

ПОЛУЧЕНИЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО НАНОМАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ТВЕРДОГО РАСТВОРА $(\text{Bi}, \text{Sb})_2\text{Te}_3$

Р.А. Любушкин, О.Н. Марадудина, О.Н. Иванов, В.В. Сирота

Белгородский государственный университет, Центр коллективного пользования научным оборудованием “Диагностика структуры и свойств наноматериалов”

Россия

Поступила в редакцию 06.09.2010

Представлен способ получения слабоагломерированного наноразмерного порошка состава $(26\% \text{мол. Bi}_2\text{Te}_3 - 74\% \text{мол. Sb}_2\text{Te}_3) + 3\% \text{мол. Te}$, основанный на восстановлении оксидов Bi_2O_3 , TeO_2 , Sb_2O_3 гидразином. Синтезированный порошок состоит из агломератов частиц неправильной сферической и игольчатой формы со средним размером 20 – 80 нм, размер индивидуальных частиц составляет в среднем ~15 нм. Компактирование порошка методом холодного изостатического прессования и последующий отжиг в атмосфере аргона при температуре 300 °С позволяет получать однородные по составу образцы с размером зерна ~300 нм.

Ключевые слова: наноразмерный порошок, твердый раствор, холодное изостатическое прессование.

Представлено спосіб одержання слабоагломерированного наноразмерного порошку складу $(26\% \text{мол. Bi}_2\text{Te}_3 - 74\% \text{мол. Sb}_2\text{Te}_3) + 3\% \text{мол. Te}$, заснований на відновленні оксидів Bi_2O_3 , TeO_2 , Sb_2O_3 гидразином. Синтезований порошок складається з агломератів часток неправильної сферичної й голчастої форми із середнім розміром 20 – 80 нм, розмір індивідуальних часток становить у середньому ~15 нм. Компактування порошку методом холодного ізостатичного пресування й наступний віджиг в атмосфері аргону при температурі 300 °С дозволяє одержувати однорідні по складу зразки з розміром зерна ~300 нм.

Ключові слова: нанорозмірний порошок, твердий розчин, холодне ізостатичне пресування.

Method of preparing nanosized weakly agglomerated powder with $(26\% \text{mol. Bi}_2\text{Te}_3 - 74\% \text{mol. Sb}_2\text{Te}_3) + 3\% \text{mol. Te}$ composition is presented in this work. This method is based on reduction of Bi_2O_3 , TeO_2 , Sb_2O_3 oxides by hydrazine. Synthesized powder consists of agglomerates of particles with spherical and irregular shape. The agglomerate size is in the range of 20 – 80 nm, while the size of individual particles is about 15 nm. Compacting of the powder by cold isostatic pressing with its further annealing in Ar atmosphere at 300 °C allowed us to obtain a homogeneous material with a grain size of about ~300 nm.

Keywords: nanosized powder, solid solution, cold isostatic pressing

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что термоэлектрические материалы должны обладать высоким значением коэффициента Зеебека (для получения достаточно высокого электрического напряжения), высокой электропроводностью (для уменьшения необратимых тепловых потерь) и низкой теплопроводностью (для уменьшения тепловых потерь в термоэлектрическом материале) [1]. Существующие в настоящее время лучшие термоэлектрические материалы на основе полупроводниковых соединений (например, сплавы висмут-сурьма, висмут-теллур, кремний-германий) имеют добротность, близкую к единице. Такое низкое зна-

чение добротности обуславливает и низкое значение коэффициента полезного действия, что существенно ограничивает применение существующих сегодня термоэлектрических материалов. Использование нанотехнологий и разработка наноматериалов различных типов (тонкие пленки, наночастицы, суперрешетки, нанокompозиты) может обеспечить получение термоэлектрических материалов с высокой термоэлектрической добротностью (прогнозируемые значения добротности достигают 3 – 4) [2 – 5].

Одна из возможных технологических схем получения наноматериалов, в том числе и для

термоэлектрических применений, включает следующие основные элементы:

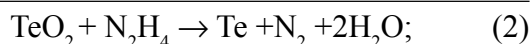
- синтез наноразмерного порошка получаемого материала с контролируемым размером зерна (менее 100 нм), необходимым химическим составом и кристаллической структурой;
- компактирование из синтезированного наноразмерного порошка объемного материала с высокой плотностью и необходимых формы и размера;
- высокотемпературная обработка скомпактированного материала (спекание) с целью получения механически прочного изделия (полуфабриката), предназначенного для дальнейших технологических операций (резка, шлифовка, травление, нанесение электродов и т.д.); условия спекания (температура и время спекания, состав газовой фазы при спекании) должны обеспечить сохранение необходимого химического состава и минимальный разрыв зерна в процессе рекристаллизации.

В настоящей работе данная технологическая схема была использована для получения термоэлектрического наноматериала на основе твердого раствора (Bi,Sb)₂Te₃ системы Bi-Sb-Te.

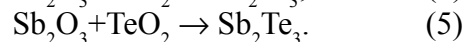
ПОЛУЧЕНИЕ ОБРАЗЦОВ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Наноразмерные порошки твердого раствора состава (26%мол. Bi₂Te₃ – 74%мол. Sb₂Te₃) + 3%мол. Te были получены восстановлением гидразином N₂H₄ соответствующих оксидов Bi₂O₃, Sb₂O₃ и TeO₂ (все марки ХЧ), взятых в стехиометрическом соотношении. Такой химический состав соответствует термоэлектрическому материалу дырочного типа проводимости (p-тип).

Для синтеза необходимого материала в химический стакан загружали водно-спиртовую суспензию оксидов, в которую при постоянном перемешивании по каплям вводили гидразин. При этом проходили реакции восстановления оксидов до элементарных Bi, Sb и Te и образование необходимого твердого раствора:



или в упрощенном виде с учетом лишь исходных реагентов (без гидразина) и синтезируемых соединений – компонентов получаемого твердого раствора:



После полного разложения гидразина, полученный порошок черного цвета промывали и уплотняли на вакуумном фильтре большим количеством воды и этанола.

Для компактирования объемного материала из синтезированного слабоагломерированного порошка использовали метод холодного изостатического прессования (пресс EPSI 400-200*1000Y). К порошку, засыпанному в резиновую пресс-форму в форме цилиндра длиной 25 мм и диаметром 7 мм, прикладывали при комнатной температуре давление 400 МПа и выдерживали компактируемый материал при этом давлении в течение 3 мин. Скомпактированный материал отжигали при температуре 400 °С в течение 1,5 ч. в атмосфере аргона (с целью предотвращения процессов окисления).

Для характеристики как синтезируемого порошка так и скомпактированного и отожженного материала использовали методы рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа (порошковый дифрактометр Rigaku Ultima IV, CuK_α – излучение, Ni – фильтр), высокоразрешающей просвечивающей микроскопии – ПЭМ (микроскоп Jeol 2100), растворовой электронной микроскопии – РЭМ (микроскоп Quanta 200 3D).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Дифрактограмма порошка твердого раствора (Bi,Sb)₂Te₃ тройной системы Bi-Sb-Te, полученного восстановлением оксидов гидразином, приведена на рис. 1. По данным рентгенофазового анализа и с использованием базы данных JCPDS установлено, что синтезированный материал действительно соответствует фазе δ-(Bi, Sb)₂Te₃ с ромбоэдрической кристаллической структурой (пространственная группа симметрии $R\bar{3}m$) с параметрами кристаллической решетки $a = 4,3691 \text{ \AA}$ и $c = 3,0472 \text{ \AA}$. Следует отметить, что рассчи-

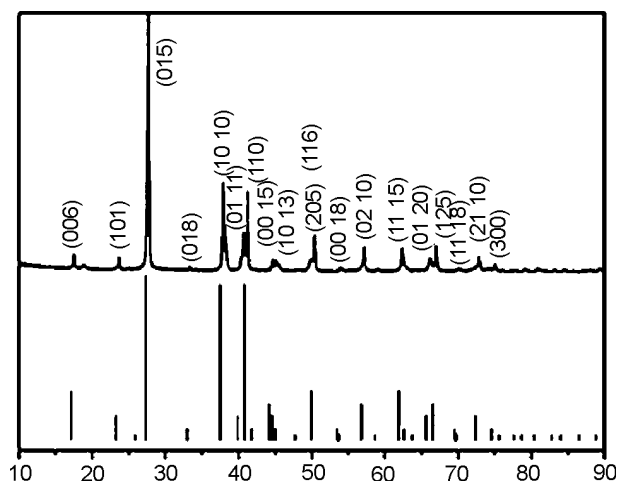


Рис. 1. Дифрактограмма синтезированного наноразмерного порошка на основе твердого раствора системы Bi-Sb-Te.

танные из дифрактограмм параметры решетки несколько меньше, чем приведенные в таблице для соединения δ -(Bi, Sb)₂Te₃ ($a = 4,3810 \text{ \AA}$ и $c = 3,0483 \text{ \AA}$), что может быть связано с присутствием в синтезируемых в настоящей работе образцах сверхстехиометрического теллура.

Исследования синтезированного порошка с помощью растровой электронной микроскопии подтвердили, что полученный материал действительно представляет собой наноразмерный порошок, состоящий из агломератов частиц неправильной формы со средним размером 20 – 80 нм (рис. 2). Агломераты частиц порошка имеют сферическую и игольчатую форму. Одновременно с проведением РЭМ-исследований с помощью рентгеноспектрального микроанализа (EDAX) были

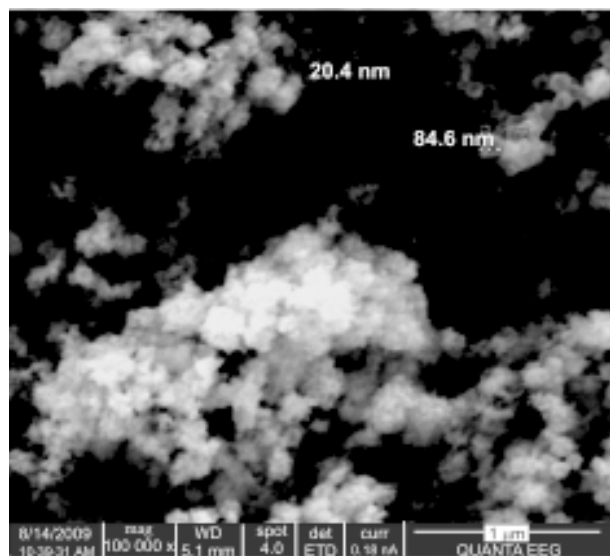


Рис. 2. РЭМ-изображение синтезированного наноразмерного порошка на основе твердого раствора системы Bi-Sb-Te.

выполнены количественные измерения элементного состава синтезированного наноразмерного порошка, подтвердившие его соответствие необходимому составу (26% мол. Bi₂Te₃ – 74% мол. Sb₂Te₃) + 3% мол. Te. Данные рентгеноспектрального микроанализа представлены на рис 3.

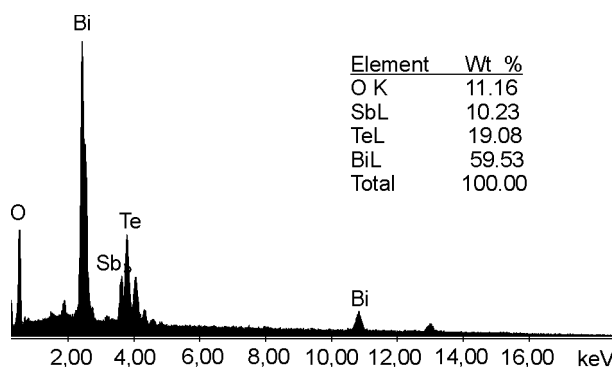


Рис. 3. Энергодисперсионный спектр рентгеновского излучения синтезированного наноразмерного порошка на основе твердого раствора системы Bi-Sb-Te.

Проведенные с помощью растровой электронной микроскопии исследования не позволяют уверенно определять размер индивидуальных частиц в синтезированном наноразмерном порошке вследствие его агломерации. Поэтому дальнейшие исследования порошка были выполнены с использованием просвечивающей электронной микроскопии (рис. 4). Было обнаружено, что характерный размер частиц в синтезированном наноразмерном порошке составляет в среднем ~15 нм. Представленная как вставка к рис. 4, электро-

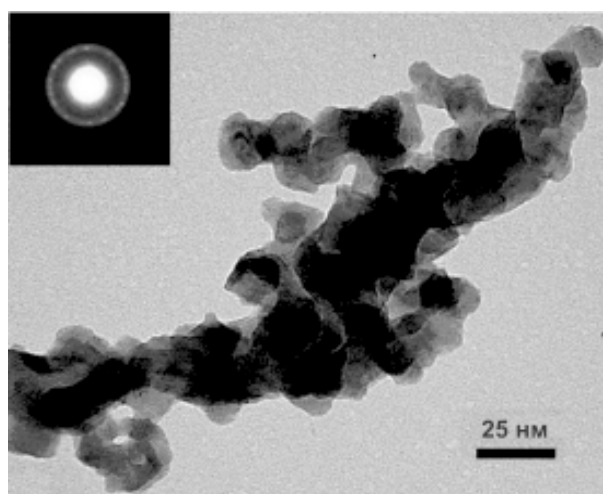


Рис. 4. ПЭМ-изображение синтезированного наноразмерного порошка на основе твердого раствора системы Bi-Sb-Te.

нограмма от исследуемого порошка имеет характерный вид колец, образованных точечными рефлексами от индивидуальных частиц. Такой вид электронограммы соответствует образцам, содержащим большое количество нанодисперсных частиц.

Синтезированный наноразмерный порошок на основе твердого раствора системы Bi-Sb-Te был скомпактирован с помощью метода холодного изостатического прессования, и подвергнут высокотемпературной обработке в атмосфере аргона при температуре $300\text{ }^\circ\text{C}$, после чего полученный материал исследовали с помощью растровой электронной микроскопии (рис. 5). Исследования показали, что скомпактированный и отожженный материал имеет мелкозернистую и достаточно плотную структуру с хорошо оформленными границами зерен. Средний размер зерна составляет ~ 300 нм. Важным условием создания высокоэффективного термоэлектрического материала является однородность его химического состава.

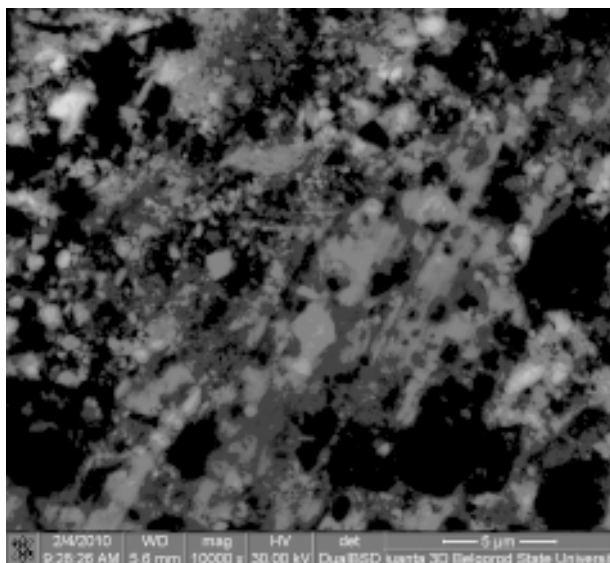


Рис. 5. РЭМ-изображение скомпактированного и отожженного материала на основе твердого раствора системы Bi-Sb-Te .

Для характеристики однородности химического состава скомпактированного и отожженного материала на основе твердого раствора ($\text{Bi,Sb}_2\text{Te}_3$) системы Bi-Sb-Te были построены карты распределения элементов Bi , Sb и Te , полученные с помощью анализа энергодисперсионных спектров рентгеновского излучения исследуемого образца в рентгенов-

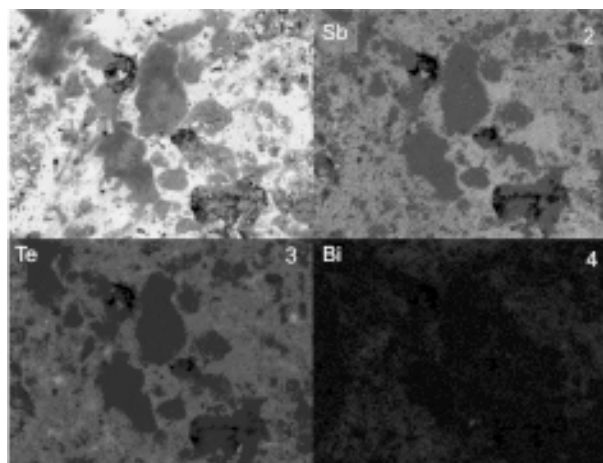


Рис. 6. Карты распределения элементов по поверхности скомпактированного и отожженного материала на основе твердого раствора системы Bi-Sb-Te .

ском излучении с помощью системы с дисперсией по энергии (рис. 6).

На рис. 6: 3 – соответствует распределению сурьмы в исследуемом образце, 3 – теллуру, 4 – висмуту. Как видно из рис. 6, все элементы распределены равномерно, области концентрации отдельных элементов отсутствуют, что свидетельствует о высокой однородности полученного материала.

Исследование электрофизических, в том числе, термоэлектрических свойств полученного материала является следующим этапом работы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Восстановлением оксидов Bi_2O_3 , TeO_2 , Sb_2O_3 гидразином получен слабоагломерированный наноразмерный порошок состава (26% мол. $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - 74\%$ мол. Sb_2Te_3) + 3% мол. Te , состоящий из агломератов частиц неправильной сферической и игольчатой формы со средним размером $20 - 80$ нм. По данным просвечивающей электронной микроскопии размер индивидуальных частиц составляет в среднем 15 нм. Компактирование порошка методом холодного изостатического прессования и последующий отжиг в атмосфере аргона при температуре $300\text{ }^\circ\text{C}$ позволяет получать однородные по составу образцы со средним размером зерна ~ 300 нм.

Данная работа выполнялась в рамках государственного контракта № П178 (Федеральная целевая программа “Научные и научно-

педагогические кадры инновационной России” на 2009 – 2013 годы).

ЛИТЕРАТУРА

1. Min X.-M., Hong H.-L., An J.-M. The quantum chemistry calculation and thermoelectric of Bi-Sb-Te series //Jour. of Wuban University of Technology – Mater. Sci. Ed. – 2002. – Vol. 17, No 2. – P. 6-9.
2. Fan X.A., Yang J.Y., Li K., Zhu W., Duan X.K., Xiao C.J., Zhang Q.Q. Bi₂Te₃ hexagonal nanoplates and thermoelectric properties of n-type Bi₂Te₃ nanocomposites//J. Phys. D: Appl. Phys. – 2007. – Vol. 40. – P. 5975-5979.
3. Булат Л.П., Пшеный-Северин Д.А. Влияние туннелирования на термоэлектрическую эффективность объемных наноструктурированных материалов//ФТТ. – 2010. – Т. 52, № 3. – С. 452-458.
4. Liu K., Wang J., Liu H., Xiang D. Preparation and characterization of nanostructured Bi₂Se₃ and Sn_{0.5}-Bi₂Se₃//Rare Metals. – 2009. – Vol. 28, No 2. – P. 112-116.
5. Cao Y.Q., Zhu T.J., Zhao X.B., Zhang X.B., Tu J.P. Nanostructuring and improved performance of ternary Bi-Sb-Te thermoelectric materials//Appl. Phys. A. – 2008. – Vol. 92. – P. 321-324.