

УДК 537.32; 519.688

Рибчаков Д.Є.
Сербин М.В.



Рибчаков Д.Є.

Інститут термоелектрики НАН і МОН України,
вул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна,
e-mail: anatyach@gmail.com



Сербин М.В.

**КОМП'ЮТЕРНИЙ МЕТОД ОПИСУ
ТЕХНОЛОГІЙ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ
ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ
Bi₂-Te₃, ОТРИМАНИХ МЕТОДОМ ПРЕСУВАННЯ**

*У даній роботі наводяться результати дослідження літературних джерел в яких описуються технології та властивості термоелектричних матеріалів отриманих методом пресування. Наводяться результати одного з етапів створення програмного продукту для опису технологій отримання та властивостей термоелектричного матеріалу на основі сполук *Bi-Te*. Бібл. 13 рис. 2, табл. 1.*

Ключові слова: метод гарячого пресування, метод холодного пресування, динамічні елементи, телурид вісмуту.

Вступ

Термоелектричне матеріалознавство є важливим напрямком у розвитку термоелектрики. Тому що, досягнення в цій галузі в цілому визначають можливості та багатогранність практичних використань термоелектричного перетворення енергії [1]. Підвищення ефективності термоелектричних перетворювачів є досить важливою та поширеною проблемою. Характеристики термоелектричних матеріалів можна визначити за формулою:

$$Z = \frac{\alpha^2 \sigma}{\kappa}, \quad (1)$$

де α – коефіцієнт Зеебека, σ - електропровідність, κ – теплопровідність.

Одним з способів отримання термоелектричних матеріалів є метод пресування. Важливою перевагою пресованих термоелектричних матеріалів (ТЕМ) на основі *Bi₂Te₃* є висока механічна міцність у порівнянні з матеріалами, що кристалізуються з розплаву. Крім того, порошкова металургія сприяє підвищенню продуктивності та економії. Матеріали, отримані пресуванням порошку, мають, як правило, меншу величину ефективності Z через розорієнтування зерен в обсязі матеріалу [2].

Метою даної роботи є: дослідження термоелектричних характеристик твердих розчинів на основі телуриду вісмуту отриманих методом пресування. Застосування модифікованої комп'ютерної програми з дослідженням методу пресування та характеристик термоелектричних матеріалів на основі сполук *Bi-Te*.

Залежність термоелектричних характеристик матеріалів на основі Bi_2-Te_3 отриманих методом пресування

Пресовані матеріали на основі Bi_2Te_3 отримують з порошку попередньо синтезованого матеріалу, з суміші порошків вихідних компонентів, взятих у стехіометричному співвідношенні [3]. Використовують два методи пресування: холодне пресування, яке полягає в брикетуванні порошку в холодній пресформі з подальшим спіканням у вакуумі, в атмосфері водню, інертного газу, і гаряче пресування порошку в нагрітій пресформі з додатковим відпалом зразка. Матеріали, отримані методами пресування, мають підвищену міцність за рахунок меж зерен, що перешкоджають поширенню розколу по площинах спайності. Крім того, цей метод є відносно недорогим. Однією з важливих термоелементних характеристик пресованих матеріалів є їх здатність витримувати ударні навантаження та термічні напруги. У (табл. 1) вказані термоелектричні характеристики матеріалів на основі *Bi-Te* отримані методом пресування.

Таблиця 1

Технології отримання та властивості термоелектричних матеріалів отриманих методом пресування.

Робоча температура, К	$Z, 10^{-3}, K^{-1}$	α , мВ/К	σ , Ом $^{-1}$ см $^{-1}$	κ , Вт/м·К	Тип матеріалу:	Склад матеріалу:	Довжина злитку, мм	Діаметр злитку, мм	Тиск пресування, МПа	Температура пресування, К	Джерело:
613-723	1.7	160	-	1.4	N	$(Bi_2Te_3)_{0.95}$ $(Bi_2Se_3)_{0.05}$	-	10 × 1	60	-	[1]
450-530	1.4	290	454	1.3	P	$Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$	-	-	30	480	[2]
100-250	1.4	215	-	1.2	P	$BiSbTe$	-	1.25 - 25	-	-	[3]
380, 400, 420	2.69	223	-	0.95 1.09 1.17	P	$Bi_{0.5}Sb_{0.5}Te_{0.5}$	-	30	200	-	[4]

Продовження таблиці 1

700	3	-	-	-	<i>N</i>	$Bi_{0.5}Sb_{0.5}Te_{0.5}$	5×10	-	30	400 - 585	[5]
400-500	3	226	780	1.17	<i>P</i>	$Bi_2Te_3-Bi_2Se_3$	-	-	700	450	[6]
25-250	0.45	171	0,25	0.55	<i>P</i>	$25\%Bi_2Te_3+$ $75\%Sb_2Te_3$	-	-	70	-	[7]
623-773	1.92	235	533	1.53	<i>P</i>	$Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ (120:1)	$5 \times 5 \times 10$	-	500	500	[8]
533-693	0.71	180	-	0.61	<i>N</i>	$(Bi_{0.25}Sb_{0.75})_2Te_3$	20×13	-	-	-	[9]
200-700	2.52	180	900	1.4	<i>N</i>	$Bi_2Te_{2.88}Se_{0.1}$ $Bi_{0.52}Sb_{1.48}Te_3$	$30 \times 30 \times 20$	-	-	-	[10]
200-700	2.41	180	900	1.4	<i>P</i>	$Bi_{0.52}Sb_{1.48}Te_3$	$30 \times 30 \times 20$	-	-	-	[10]
200-600	1.65	175	890	16.5	<i>N</i>	$Bi_2Te_{2.3}Se_{0.7}$	-	-	-	-	[11]
200-600	2.45	182	1250	16.9	<i>P</i>	$Bi_{0.56}Te_{2.9}$ $Sb_{1.44}Se_{0.1M}$	-	-	-	-	[11]
300-550	3	-	-	-	<i>P</i>	$Bi_{0.4}Sb_{16}Te_3+Pb$	-	-	800	-	[12]
300-550	2	-	-	-	<i>P</i>	$Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$	-	-	800	-	[12]
100-400	3.12	171	-	-	<i>P</i>	$Sb_{1.51}Bi_{0.49}Te_3$	$4 \times 2 \times 2$	-	1200	-	[13]

Всі данні в таблиці були впроваджені в програмний продукт для опису технологій та властивостей термоелектричного матеріалу на основі *Bi-Te*. Подальше оновлення бази даних програмного продукту буде описано в подальших статтях.

Подальший розвитку програмного продукту для опису технологій та властивостей термоелектричного матеріалу на основі *Bi-Te*.

Наразі в програмний продукт була впроваджена функція додавання нових записів в якій містяться данні про технологію вирощування та характеристики термоелектричного матеріалу на основі сполук *Bi-Te*. Загальний алгоритм роботи даної функції наступний.

- Виклик користувачем функції додавання.
- Створення динамічної форми, та всіх її компонентів, згідно обраного методу отримання термоелектричних матеріалів.
- Після занесення користувачем всіх необхідних даних про режим отримання термоелектричного матеріалу, програма перевіряє правильність даних.
- Програма переходить в режим додавання даних.
- Створюється новий запис у базі даних.
- Перехід програми в робочий режим.
- Видалення динамічної форми та всіх її компонентів.

Загальний вигляд вікна додавання записів представлено на рис. 1.

Рис. 1. Загальний вигляд вікна додавання записів.

Також була реалізована функція редагування вже наявних записів. Загальний алгоритм роботи даної функції наступний.

- Виклик користувачем функції редагування.
- Створення динамічної форми, та всіх її компонентів, згідно обраного методу отримання термоелектричних матеріалів.
- Переніс інформації з обраного запису в вікно редагування.
- Після внесення користувачем всіх необхідних коректив в режим отримання термоелектричного матеріалу, програма перевіряє правильність даних.
- Здійснюється перехід програми в режим редагування даних.
- Редагування обраного запису у базі даних.

- Перехід програми в робочий режим.
- Видалення динамічної форми та всіх її компонентів.

Загальний вигляд вікна редагування записів представлено на рис. 2

Робоча температура:	700
Z:	3
Alpha:	
Sigma:	
Карра:	
Тип матеріалу:	N
Склад матеріалу:	Bi2Te3-Bi2Se3
Довжина злитку:	5*10
Діаметр злитку:	
Розмір порошків:	
Тиск пресування:	30
Температура пресування:	400-585
Температура відпалу:	
Час відпалу:	

Редагувати Вихід

Рис. 2. Загальний вигляд вікна редагування записів.

Слід зазначити, що в залежності від обраного методу отримання термоелектричного матеріалу створюється відповідне вікно додавання та редагування записів про режим отримання термоелектричного матеріалу. Подальший розвиток програмного продукту буде описано в майбутніх статтях.

Висновки

1. Проведено дослідження літературних джерел в яких описуються термоелектричні матеріали на основі *Bi-Te* отримані методом пресування.
2. Дані дослідження були додані до бази даних програмного продукту для опису технологій та властивостей отримання термоелектричного матеріалу на основі *Bi-Te*.
3. Ведені нові функції в програмний продукт для опису технологій та властивостей отримання термоелектричного матеріалу на основі *Bi-Te*.
4. Подальші версії програмного продукту будуть описані в наступних статтях.

Література

1. J.Y. Yang, X.A. Fan, R.G. Chen, W. Zhu, S.Q. Bao, X.K. Duan. Consolidation and thermoelectric properties of n-type bismuth telluride based materials by mechanical alloying and hot pressing. // Journal of Alloys and Compounds. – 2006. – P. 270–273.

2. Haoxiang Wei, Jiaqi Tang, Dongyan Xu. Effect of abnormal grain growth on thermoelectric properties of hot-pressed $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ alloys. // Journal of Alloys and Compounds. – 2020.
3. Bed Poudel, Qing Hao, Yi Ma, Yucheng Lan, Austin Minnich, Bo Yu, Xiao Yan, Dezhi Wang, Andrew Muto, DaryooshVashae, Xiaoyuan Chen, Junming Liu, Mildred S. Dresselhaus, Gang Chen, Zhifeng Ren. High-Thermoelectric Performance of Nanostructured Bismuth Antimony Telluride Bulk Alloys. // - 2008. – P. 634-638.
4. J. Seo, K. Park, D. Lee and C. Lee. Microstructure and thermoelectric properties of P-TYPE $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ compounds fabricated by hot pressing and hot extrusion. // ScriptaMaterialia. - Vol. 38. - No. 3. – 1998. - pp. 477–484.
5. Heon Phil Ha, Young Joo Oh, Dow Bin Hyun and Eui Pak Yoon. Thermoelectric Properties of n-type Bismuth Telluride Based Alloys Prepared by Hot Pressing and Zone Melting Method. // Int. J. Soc. Mater. Eng. Resour. - Vol.10. - No.2. - (Sept. 2002).
6. Taek-Soo Kim, Ik-Soo Kim, Taek-Kyung Kim, Soon-Jik Hong, Byong-Sun Chun. Thermoelectric properties of p-type 25% Bi_2Te_3 +75% Sb_2Te_3 alloys manufactured by rapid solidification and hot pressing. // Materials Science and Engineering. - B90. –2002. – P. 42–46.
7. Jianxu Shi, Hualing Chen, ShuhaiJia, Wanjun Wang. Rapid and Low-cost Fabrication of Thermoelectric Composite Using Low-Pressure Cold Pressing and Thermocuring Methods. // Materials Letters. – 2018. - P. 299-302.
8. G.Kavei, K. Ahmadi and A. Seyyedi. Hot pressing effect on $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$ mechanical and thermoelectric properties. // Bull. Mater. Sci. - Vol. 34. - No. 7. – 2011. - pp. 1591–1597.
9. Xi'an Fan, Zhenzhou Rong, Fan Yang, Xinzhi Cai, Xuewu Han, Guangqiang Li. Effect of process parameters of microwave activated hotpressing on the micro structure and thermoelectric properties of Bi_2Te_3 basedalloys. // Journal ofAlloysand Compounds. – 2015. – P. 282-287.
10. Штерн Ю. И. Исследование электрофизических свойств и определение механизмов тепло- и электропроводности в термоэлектрических материалах на основе Bi_2Te_3 . // Московский государственный институт электронной техники. – 2008.
11. А. В. Симкин, А. В. Бирюков, Н. И. Репников, В. В. Ховайло. Термоэлектрическая эффективность низкотемпературных генераторных материалов и возможности ее повышения. // Вестник Челябинского государственного университета. - 2015. - № 7. - Физика. - Вып. 20. - С. 21–29.
12. O. Ben-Yehuda, R. Shuker, Y. Gelbstein, Z. Dashevsky, and M. P. Dariel. Highly textured Bi_2Te_3 -based materials for thermoelectric energy conversion. // Journal of Applied Physics. – 2007.
13. J. Navratil, Z. Staryand T. Plechzek. Thermoelectric propertiesof P-type antimony Bismuth telluride alloys prepared by cold pressing. // Materials Research Bulletin. - Vol. 31. - No. 12. – 1996. - pp. 15S9-1566.

Автори виражають подяку академіку НАНУ Анатичуку Лук'яну Івановичу за запропоновану тему статті.

Надійшли до редакції: 15.09.2021

Рибчаков Д.Е., Сербин М.В.

Институт термоэлектричества НАН и МОН Украины,
ул. Науки, 1, Черновцы, 58029, Украина,
e-mail: anatysh@gmail.com

**КОМПЬЮТЕРНЫЙ МЕТОД ОПИСАНИЯ ТЕХНОЛОГИЙ
И СВОЙСТВ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ Bi_2-Te_3 , ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ПРЕССОВАНИЯ**

В данной работе приводятся результаты исследования литературных источников, в которых описываются технологии и свойства термоэлектрических материалов полученных методом прессования. Приводятся результаты одного из этапов создания программного продукта для описания технологий получения и свойств термоэлектрического материала на основе соединений Bi-Te. Библиография: 13. рис. 2. табл. 1.

Ключевые слова: метод горячего прессования, метод холодного прессования, динамические элементы, теллурид висмута.

Rybchakov D.E., Serbyn M.V.

Institute of Thermoelectricity of the NAS and MES of Ukraine,
1 Nauky str., Chernivtsi, 58029, Ukraine,
e-mail: anatysh@gmail.com

**COMPUTER METHOD OF DESCRIPTION OF THE
TECHNOLOGIES AND PROPERTIES OF Bi_2-Te_3 -BASED
THERMOELECTRIC MATERIALS OBTAINED
BY THE PRESSING METHOD**

This paper presents the results of the study of literary sources describing the technologies and properties of thermoelectric materials obtained by the pressing method. The results of one of the stages of creating a software product for the description of the production technologies and properties of thermoelectric material based on Bi-Te compounds are given. Bibl. 13, Fig. 2, Table 1.

Key words: hot pressing method, cold pressing method, dynamic elements, bismuth telluride

References

1. Yang J.Y, Fan X.A., Chen R.G., Zhu W., Bao S.Q., Duan X.K. (2006). Consolidation and thermoelectric properties of n-type bismuth telluride based materials by mechanical alloying and hot pressing. *Journal of Alloys and Compounds*, 270–273.

2. Wei Haoxiang, Tang Jiaqi, Xu Dongyan (2020). Effect of abnormal grain growth on thermoelectric properties of hot-pressed $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. Volume 817 (15). – 2020. – p. 153 – 284
3. Poudel Bed, Hao Qing, Ma Yi, Lan Yucheng, Minnich Austin, Yu Bo, Yan Xiao, Wang Dezhi, Muto Andrew, Vashaee Daryooshe, Chen Xiaoyuan, Liu Junming, Dresselhaus Mildred S., Chen Gang, Ren Zhifeng (2008). High-thermoelectric performance of nanostructured bismuth antimony telluride bulk alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, 634-638.
4. Seo J., Park K., Lee D. and Lee C. (1998). Microstructure and thermoelectric properties of *p*-type $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ compounds fabricated by hot pressing and hot extrusion. *Scripta Materialia*, 38 (3), 477 – 484.
5. Ha Heon Phil, Oh Young Joo, Hyun Dow Bin and Yoon Eui Pak (2002). Thermoelectric properties of *n*-type bismuth telluride based alloys prepared by hot pressing and zone melting method. *Int. J. Soc. Mater. Eng. Resour.*, 10(2), Sept (2002).
6. Kim Taek-Soo Kim, Kim Ik-Soo, Kim Taek-Kyung, Hong Soon-Jik, Chun Byong-Sun (2002). Thermoelectric properties of *p*-type $25\%\text{Bi}_2\text{Te}_3+75\%\text{Sb}_2\text{Te}_3$ alloys manufactured by rapid solidification and hot pressing. *Materials Science and Engineering*, B90, P. 42–46.
7. Shi Jianxu, Chen Hualing, Jia Shuhai, Wang Wanjun (2018). Rapid and low-cost fabrication of thermoelectric composite using low-pressure cold pressing and thermocuring methods. *Materials Letters*, 299-302.
8. Kavei G., Ahmadi K and Seyyedi A. (2011). Hot pressing effect on $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$ mechanical and thermoelectric properties. *Bull. Mater. Sci.*, 34 (7), 1591–1597.
9. Fan Xi'an, Rong Zhenzhou, Yang Fan, Cai Xinzhi, Han Xuewu, Li Guangqiang (2015). Effect of process parameters of microwave activated hot pressing on the microstructure and thermoelectric properties of Bi-Te-based alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 282-287.
10. Shtern Yu.I. (2008). Issledovaniie elektrofizicheskikh svoystv i opredeleniie mekhanizmov teplo- i elektroprovodnosti v termoelektricheskikh materialakh na osnove Bi_2Te_3 [Study of electrophysical properties and determination of the mechanisms of thermal and electrical conductivity in Bi_2Te_3 -based thermoelectric materials]. *National Research University of Electronic Technology (MIET)* [in Russian].
11. Simkin A.V., Biriukov A.V., Repnikov N.I., Khovailo V.V. (2015). Termoelektricheskaya effektivnost nizkotemperaturnykh generatornykh materialov i vozmozhnosti yego povysheniia [Thermoelectric figure of merit of low-temperature generator materials and possibilities of its improvement]. *Bulletin of Cheliabinsk State University*, 7. Physics. Issue 20, 21–29.
12. Ben-Yehuda O., Shuker R., Gelbstein Y., Dashevsky Z. and Dariel M. P. (2007). Highly textured Bi_2Te_3 -based materials for thermoelectric energy conversion. *Journal of Applied Physics*, 101, 113707.
13. Navratil J., Sary Z. and Plechzek T. (1996). Thermoelectric properties of *P*-type antimony bismuth telluride alloys prepared by cold pressing. *Materials Research Bulletin*, 31 (12), 1559-1566.

Submitted: 15.09.2021