

ТЕМПЕРАТУРНОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ НА СПИННИНГОВАННЫЙ $p\text{-Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$

Мельников А.А.^{1,2}, Табачкова Н.Ю.¹, Кичик С.А.², Маракушев И.С.²,
Корякин А.Н.², Пономарев В.Ф.², Аленков В.В.²

¹Национальный Исследовательский Технологический Университет
«МИСиС», Москва, Россия

²ООО НПО «Кристалл», Королев, Россия

E-mail: melnikov@crystaltherm.com

Процесс спиннингования используется в термоэлектричестве с 1980-х годов [1,2]. Интерес к этому технологическому процессу возобновился с появлением новых методов обработки и компактирования материалов, таких как искровое плазменное спекание (ИПС). В литературе представлены работы по приготовлению этим методом как традиционных материалов [3-6], так и спиннингованных материалов p - [7-10] и n -типа [10]. Предполагается, что совмещение методов спиннингования и ИПС позволяет получить наноструктурированный материал со свойствами, превышающими свойства кристаллизованного материала. Авторы указывают существенное увеличение ZT в таких материалах до 1,2 – 1,5 за счет снижения теплопроводности.

Известно, что в процессе компактирования (в т.ч. ИПС) порошковых материалов возникает преимущественная ориентация плоскостей (0 0 1) перпендикулярно направлению приложения давления [3-5]. Вследствие анизотропии термоэлектрических свойств в халькогенидах висмута и сурьмы, в спеченных образцах они максимальны в направлении, перпендикулярном направлению приложения давления. Однако, ориентация кристаллографических плоскостей в спеченных спиннингованных материалах может отличаться от ориентаций в спеченных механоактивированных или измельченных синтезированных материалах. В данной работе было изучено влияние времени ($t = 1 - 5$ мин) и температуры спекания ($T = 410 - 490$ °С) на структуру спиннингованного материала. Также были измерены коэффициенты Зеебека и электропроводности в направлениях, перпендикулярном и параллельном направлению приложения давления.

Изображения спиннингованных частиц $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ представлены на рис.1. Толщина пластин составляет около 30 микрон. Частицы имеют столбчатую структуру с направлением роста, перпендикулярным плоской стороне частиц.

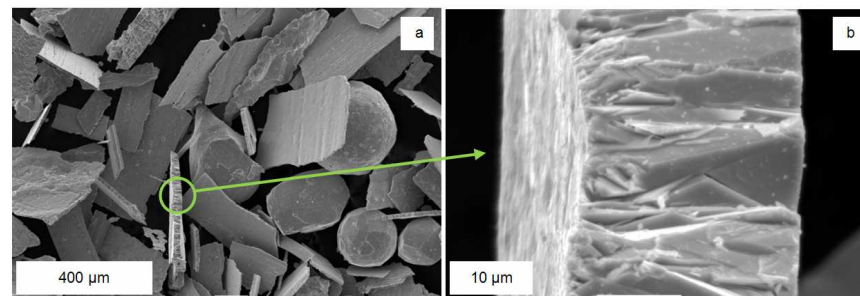


Рис.1. СЭМ-изображения спиннингованных частиц $p\text{-Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$

Фракции порошка с размерами 40-94 мкм спекались в образцы с диаметром 15 мм и высотой 7-8 мм. Интенсивность нагрева для всех образцов составляла 100 К/мин при значениях тока 600 – 1000 А. Дифрактограммы образцов ($\text{Cu}_{K\alpha 1}$ -излучение), представленные на рис. 2, свидетельствуют об отсутствии четкого текстурирования, однако, на дифрактограммах, снятых с перпендикулярных направлению давления поверхностей (торцов образцов), интенсивности отражений (0 0 6), (0 0 15) заметно выше. Для оценки ориентации плоскостей рассчитывался коэффициент K_{hkl} по формуле:

$$K_{hkl} = \frac{\Phi_{hkl}^{\perp}}{\Phi_{hkl}^{\parallel}}, \text{ где}$$

$\Phi_{hkl}^{\perp, \parallel}$ – относительные полюсные плотности плоскостей (h k l), ориентированных перпендикулярно и параллельно направлению приложения давления (P), соответственно. Коэффициент K_{hkl} отражает объемную долю зерен с плоскостями (h k l), ориентированными перпендикулярно P относительно зерен с плоскостями (h k l), ориентированными параллельно P.

На рис.3 показано изменение коэффициента ориентации K_{hkl} для плоскостей (1 1 0) и (0 0 15) от времени спекания. Было обнаружено, что в образце, спеченном в течение 1 мин, зерен с плоскостями (0 0 1), ориентированными перпендикулярно P, в три раза больше, чем с плоскостями (0 0 1), ориентированными параллельно P. С увеличением времени спекания K_{0015} приближается к единице, что свидетельствует о равной объемной доле зерен. K_{110} изменяется несущественно, так же приближаясь к единице. Таким образом, в спиннингованных материалах, спеченных при $T = 450$ °С, наблюдается частичное осевое (0 0 1) текстурирование, ослабевающее с увеличением времени спекания.

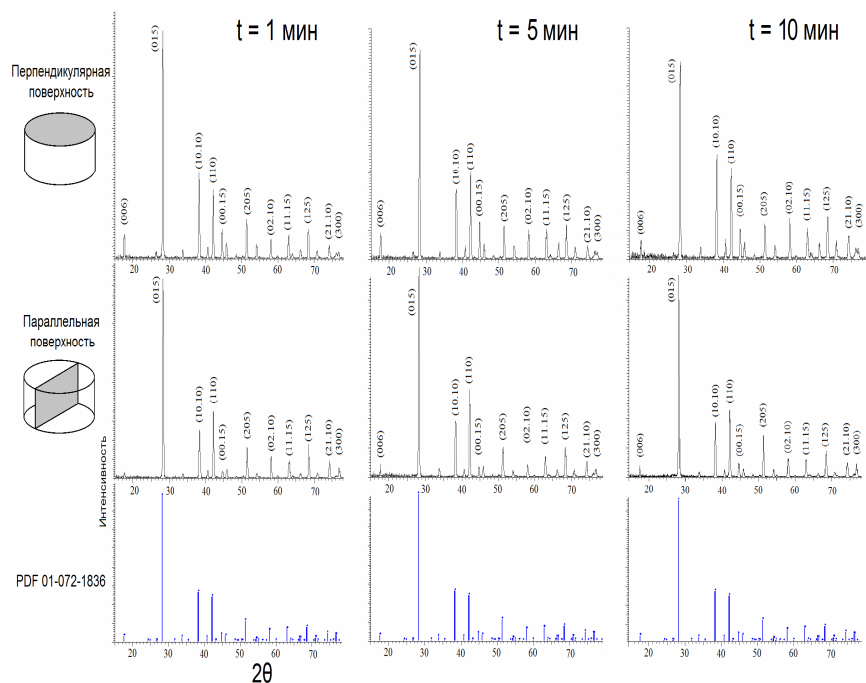


Рис.2 Дифрактограммы $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$, скомпактированного ИПС при $T = 450\text{ °C}$ и различном времени спекания

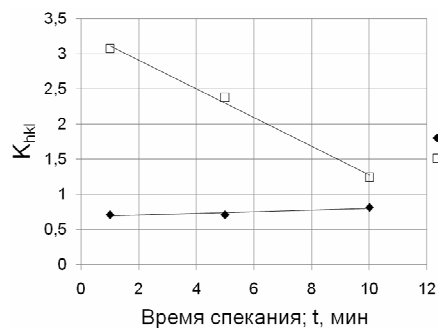


Рис.3 Коэффициент ориентации K_{hkl} в $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$, скомпактированном ИПС при $T = 450\text{ °C}$

Изображения плоскостей скола образцов, полученные сканирующим электронным микроскопом (СЭМ), представлены на рис. 4.

Структура спиннингованных частиц подвергается существенным изменениям в процессе ИПС. Температура процесса оказывает влияние на размер зерна, время выдержки влияет на него в меньшей степени (таблица 1). При спекании при 410 °C в материале сохраняются мелкие частицы ($\sim 3\text{-}5\text{ мкм}$), которые, по всей видимости, поглощаются более крупными ($\sim 10\text{-}20\text{ мкм}$) при увеличении температуры спекания. При $T \geq 450\text{ °C}$ и $t \geq 5\text{ мин}$ наблюдается появление и увеличение концентрации пор с диаметром $\sim 1\text{ мкм}$, что связано с активным ростом зерен в процессе интенсивного нагрева материала.

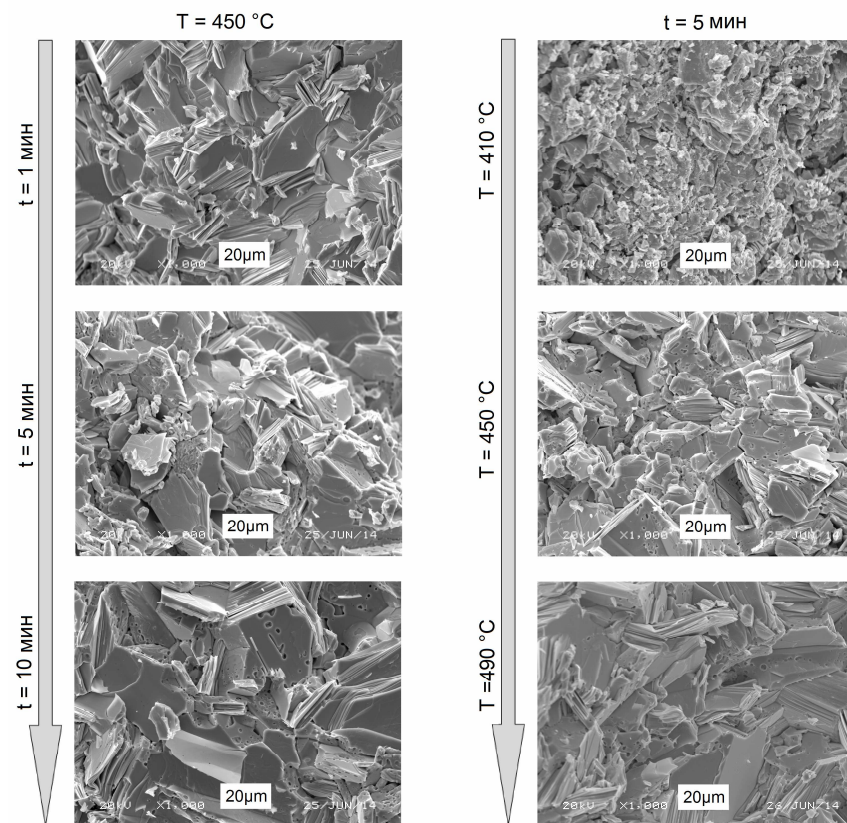


Рис.4. СЭМ-изображения поверхностей сколов $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$, скомпактированного ИПС при различных температурных условиях

Таблица 1. Средний размер зерен (мкм) $p\text{-Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ после ИПС

	t = 1 мин	t = 5 мин	t = 10 мин
T = 490 °C	–	29,9	–
T = 450 °C	20,8	17	27,3

Термоэлектрические характеристики полученных образцов до и после отжига представлены в Таблице 2.

Таблица 2 – Термоэлектрические характеристики $p\text{-Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$, скомпактированного ИПС при различных температурных условиях

До отжига						
		T = 450 °C t = 1 мин	T = 450 °C t = 5 мин	T = 450 °C t = 10 мин	T = 410 °C t = 5 мин	T = 490 °C t = 5 мин
IIP	α , мкВ/К	180	184	181	200	176
	σ , Ом ⁻¹ см ⁻¹	1071	1050	1065	919	1155
	$\alpha^2\sigma$, $\times 10^{-4}$ Вт м ⁻¹ К ⁻²	34,8	35,5	34,7	36,6	35,8
IIIP	α , мкВ/К	182	185	182	204	181
	σ , Ом ⁻¹ см ⁻¹	933	927	964	682	888
	$\alpha^2\sigma$, $\times 10^{-4}$ Вт м ⁻¹ К ⁻²	30,7	31,9	32,0	28,3	29,2
После отжига						
		T = 450 °C t = 1 мин	T = 450 °C t = 5 мин	T = 450 °C t = 10 мин	T = 410 °C t = 5 мин	T = 490 °C t = 5 мин
IIP	α , мкВ/К	215	210	197	208	210
	σ , Ом ⁻¹ см ⁻¹	677	733	799	755	739
	$\alpha^2\sigma$, $\times 10^{-4}$ Вт м ⁻¹ К ⁻²	31,3	32,4	31,0	32,7	32,6
IIIP	α , мкВ/К	216	208	203	210	210
	σ , Ом ⁻¹ см ⁻¹	588	638	665	620	676
	$\alpha^2\sigma$, $\times 10^{-4}$ Вт м ⁻¹ К ⁻²	27,4	27,5	27,5	27,3	29,8

Все образцы показали бoльшие значения электропроводности (σ) в направлении, перпендикулярном направлению приложения давления (IIP), при этом коэффициент Зеебека (α) немного выше в параллельном направлении (IIIP). Анизотропия α не превышает 3%, в то время как анизотропия σ порядка 15%. Анизотропия коэффициента мощности ($\alpha^2\sigma$)

составляет в среднем 17%. Эти коэффициенты меньше, чем для кристаллизованных материалов, в которых σ в направлении, параллельном росту кристалла, может быть в 2,5-3 раза больше, чем в перпендикулярном направлении [11]. Отжиг в вакууме при T = 320°C в течение 12ч понизил $\alpha^2\sigma$ в среднем на 9%.

ВЫВОДЫ

Процесс ИПС оказывает существенное влияние на структуру спиннингованных $p\text{-Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ порошков. При достаточно коротком времени спекания (t = 5, 10 мин) наблюдаются активные процессы рекристаллизации и роста зерен. Преимущественные кристаллографические ориентации соответствуют ориентации обычных прессованных порошковых материалов, но текстура выражена не так явно и ослабевает при увеличении продолжительности спекания. Наилучшие значения коэффициентов мощности во всех образцах наблюдаются в направлении, перпендикулярном оси давления, при этом σ на 15-30% больше, а α на 1-2% меньше. Отжиг в вакууме при T = 320 °C в течение 12 ч снижает коэффициент мощности в среднем на 9%

Доклад подготовлен по результатам работы: [DOI:10.1007/s11664-014-3439-0](https://doi.org/10.1007/s11664-014-3439-0)

ЛИТЕРАТУРА

1. Глазов В.М., Ятманов Ю.В, Иванова А.Б. Известия АН СССР Неорганические материалы, 22, 596 (1986)
2. Гогишвили О.Ш., Лалыкин С.П., Криворучко С.П. и др. // VII Всесоюзная конференция «Химия, физика и техническое применение халькогенидов», 367 (Ужгород: 1988).
3. L.D. Zhao, B.P. Zhang, J. F. Lib, H.L. Zhang, W.S. Liu, Solid State Sciences 10 (2008) 651 – 658
4. Jun Jiang, Lidong Chen, Shengqiang Bai, Qin Yao, Qun Wang, Mater. Sci. Eng. B, 117 (2005) 334–338
5. J. Jiang et al. / Scripta Materialia 52 (2005) 347–351
6. V.B. Osvenskiy et al., /J. Alloys Compd. 586 (2014) S413–S418
7. W. Xie et al., Nano Lett. 2010,10, 3283–3289
8. W. Xie et al., J. Mater. Res., Vol. 26, No. 15, Aug 14, 2011
9. Иванова Л.Д., Петрова Л.И., Гранаткина Ю.В и др. Термоэлектричество 1 (2013) 34–45
10. H. Böttner, D.G. Ebling, A. Jacquot, UtaKühn, J. Schmidt, MRS Proceedings, Volume 1044, 2007
11. H. Scherrer and S. Scherrer: Bismuth telluride, antimony telluride, and their solid solutions, in CRC Handbook of Thermoelectrics, edited by D.M. Rowe (CRC Press LLC, New York, 1995), p. 229.