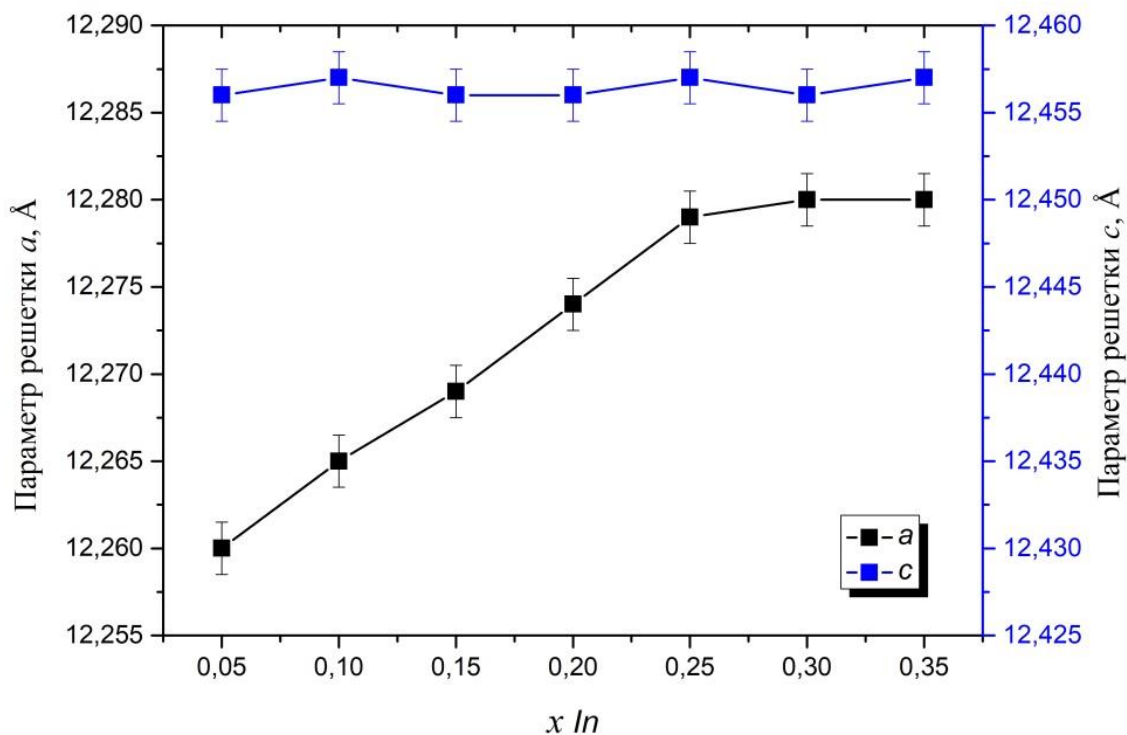


Рисунок 43 – Зависимость параметра решетки $\text{Zn}_{4,1-x}\text{In}_x\text{Sb}_3$ от содержания In в образцах после спекания методом ИПС.

После ИПС параметры решетки $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ увеличились по сравнению с $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ после синтеза для сопоставимых составов. Более значительные изменения можно наблюдать для параметра решетки a . В образцах после ИПС в зависимости от содержания In параметр решетки c для $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ практически не изменяется. Параметр решетки a при увеличении содержания In от $x = 0,05$ до $x = 0,25$ в фазе $\text{Zn}_{4,1-x}\text{In}_x\text{Sb}_3$ линейно увеличивается, а при $x = 0,3$ достигает максимума и при дальнейшем увеличении содержания In не изменяется.

Таким образом, спекание образцов антимонида цинка методом ИПС приводит к растворению Zn и In в фазе $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$. Проведена оценка предела растворимости In в фазе $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$. Однофазный материал $\text{Zn}_{4,1-x}\text{In}_x\text{Sb}_3$ был получен при $0,05 \leq x \leq 0,3$. Судя по данным о параметрах решетки фазы $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ после ИПС предел растворимости In в фазе $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ может достигать $x = 0,3$. При

составе $x = 0,35$ в процессе ИПС происходит изменение фазового состава материала, приводящее к появлению фазы ZnSb в объеме материала.

На рисунке 44 приведены изображения поверхности сколов образцов $\text{Zn}_{4,1-x}\text{In}_x\text{Sb}_3$.

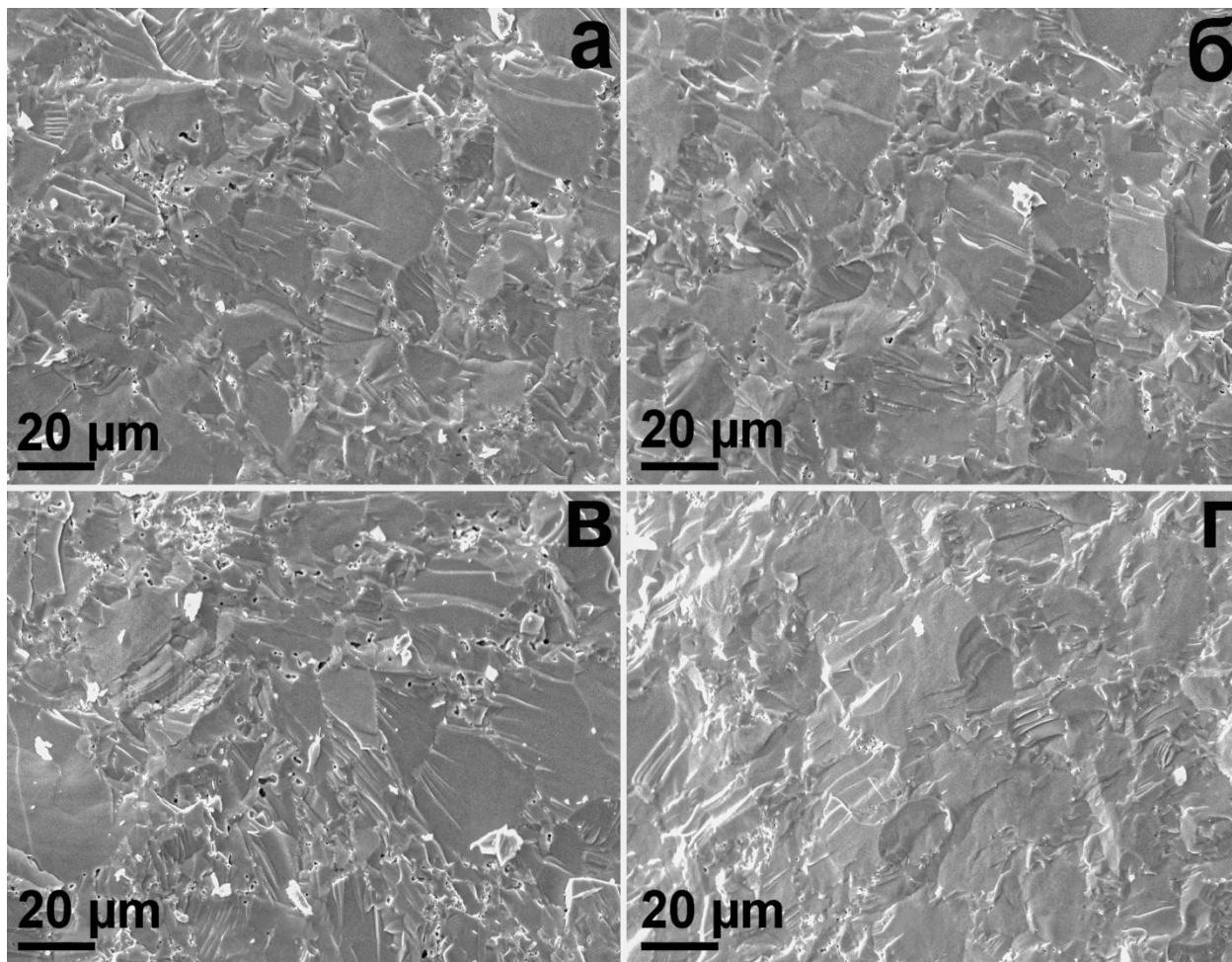


Рисунок 44 – Изображения поверхности сколов образцов после ИПС, $\text{Zn}_{4,05}\text{In}_{0,05}\text{Sb}_3$ (а), $\text{Zn}_{3,95}\text{In}_{0,15}\text{Sb}_3$ (б), $\text{Zn}_{3,85}\text{In}_{0,25}\text{Sb}_3$ (в) и $\text{Zn}_{3,75}\text{In}_{0,35}\text{Sb}_3$ (г).

Средний размер элементов структуры в образцах, легированных In, составлял порядка 20 мкм. Выделений отдельных частиц Zn в данных образцах обнаружено не было.

На рисунке 45 представлены температурные зависимости электропроводности, коэффициента Зеебека, теплопроводности и термоэлектрической добротности образцов, легированных индием.

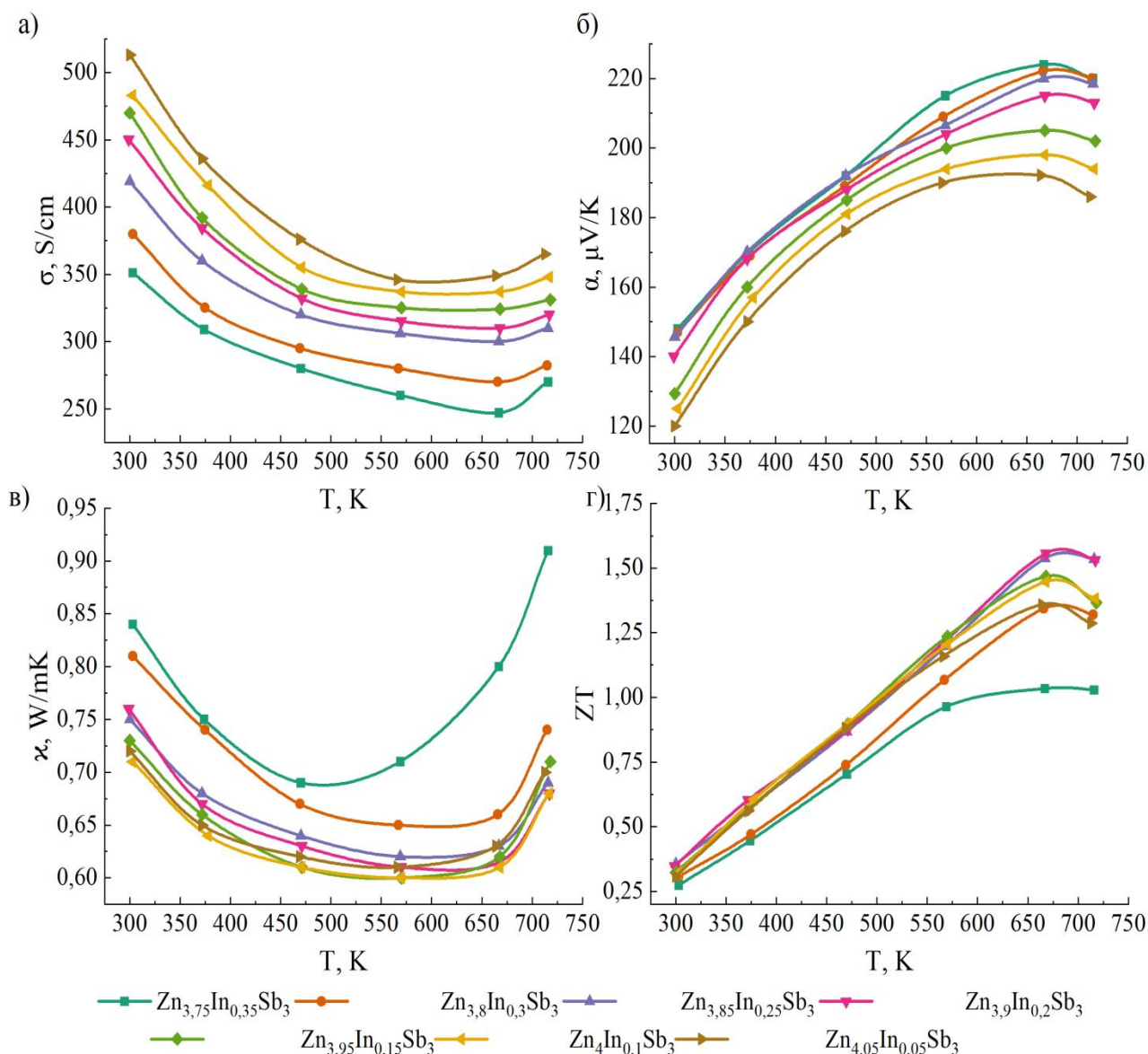


Рисунок 45 – Температурные зависимости (а) электропроводности, (б) коэффициента Зеебека, (в) теплопроводности и (г) термоэлектрической эффективности образцов $\text{Zn}_{4,1-x}\text{In}_x\text{Sb}_3$.

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 $\text{Zn}_{4,1-x}\text{In}_x\text{Sb}_3$, увеличивается с увеличением содержания индия в измеренном диапазоне температур. Снижение коэффициента Зеебека выше 650 K предположительно связано с уменьшением концентрации

носителей в легированных образцах и, следовательно, снижением температуры перехода к собственному поведению. Небольшое содержание фазы ZnSb в $\text{Zn}_{3,75}\text{In}_{0,35}\text{Sb}_3$ не отразилось на характере поведения зависимости электрофизических свойств образца. Минимальные значения теплопроводности наблюдаются для образцов $\text{Zn}_{4,1-x}\text{In}_x\text{Sb}_3$ ($0,05 \leq x \leq 0,25$). Повышение значений теплопроводности в области температур выше 650 К говорит о росте электронного вклада теплопроводности. Двухфазный образец $\text{Zn}_{3,75}\text{In}_{0,35}\text{Sb}_3$ показывает максимальную теплопроводность во всем диапазоне температур. Минимальные значения ZT во всем интервале температур наблюдали для $\text{Zn}_{3,75}\text{In}_{0,05}\text{Sb}_3$, что связано с высокими значениями теплопроводности для данного образца из-за присутствия второй фазы ZnSb . Максимальные значения термоэлектрической добротности показали образцы $\text{Zn}_{3,9}\text{In}_{0,2}\text{Sb}_3$ и $\text{Zn}_{3,85}\text{In}_{0,25}\text{Sb}_3$.

Сравнивая образцы состава $\text{Zn}_{4,1}\text{Sb}_3$ и легированные образцы $\text{Zn}_{4,1-x}\text{In}_x\text{Sb}_3$ можно сказать, что введение индия позволило оптимизировать свойства материала. Образцы $\text{Zn}_{4,1-x}\text{In}_x\text{Sb}_3$ ($0,05 \leq x \leq 0,25$) за счет увеличения концентрации носителей заряда показали более высокие значения электропроводности, чем нелегированный $\text{Zn}_{4,1}\text{Sb}_3$, при этом также получили более высокие значения коэффициента Зеебека для образцов $\text{Zn}_{4,1-x}\text{In}_x\text{Sb}_3$ ($0,15 \leq x \leq 0,35$). Введение индия в фазу $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ 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 $\text{Zn}_{4,1-x}\text{In}_x\text{Sb}_3$ в сравнении с $\text{Zn}_{4,1}\text{Sb}_3$, кроме образца $\text{Zn}_{3,75}\text{In}_{0,35}\text{Sb}_3$, 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 $\text{Zn}_{4,1-x}\text{In}_x\text{Sb}_3$ ($0,05 \leq x \leq 0,30$) удалось повысить термоэлектрическую добротность во всем диапазоне температур. В образцах $\text{Zn}_{4,1-x}\text{In}_x\text{Sb}_3$ 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 $Zn_{3.85}In_{0.25}Sb_3$.

5.2 Исследование стабильности фазового состава и термоэлектрических свойств образцов антимонида цинка, легированных индием

Была проведена оценка термостабильности свойств и фазового состава образцов $Zn_{4,1-x}In_xSb_3$. 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 $x \leq 0,3$ 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.

В таблице 8 приведен фазовый состав параметры решетки образцов $Zn_{4,1-x}In_xSb_3$ после 10 циклов нагрев – охлаждение.

Таблица 8 – Фазовый состав и параметры решетки образцов $Zn_{4,1-x}In_xSb_3$ после 10 циклов нагрева-охлаждения.

Образец	Фазовый состав	Вес. доля %	Параметр решетки, Å
$Zn_{4.05}In_{0.05}Sb_3$	β - Zn_4Sb_3	100.0 ± 0.5	$a = 12.243(1); c = 12.443(1)$
$Zn_{4.0}In_{0.1}Sb_3$	β - Zn_4Sb_3	100.0 ± 0.5	$a = 12.253(1); c = 12.444(1)$
$Zn_{3.95}In_{0.15}Sb_3$	β - Zn_4Sb_3	100.0 ± 0.5	$a = 12.268(1); c = 12.456(1)$
$Zn_{3.9}In_{0.2}Sb_3$	β - Zn_4Sb_3	100.0 ± 0.5	$a = 12.273(1); c = 12.455(1)$
$Zn_{3.85}In_{0.25}Sb_3$	β - Zn_4Sb_3	100.0 ± 0.5	$a = 12.278(1); c = 12.456(1)$
$Zn_{3.8}In_{0.3}Sb_3$	β - Zn_4Sb_3	100.0 ± 0.5	$a = 12.279(1); c = 12.456(1)$
$Zn_{3.75}In_{0.35}Sb_3$	β - Zn_4Sb_3	77.2 ± 0.5	$a = 12.276(1); c = 12.445(1)$
	$ZnSb$	22.8 ± 0.5	$a=6.207(1); b=7.745(2); c=8.097(2)$

Для составов $0,15 \leq x \leq 0,30$ изменений параметров решетки после десяти циклов нагрева и охлаждения не наблюдали. При $x \leq 0,1$ и при $x = 0,35$ параметры решетки a и c для фазы $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ после термоциклирования уменьшаются.

По данным о фазовом составе и параметрах кристаллической структуры диапазон концентраций In в фазе $\text{Zn}_{4,1-x}\text{In}_x\text{Sb}_3$, сохраняющий фазовую стабильность материала, составляет от $x = 0,15$ до $x = 0,30$.

На рисунке 46 представлены температурные зависимости термоэлектрических свойств образцов $\text{Zn}_{4,1-x}\text{In}_x\text{Sb}_3$, прошедших термоциклические испытания.

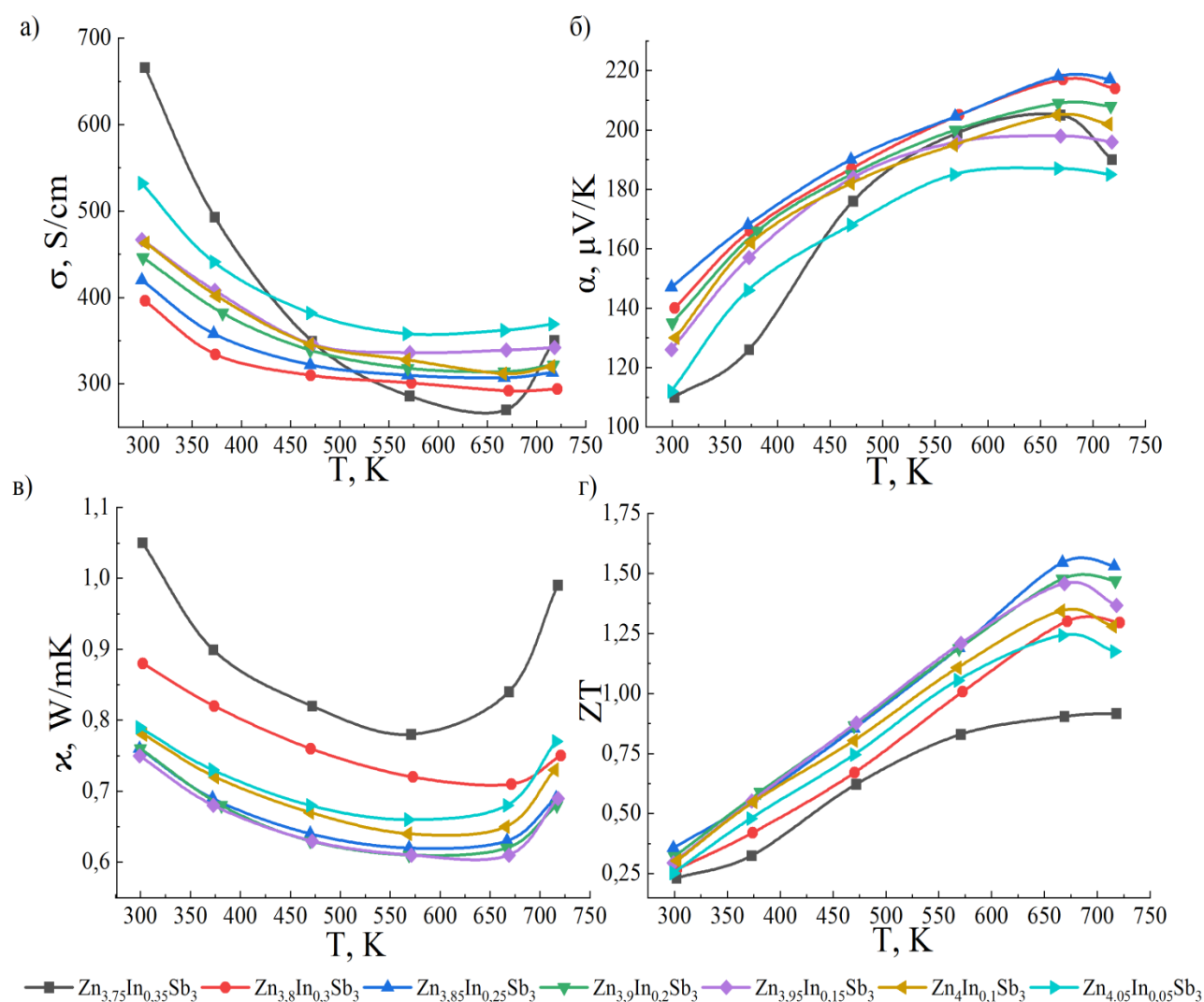


Рисунок 46 – Температурные зависимости (а) электропроводности, (б) коэффициента Зеебека, (в) теплопроводности и (г) термоэлектрической эффективности образцов $\text{Zn}_{4,1-x}\text{In}_x\text{Sb}_3$ после термоциклирования.

В образцах после термоциклических испытаний характер поведения электропроводности и коэффициента Зеебека сохранился для всех однофазных образцов. В образце $\text{Zn}_{3.75}\text{In}_{0.35}\text{Sb}_3$ 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 $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ 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 $\text{Zn}_{3.75}\text{In}_{0.35}\text{Sb}_3$. В образцах $\text{Zn}_{4.05}\text{In}_{0.05}\text{Sb}_3$ и $\text{Zn}_4\text{In}_{0.1}\text{Sb}_3$ 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 $\text{Zn}_{4.05}\text{In}_{0.05}\text{Sb}_3$, $\text{Zn}_4\text{In}_{0.1}\text{Sb}_3$ и $\text{Zn}_{3.75}\text{In}_{0.35}\text{Sb}_3$ снизилась во всем температурном диапазоне на 10–20%.

Изменения термоэлектрической добротности для образцов $\text{Zn}_{4,1-x}\text{In}_x\text{Sb}_3$ ($0,15 \leq x \leq 0,3$) были минимальными, что позволяет сделать вывод о термостабильности данных образцов [95, 109]. Наибольшие значения термоэлектрической добротности показал образец $\text{Zn}_{3.85}\text{In}_{0.25}\text{Sb}_3$, для которого $ZT \approx 1.55$ при температуре 673 К.

5.3 Выводы по главе 5

Показано, что при синтезе методом прямого сплавления компонентов индий растворяется в $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$, судя по увеличению параметра решетки β -фазы.

В образцах после синтеза, линейная зависимость параметра решетки $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ от содержания индия, меняет наклон при увеличении содержания In. Это

дает основание предположить, что при увеличении содержания индия меняется его механизм растворения в фазе $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$.

Показано, что до концентрации $x = 0,2$ индий растворяется по механизму замещения, а при $x > 0,2$ преимущественно по механизму внедрения.

Спекание образцов методом ИПС приводит к растворению Zn и In в фазе $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$.

Проведена оценка предела растворения In в $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$. Показано, что при синтезе образцов методом прямого сплавления компонентов с последующим ИПС предел растворимости In в фазе $\text{Zn}_{4,1-x}\text{In}_x\text{Sb}_3$ может достигать $x = 0,3$.

Для состава $\text{Zn}_{3,75}\text{In}_{0,35}\text{Sb}_3$ спекание образцов методом ИПС приводит к разложению фазового состава и появлению в объеме образца фазы ZnSb.

Показано, что легирование In фазы $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ приводит к увеличению фактора мощности за счет оптимизации концентрации основных носителей заряда.

Найден оптимальный состав $\text{Zn}_{3,85}\text{In}_{0,25}\text{Sb}_3$, обладающий термоэлектрической эффективностью $ZT = 1,55$ при 673K.

Показано, что в диапазоне концентраций In при $0,15 \leq x \leq 0,3$ материал $\text{Zn}_{4,1-x}\text{In}_x\text{Sb}_3$ обладает устойчивым фазовым составом и стабильными термоэлектрическими свойствами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На основе разработанной технологии получен высокоэффективный среднетемпературный термоэлектрический материал $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ с добротностью $ZT = 1,55$ при температурах 673–723 К.

2. Для воспроизводимого получения $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ доказана необходимость проведения синтеза с избытком Zn относительно стехиометрического состава, растворяющегося по механизму внедрения.

3. Показано, что однофазный материал $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ 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 $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$. Для получения термостабильного материала необходимо дополнительное легирование In.

5. Установлен предел растворимости In и Zn в фазе $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$.

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 $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$. Определен оптимальный состав $\text{Zn}_{3,85}\text{In}_{0,25}\text{Sb}_3$, обладающий термоэлектрической эффективностью $ZT = 1.55$ и стабильный при температурах эксплуатации.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Renewables 2021 Global Status Report // Paris: REN21 Secretariat. – 2021. – 371 p.
2. Seebeck T.J. Magnetische polarisation der metalle und erze durck temperaturdifferenz / T.J. Seebeck. – Berlin: Abh. K. Akad. Wiss., 1823. – 122 p.
3. Peltier J.C. Nouvelles expériences sur la caloricité des courants électrique // Ann. Chim. Phys. – 1834. – Vol. 56. – P. 371–386.
4. Goldsmid H.J. Conversion Efficiency and Figure-of-Merit / CRC Handbook of Thermoelectrics. // ed. Rowe D.M. – Boca Raton: CRC Press, 1995. – P. 19–26.
5. Sales B.S. Smaller Is Cooler / Sales B.S. // Science – 2002. – V. 295. – P. 1248-1249.
6. Steigmeier E.F. Scattering of Phonons by Electrons in Germanium-Silicon Alloys / Steigmeier E.F. and Abeles B. // Phys. Rev. – 1964. V. 136. – P. 1149.
7. Иорданишвили Е.К. Введение в термоэлектричество. Термоэлектрические эффекты // Термоэлектрическое охлаждение: Текст лекций.- СПб., 2002.- С. 9-39.
8. Slack G.A. New Materials and Performance Limits for Thermoelectric Cooling / CRC Handbook of Thermoelectrics. // ed. Rowe D.M. – Boca Raton: CRC Press, 1995. – P. 407–440.
9. Chung D.-Y. A New Thermoelectric Material: CsBi₄Te₆ / Chung D.-Y., Hogan T.P., Rocci-Lane M., Brazis P., Ireland J.R., Kannewurf C.R., Bastea M., Uher C. and Kanatzidis M.G. // J. Am. Chem. Soc. – 2004. – V. 126. – Issue 20. – P. 6414–6428.
10. Kim G.H. Engineered Doping of Organic Semiconductors for Enhanced Thermoelectric Efficiency / Kim G.H., Shao L., Zhang K. and Pipe K.P. // Nat. Mater. – 2013. – V. 12. – Issue 8. – P. 719–723.
11. Kim S.I. Dense dislocation arrays embedded in grain boundaries for high-performance bulk thermoelectrics / Kim S.I., Lee K.H., Mun H.A., Kim H.S., Hwang S.W., Roh J.W., Yang D.J., Shin W.H., Li X.S., Lee Y.H., Snyder G.J. and Kim S.W. // Science – 2015. – V. 348. – Issue 6230. – P. 109–114.

12. Poudeu P.F.P. High Thermoelectric Figure of Merit and Nanostructuring in Bulk p-type $\text{Na}_{1-x}\text{Pb}_m\text{Sb}_y\text{Te}_{m+2}$ / Poudeu P.F.P., D'Angelo J., Downey A.D., Short J.L., Hogan T.P. and Kanatzidis M.G. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2006. – V. 45. – Issue 23. – P. 3835–3839.
13. Biswas K. High-performance Bulk Thermoelectrics With All-Scale Hierarchical Architectures / Biswas K., He J., Blum I.D., Wu C.-I., Hogan T.P., Seidman D.N., D'Avanzo V.P. and Kanatzidis M.G. // *Nature* – 2012. – V. 489. – P. 414–418.
14. Levin E.M. Enhancement of Thermopower of TAGS-85 High-Performance Thermoelectric Material by Doping with the Rare Earth Dy / Levin E.M., Bud'ko S.L. and Schmidt-Rohr K. // *Adv. Funct. Mater.* – 2012. – V. 22. – Issue 13. – P. 2766–2774.
15. Caillat T. Preparation and thermoelectric properties of semiconducting Zn_4Sb_3 / Caillat T., Fleurial J.-P. and Borshchevsky A. // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1997. – V. 58. – Issue 7. – P. 1119–1125.
16. Sui J. Texturation boosts the thermoelectric performance of BiCuSeO oxyselenides / Sui J., Li J., He J., Pei Y.-L., Berardan D., Wu H., Dragoe N., Cai W. and Zhao L.-D. // *Energy Environ. Sci.* – 2013. – V. 6. – Issue 10. – P. 2916–2920.
17. Liu H. Copper Ion Liquid-Like Thermoelectrics / Liu H., Shi X., Xu F., Zhang L., Zhang W., Chen L., Li Q., Uher C., Day T. and Snyder G.J. // *Nat. Mater.* – 2012. – V. 11. – P. 422–425.
18. Toberer E.S. Traversing the Metal-Insulator Transition in a Zintl Phase: Rational Enhancement of Thermoelectric Efficiency in $\text{Yb}_{14}\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Sb}_{11}$ / Toberer E.S., Cox C.A., Brown S.R., Ikeda T., May A.F., Kauzlarich S.M. and Snyder G.J. // *Adv. Funct. Mater.* – 2008. – V. 18. – Issue 18. – P. 2795–2800.
19. Yan X. Stronger phonon scattering by larger differences in atomic mass and size in p-type half-Heuslers $\text{Hf}_{1-x}\text{Ti}_x\text{CoSb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}$ / Yan X., Liu W., Wang H., Chen S., Shiomi J., Esfarjani K., Wang H., Wang D., Chen G. and Ren Z. // *Energy Environ. Sci.* – 2012. – V. 5. – Issue 6. – P. 7543–7548.
20. Joshi G. Enhanced Thermoelectric Figure-of-Merit in Nanostructured p-type Silicon Germanium Bulk Alloys / Joshi G., Lee H., Lan Y., Wang X., Zhu G., Wang D.,

Gould R.W., Cuff D.C., Tang M.Y., Dresselhaus M.S., Chen G. and Ren Z. // Nano Lett. – 2008. – V. 8. – Issue 12. – P. 4670–4674.

21. Wang S. Metal nanoparticle decorated n-type Bi_2Te_3 -based materials with enhanced thermoelectric performances / Wang S., Li H., Lu R., Zheng G. and Tang X. // Nanotechnology – 2013. – V. 24. – Issue 28. – P. 285702.

22. Hsu K.F. Cubic AgPbmSbTe_{2+m} : Bulk Thermoelectric Materials with High Figure of Merit / Hsu K.F., Loo S., Guo F., Chen W., Dyck J.S., Uher C., Hogan T., Polychroniadis E.K. and Kanatzidis M.G. // Science – 2004. – V. 303. – Issue 5659. – P. 818–821.

23. Liu W. Convergence of Conduction Bands as a Means of Enhancing Thermoelectric Performance of n-Type $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ Solid Solutions / Liu W., Tan X., Yin K., Liu H., Tang X., Shi J., Zhang Q. and Uher C. // Phys. Rev. Lett. – 2012. – V. 108. – Issue 16. – P. 166601.

24. Rhyee J.-S. Peierls Distortion as a Route to High Thermoelectric Performance in $\text{In}_{(4)}\text{Se}_{(3-\delta)}$ Crystals / Rhyee J.-S., Lee K.H., Lee S.M., Cho E., Kim S.I., Lee E., Kwon Y.S., Shim J.H. and Kotliar G. // Nature – 2009. – V. 459. – P. 965–968.

25. Pei Y. High Thermoelectric Performance in PbTe Due to Large Nanoscale Ag_2Te Precipitates and La Doping / Pei Y., Lensch-Falk J., Toberer E.S., Medlin D.L. and Snyder G.J. // Adv. Funct. Mater. – 2011. – V. 21. – Issue 2. – P. 241–249.

26. Shi X. Multiple-Filled Skutterudites: High Thermoelectric Figure of Merit through Separately Optimizing Electrical and Thermal Transports / Shi X., Yang J., Salvador J.R., Chi M., Cho J.Y., Wang H., Bai S., Yang J., Zhang W. and Chen L. // J. Am. Chem. Soc. – 2011. – V. 133. – Issue 20. – P. 7837–7846.

27. Saramat A. Large thermoelectric figure of merit at high temperature in Czochralski-grown clathrate $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ / Saramat A., Svensson G., Palmqvist A.E.C., Stiewe C., Mueller E., Platzek D., Williams S.G.K., Rowe D.M., Bryan J.D. and Stucky G.D.J. // Appl. Phys. – 2006. – V. 99. – P. 023708.

28. Wang X.W. Enhanced thermoelectric figure of merit in nanostructured n-type silicon germanium bulk alloy / Wang X.W., Lee H., Lan Y.C., Zhu G.H., Joshi G.,

Wang D.Z., Yang J., Muto A.J., Tang M.Y., Klatsky J., Song S., Dresselhaus M.S., Chen G. and Ren Z.F. // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – V. 93. – P. 193121.

29. May A.F. Thermoelectric performance of lanthanum telluride produced via mechanical alloying / May A.F., Fleurial J.-P. and Snyder G.J. // *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* – 2008. – V. 78. – Issue 12. – P. 125205.

30. Иоффе А.Ф. Полупроводниковые термоэлементы / А.Ф. Иоффе – М.–Л.: Изд. АН СССР, 1960.

31. Даниэль-Бек В.С. Термоэлектродгенераторы / Даниэль-Бек В.С., Рогинская Н.С. – М.: Гос. Изд-во лит. по попр. связи и радио, 1961.

32. Mozaharivskyj Y. A promising thermoelectric material: Zn_4Sb_3 or $\text{Zn}_{6-\delta}\text{Sb}_5$. Its composition, structure, stability and polymorphs. Structure and stability of $\text{Zn}_{1-\delta}\text{Sb}$ / Mozaharivskyj Y., Pecharsky A.O., Bud'ko S. and Miller G.J. // *Chem. Mater.* – 2004. – V. 16. – Issue 8. – P. 1580–1589.

33. Iverson B.B. Fulfilling thermoelectric promises: $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ from materials research to power generation / Iverson B.B. // *J. Mater. Chem.* – 2010. – V. 20. – P. 10778–10787.

34. Thang D. Crystal structure, chemical bond and enhanced performance of $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ compounds with interstitial indium dopant / Thang D., Zhao W., Yu J., Wei P., Zhou H., Zhu W., Zhang Q. // *J. Alloys and Compd.* – 2014. – V. 601. – P. 50–56.

35. Lin J. Metallic Zinc decorated $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ with enhanced thermoelectric performance / Lin J., Mab L., Zheng Z., Zhou C., Zhang M., Xie A., Qiao G. // *Materials Letters.* – 2017. – V. 203. – P. 5–8.

36. Caillat T., Borahchevsky A., Fleurial J.P. Патент US , 2005, 6 942 728 B2.

37. Goncalves A.P. New promising bulk thermoelectrics: intermetallics, pnictides and chalcogenides / Goncalves A.P. and Godart C. // *Eur. Phys. Journal. B* – 2014. – V. 87. – Issue 2. – P. 1–29.

38. Cargnoni F. Interstitial Zn atoms do the trick in thermoelectric zinc antimonide, Zn_4Sb_3 : a combined maximum entropy method X-ray electron density and Ab initio electronic structure study / Cargnoni F., Nishibori E., Rabiller P. et al. // *Chemistry—A European Journal* – 2004. – V. 10. – Issue 16. – P. 3861–3870.

39. Snyder G.J. Disordered zinc in Zn_4Sb_3 with phonon-glass and electron-crystal thermoelectric properties / Snyder G.J., Christensen M., Nishibori E., Caillat T. and Iversen B.B. // *Nature Materials* – 2004. – V. 3. – Issue 7. – P. 458–463.
40. Mayer H.W. Über einige phasen der Mischungen ZnSb_N und CdSb_N / Mayer H.W., Mikhail I. and Schubert K. // *Journal of The Less-Common Metals* – 1978. – V. 59. – Issue 1. – P. 43–52.
41. Yang X. Atomistic mechanisms governing structural stability change of zinc antimony thermoelectricset / Yang X., Lin Y., Qiao G. and Wang Z. // *Appl. Phys. Lett.* – 2015. – V. 106. – Issue 1. – P. 013904.
42. Ahn J.H. Thermoelectric properties of Zn_4Sb_3 prepared by hot pressing / Ahn J.H., Oh M.W., Kim B.S., Park S.D., Min B.K., Lee H.W. // *J. Materials Research Bulletin* – 2011. – V. 46. – Issue 9. – P. 1490–1495.
43. Bokii G.B. X-ray structure investigation of the β -phase in the zinc—antimony system / Bokii G.B. and Klevtsova R.F. // *Journal of Structural Chemistry* – 1965. – V. 6. – Issue 6. – P. 830–834.
44. Izard V. Discussion on the stability of the antimony-zinc binary phases / Izard V., Record M.C., Tedenac J.C. and Fries S.G. // *Calphad* – 2001. – V. 25. – Issue 4. – P. 567–581.
45. Qiu A.N. Crystal structure, electronicstructure, and thermoelectric properties of $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ from first principles / Qiu A.N., Zhang L.T. and Wu J.S. // *Physical Review B* – 2010. – V. 81. – Issue 3. – P. 035203.
46. Kim S.-G. First-principles study of Zn-Sb thermoelectrics / Kim S.-G., Mazin I.I. and Singh D.J. // *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics* – 1998. – V. 57. – Issue 11. – P. 6199.
47. Pomrehn G.S. Entropic stabilization and retrograde solubility in Zn_4Sb_3 / Pomrehn G.S., Toberer E.S., Snyder G.J. and Van DeWalle A. // *Physical Review B* – 2011. – V. 83. – Issue 9. – P. 094106.
48. Pomrehn G.S. Predicted electronic and thermodynamic properties of a newly discovered Zn_8Sb_7 phase / Pomrehn G.S., Toberer E.S., Snyder G.J. and Van DeWalle

A. // Journal of the American Chemical Society – 2011. – V. 133. – Issue 29. – P. 11255–11261.

49. 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.

50. Pedersen B.L. High Temperature stability of thermoelectric Zn_4Sb_3 / Pedersen B.L., Birkedal H., Frederiksen P.T., Iversen B.B. // International Conference on Thermoelectrics – 2006. – P. 520–523.

51. Pedersen B.L. Thermally stable thermoelectric Zn_4Sb_3 by zone-melting synthesis / Pedersen B.L., Iversen B.B. // Appl. Phys. Lett. – 2008. – V. 92. – P. 161907.

52. Yin H. Thermal stability of high performance thermoelectric β - Zn_4Sb_3 in argon / Yin H., Pedersen B.L., Iversen B.B. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2011. – V. 2011. – Issue 17. – P. 2733–2737.

53. Yin H. Thermal stability of thermoelectric Zn_4Sb_3 / Yin H., Christensen M., Pedersen B.L., Nishibori E., Aoyagi S. and Iversen B.B. // J. Electron. Mater. – 2010. – V. 39. – Issue 9. – P. 1957–1959.

54. Mozharivskyj Y. $\text{Zn}_{13}\text{Sb}_{10}$: a structural and landau theoretical analysis of its phase transitions / Mozharivskyj Y., Janssen Y., Harringa J.L., Kracher A., Tsokol A.O. and Miller G.J. // Chemistry of Materials – 2006. – V. 18. – Issue 3. – P. 822–831.

55. Zhang L.T. Effects of ZnSb and Zn inclusions on the thermoelectric properties of β - Zn_4Sb_3 / Zhang L.T., Tsutsui M., Ito K. and Yamaguchi M. // Journal of Alloys and Compounds – 2003. – V. 358. – Issue 1-2. – P. 252–256.

56. Schlecht S. Nanoscale zinc antimonides: synthesis and phase stability / Schlecht S., Erk C. and Yosef M. // Inorganic Chemistry – 2006. – V. 45. – Issue 4. – P. 1693–1697.

57. Sun Y. Low-cost high-performance zinc antimonide thin films for thermoelectric applications / Sun Y., Christensen M., Johnsen S. et al. // Advanced Materials – 2012. – V. 24. – Issue 13. – P. 1693–1696.

58. Pedersen B.L. Influence of sample compaction on the thermoelectric performance of Zn_4Sb_3 / Pedersen B.L., Birkedal H., Iversen B.B. // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – V. 89. – P. 242108.
59. Pedersen B.L. Cd Substitution in $\text{M}_x\text{Zn}_{4-x}\text{Sb}_3$: Effect on Thermal Stability, Crystal Structure, Phase Transitions, and Thermoelectric Performance / Pedersen B.L., Yin H., Birkedal H., Nygren M., Iversen B.B. // *Chem. Mater.* – 2010. – V. 22. – Issue 7. – P. 2375–2383.
60. Pedersen B.L. The effect of Mg doping on the thermoelectric performance of Zn_4Sb_3 / Pedersen B.L., Birkedal H., Nygren M., Frederiksen P.T. Iversen B.B. // *Appl. Phys. Lett.* – 2009. – V. 105. – P. 013517.
61. Shai X. Preparation, thermal stability, and electrical transport properties of In/Sn codoped $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ single crystal / Shai X., Deng S., Shen L., Meng D., Li D., Zhang Y. and Jiang X. // *Phys. Status Solidi B* – 2015. – V. 252. – Issue 4. – P. 795–799.
62. Dasgupta T. Electro-migration of Zinc during current-assisted pressure sintering of $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ – effect of process parameters and its influence on the thermoelectric properties / Dasgupta T., Stiewe C., Boettcher L., Yin H., Iversen B.B. and Mueller E. // *Proc. Mater. Res. Soc.* – 2011. – V. 1325. – P. 137.
63. Ueno K. Optimization of hot-press conditions of Zn_4Sb_3 for high thermoelectric performance: I. Physical properties and thermoelectric performance / Ueno K., Yamamoto A., Noguchi T., Inoue T., Sodeoka S., Takazawa H., Lee C.H., and Obara H. // *J. Alloys Compd.* – 2004. – V. 384. – Issue 1-2. – P. 254.
64. Li W. Thermoelectric properties of hot-pressed $\text{Zn}_4\text{Sb}_{3-x}\text{Te}_x$ / Li W., Zhou L., Li Y., Jiang J. and Xu G. // *J. Alloys Compd.* – 2009. – V. 486. – Issue 1-2. – P. 335.
65. Zhou L. Effect of Bi doping on the thermoelectric properties of Zn_4Sb_3 / Zhou L., Li W, Jiang J., Zhang T., Li Y., Xu G. and Cui P. // *J. Alloys Compd.* – 2010. – V. 503. – Issue 2. – P. 464.
66. Toberer E.S. Composition and the thermoelectric performance of $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ / Toberer E.S., Raewel P., Gariel S., Tafto J. and Snyder G.J. // *J. Mater. Chem.* – 2010. – V. 20. – Issue 4. – P. 9877.

67. Okamura C. Preparation of Single-Phase ZnSb Thermoelectric Materials Using a Mechanical Grinding Process / Okamura C., Ueda T., Hasezaki K. // *Materials Transactions* – 2010. – V. 51. – Issue 5. -P. 860-862.
68. Valset K. Thermoelectric properties of Cu doped ZnSb containing Zn_3P_2 particles / Valset K., Böttger P.H.M., Taftø J. and Finstad T.G. // *Journal of Applied Physics* – 2012. – V. 111. – P. 023703.
69. Song X. Nanostructuring of Undoped ZnSb by Cryo-Milling / Song X., Valset K., Graff J.S., Thøgersen A., Gunnaes A.E., Luxsacumar S., Løvvik O.M., Snyder G.J., Finstad T.G. // *J. of Electronic Materials* – 2015. – V. 44. – P. 2578–2584.
70. Song M.-S. Thermoelectric and Mechanical Properties of Zn_4Sb_3 Polycrystals Sintered by Spark Plasma Sintering / Song M.-S., Choi S.-M., Seo W.-S. // *Journal of the Korean Physical Society* – 2012. – V. 60. – Issue 10. – P. 1735–1740.
71. Wrona A. Properties of thermoelectric Zn–Sb type material directly synthesized by spark plasma sintering / Wrona A., Bilewska K., Mazur J., Lis M., Staszewski M. // *Journal of Alloys and Compounds* – 2014. – V. 616. – P. 350–355.
72. Okamura C. Single-Phase $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ Prepared by a Mechanical Grinding Method / Okamura C., Ueda T., Hasezaki K. // *Journal of Electronic Materials* – 2010. – V. 39. – Issue 9. – P. 2172 –2175.
73. Souma T. Low-temperature thermoelectric properties of α - and $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ bulk crystals prepared by a gradient freeze method and a spark plasma sintering method / Souma T., Nakamoto G. and Kurisu M. // *Journal of Alloys and Compounds* – 2002. – V. 340. – P. 275–280.
74. Qi D. Improved Thermoelectric Performance and Mechanical Properties of Nanostructured Melt-Spun $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ / Qi D., Tang X., Li H., Yan Y. // *Journal of Electronic Materials* – 2010. – V. 39. – Issue 8. – P.1159-1165.
75. Lin J. Unexpected high-temperature stability of $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ opens the door to enhanced thermoelectric performance / Lin J., Li X., Qiao G., Wang Z., Carrete J., Ren Y., Ma L., Fei Y., Yang B., Lei L. and Li J. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2014. – V. 136. – P. 1497–1504.

76. Zhong-chum C. Preparation of high performance Zn_4Sb_3 bulk thermoelectric materials / Zhong-chum C., Tsujimura J., Kuramoto R. // Journal of Materials and Metallurgy – 2011. – V. 10. – Issue 1. – P. 51-57.

77. Wang S. Enhancement of the thermoelectric performance of $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ by in situ nanostructures and minute Cd-doping / Wang S., Li H., Qi D., Xie W., Tang X. // Acta Mater. – 2011. – V. 59. – Issue 12. – P. 4805-4817.

78. Akao T. Fabrication of Zn_4Sb_3 Bulk Thermoelectric Materials Reinforced with SiC Whiskers / Akao T., Fujiwara Y., Tarui Y., Onda T. and Chen Z.-C. // J. Electron. Mater. – 2014. – V. 43. – P. 2047-2052.

79. Cadavid D. Thermoelectric figure of merit of Zn_4Sb_3 samples grown by mechanical alloying and subsequent sintering / Cadavid D. and Rodriguez I.E. // International Conference on Advanced Materials – 2009.

80. Pan L. Enhanced thermoelectric properties of iron doped compound $(\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x)_4\text{Sb}_3$ / Pan L., Qin X.Y., Xin H.X., Li D., Sun J.H., Zhang J., Song C.J., Sun R.R. // Intermetallics – 2010. – V. 18. – P. 1106–1110.

81. Chalfin E. Cation tracer diffusion in the thermoelectric materials $\text{Cu}_3\text{Mo}_6\text{Se}_8$ and “ $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ ” / Chalfin E., Lu H.X. and Dieckmann R. // Solid. State. Ionics. – 2007. – V. 178. – Issue 5-6. – P. 447–456.

82. Balaz P. Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering. / Balaz P. – Hardcover, 2008. – 414 p.

83. Shen Z. Spark Plasma Sintering of Alumina/ Shen Z., Johnsson M., Zhao Z., Nygren M. // J. Am. Ceram. Soc. – 2002. – V.85. – P.1921–7.

84. Панченко В.П. Структура и термоэлектрические свойства твердых растворов на основе антимонида цинка // Научно-квалификационная работа. НИТУ МИСиС. Москва. – 2020. – 103 с.

85. Parker W.J., Jenkins R.J., Butler C.P., Abbott G.L. Flash Method of Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity, and Thermal Conductivity // J. Appl. Phys. – 1961. – Vol. 32. – № 9. – P. 1679–1684.

86. Rudkin R.L., Jenkins R.J., Parker W.J. Thermal Diffusivity Measurements on Metals at High Temperatures // Rev. Sci. Instrum. – 1962. – Vol. 33. – № 1. – P. 21–24.

87. Cape J.A., Lehman G.W. Temperature and finite pulse-time effects in the flash method for measuring thermal diffusivity // J. Appl. Phys. – 1963. – Vol. 34. – № 7. – P.1909–1913.

88. Larson K.B., Koyama K. Correction for Finite-Pulse-Time Effects in Very Thin Samples using the Flash Method of Measuring Thermal Diffusivity // J. Appl. Phys. – 1967. – Vol. 38. – № 2. – P.465–474.

89. Kim H.S. Characterization of Lorenz number with Seebeck coefficient measurement / Kim H.S., Gibbs Zachary M., Tang Y., Wang H., Snyder G.J. // APL Mater. – 2015. – V. 3. – P. 041506.

90. Itoh T. Thermoelectric Properties of beta-Zn₄Sb₃ Synthesized by MA-SPS Method / Itoh T., Shom J. and Kitagawa K. // Collection of Technical Papers - 2nd International Energy Conversion Engineering Conference – 2004. – V. 1. – P. 444-449.

91. Yang J. Effect of Zn migration on the thermoelectric properties of Zn₄Sb₃ material / Yang J., Zhang X., Ge B., Yan J., Liu G., Shi Z. and Qiao G. // Ceram. Int. – 2017. – V. 43. – Issue 17. – P. 15275-15280.

92. Zhu G. The effect of secondary phase on thermoelectric properties of Zn₄Sb₃ compound / Zhu G., Liu W., Lan Y., Joshi G., Wang H., Chen G. and Ren Z. // Nano Energy – 2013. – V. 2. – Issue 6. – P. 1172-1178.

93. Itoh T. Thermoelectric Properties of β-Zn₄Sb₃ Synthesized by Mechanical Alloying and Pulse Discharge Sintering / Itoh T., Shan J. and Kitagawa K. // J. Prop. Power – 2008. – V. 24. – Issue 2. – P. 353–358.

94. Ur S.-C. Thermoelectric properties of Zn₄Sb₃ processed by sintering of cold pressed compacts and hot pressing / Ur S.-C., Kim I.-H. and Nash P. // J. Mater. Sci. – 2006. – V. 42. – P. 2143–2149.

95. Панченко В.П. Получение и свойства термоэлектрического материала на основе Zn₄Sb₃ / Панченко В.П., Табачкова Н.Ю., Иванов А.А., Сенатулин Б.Р., Андреев Е.А. // ФТП – 2017. – Т. 51. – № 6. – С. 748–751.

96. Ivanov A.A. Effect of Synthesis Conditions on the Structure and Thermoelectric Properties of β-Zn₄Sb₃-Based Materials / Ivanov A.A., Bogomolov D.I.,

Bublik V.T., Voronov M.V., Lavrentev M.G., Panchenko V.P., Parkhomenko Yu.N., Tabachkova N.Yu. // Journal of Electronic Materials – 2020. – V. 49. – P. 2704–2709.

97. 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.

98. Воронов М.В. Особенности получения термоэлектрического материала Zn₄Sb₃ методом искрового плазменного спекания / Воронов М.В., Богомолов Д.И., Бублик В.Т., Лаврентьев М.Г., Иванов А.А., Панченко В.П., Пархоменко Ю.Н., Табачкова Н.Ю. // Термоэлектрики и их применения. Доклады XVII Межгосударственной конференции. Санкт-Петербург. – 2021 г. – С. 102.

99. Song L. Enhanced thermoelectric performance and high-temperature thermal stability of p-type Ag-doped β -Zn₄Sb₃ / Song L., Blichfeld A.B., Zhang J., Kasai H. and Iversen B.B. // J. Mater. Chem. A – 2018. – V.6. – P. 4079-4087.

100. Tsutsui M. Effects of in-doping on the thermoelectric properties of β -Zn₄Sb₃ / Tsutsui M., Zhang L.T., Ito K., Yamaguchi M. // Intermetallics – 2004. – V. 12. – Issue 7–9. – P. 809–813.

101. Liu F. The effect of In doping on thermoelectric properties and phase transition of Zn₄Sb₃ at low temperatures / Liu F., Qin X.Y. and Li D. // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2007. – V. 40. – Issue 16. – P. 4974.

102. Litvinchuk A.P. Optical and electronic properties of metal doped thermoelectric Zn₄Sb₃ / Litvinchuk A.P., Nylén J., Lorenz B., Guloy A.M. and Häussermann U. // J. Appl. Phys. – 2008. – Vol. 103. – P. 123524.

103. Pan L. Effects of Ag doping on thermoelectric properties of Zn₄Sb₃ at low temperatures / Pan L., Qin X.Y., Liu M., Liu F. // Journal of Alloys and Compounds – 2010. – V. 489. – P. 228–232.

104. Gau H.-J. Thermoelectric properties of Zn–Sb alloys doped with In / Gau H.-J., Yua J.-L., Wu C.-C., Kuo Y.-K., Ho C.-H. // Journal of Alloys and Compounds – 2009. – V. 480. – P. 73–75.

105. Carlini R. Thermoelectric properties of Zn_4Sb_3 intermetallic compound doped with Aluminum and Silver / Carlini R., Marré D., Pallecchi I., Ricciardi R., Zanicchi G. // *Intermetallics* – 2014. – V. 45. – P. 60–64.

106. Feng L. Structural phase transition behaviour of Zn_4Sb_3 and its substitutional compounds $(\text{Zn}_{0.98}\text{M}_{0.02})_4\text{Sb}_3$ ($M = \text{Al}, \text{Ga}$ and In) at low temperatures / Feng L., Xiang-Ying Q., Mian L. // *Chin. Phys. B* – 2009. – Vol. 18. – No. 10. – P.4386–4392.

107. Wang S. Optimizing thermoelectric performance of Cd-doped $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ through self-adjusting carrier concentration / Wang S., Fu F., She X., Zheng G., Li H., Tang X. // *Intermetallics* – 2011. – V. 19. – P. 1823–1830.

108. Liu F.S. Effect of Addition of Ag, In or Pb on the Structure and Thermoelectric Performance of $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ / Liu F.S., Pan L.C., Ao W.Q., He L.P., Li X.X., Li H.T., Li J.Q. // *Journal of Electronic Materials* – 2012. – V. 41. – Issue 8. – P. 2118–2125.

109. Панченко В.П. Формирование термостабильной структуры в среднетемпературных термоэлектрических материалах Zn_4Sb_3 / Панченко В.П., Воронов М.В., Лаврентьев М.Г., Табачкова Н.Ю., Ярков И.Ю. // *Перспективные материалы и технологии. Материалы международного симпозиума. Минск.* – 2021. – С. 476.