

КОМПОЗИТ НА ОСНОВЕ Bi_2Te_3 , СОДЕРЖАЩИЙ
ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ КОМПОНЕНТ С НИЗКОЙ
ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬЮ SiO_2

Япрынцев М.Н., Любушкин Р.А., Иванов О.Н.

«Белгородский государственный национальный исследовательский
университет», Белгород
E-mail: yaprintsev@bsu.edu.ru

Полупроводниковые материалы на основе теллурида висмута в настоящее время являются самыми эффективными при комнатной температуре термоэлектриками. Дальнейшее увеличение термоэлектрической эффективности таких материалов имеет важное прикладное значение для решения практических задач. Одним из возможных способов улучшения термоэлектрических свойств Bi_2Te_3 является подавление в таких материалах решеточной теплопроводности на многочисленных поверхностях раздела между зёрнами нанометрового масштаба одновременно с сохранением или незначительным уменьшением электропроводности. Именно поэтому одной из основных задач исследователей является поиск новых методов синтеза материалов на основе теллурида висмута, способных контролируемо варьировать морфологию и размер частиц в широких пределах [1].

Повышение ZT существующих материалов до значений > 1 увеличивает возможность потенциального применения термоэлектрических технологий. Одним из методов повышения ZT является создание наноструктур и искусственных гетероструктур в виде наночастиц с низкой теплопроводностью. Предполагается что, данный подход позволит обеспечить подавление решеточной теплопроводности на многочисленных поверхностях раздела между зёрнами нанометрового масштаба с одновременным сохранением или незначительным уменьшением электропроводности[2].

В данной работе рассматривается синтез наноструктурного композита на основе Bi_2Te_3 , содержащего диэлектрический компонент с низкой теплопроводностью – SiO_2 .

Наночастицы $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-SiO}_2$ с содержанием диоксида кремния 0,25 масс. % были получены с использованием следующих реактивов: оксид висмута (99+% Bi_2O_3 , производитель «Acros Organics»), оксид теллура

(99+% TeO_2 , «Acros Organics»); тетраэтилортосиликат (TEOS) ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 99,999%, Sigma-Aldrich); изопропанол ($\geq 99\%$, Sigma-Aldrich); этиленгликоль ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, «Вектон», «чда»); N,N-Диметилформамид ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$, «АО Реахим»); азотная кислота концентрированная (HNO_3 , «АО Реахим»).

Исходные реагенты Bi_2O_3 и TeO_2 , взятые в стехиометрическом соотношении, растворяли в смеси азотной кислоты и этиленгликоля, затем добавляли изопропиловый спирт и N,N-Диметилформамид. После полного растворения в полученный раствор вводили тетраэтилортосиликат (TEOS) и оставляли при интенсивном перемешивании на 2 часа. Дальнейший синтез проводили в микроволновом реакторе закрытого типа (MARS 6). В камеру реактора объемом 100 мл переносили 80 мл реакционной смеси, затем система герметизировалась. На реакционную смесь воздействовали микроволновым излучением мощностью 650 Вт с частотой 2,45 МГц. Реакция протекала при температуре 190 °С и максимальном давлении 40 бар в течении 20 минут. После охлаждения реактора, полученный порошок отделяли от маточного раствора путем центрифугирования, затем многократно промывали горячим этиловым спиртом и высушивали в вакуумном сушильном шкафу при температуре 80 °С в течении 8 часов.

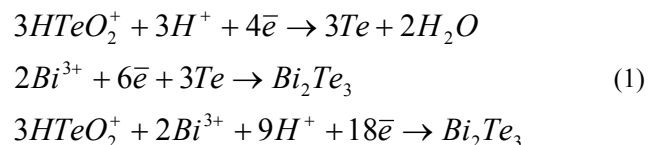
Для проведения рентгенофазового анализа использовали рентгеновский порошковый дифрактометр Rigaku Ultima IV ($\text{CuK}\alpha$ – излучение, Ni фильтр). Диапазон съемки 10-80 град 2θ , шаг 0,02 град, скорость 2 град/мин. Идентификация фаз осуществлялась при помощи базы данных порошковых рентгенографических стандартов PDF (JCPDS ICDD), PDF-2. Индексирование решетки проводили методами графического анализа.

Карты распределения элементов по составу строили методом анализа спектров характеристического рентгеновского излучения, генерируемых электронным пучком в просвечивающем электронном микроскопе (JEM-2010). Спектры снимали с помощью системы для энергодисперсионного микроанализа INCA Energy, установленного в микроскопе.

Просвечивающую электронную мекроскопию проводили с использованием электронного микроскопа JEM-2010 фирмы JEOL (Япония), диапазон увеличений 500-1.500.000 крат.

Процесс синтеза наноразмерного порошка теллурида висмута, содержащего диэлектрический компонент диоксид кремния, является сложным и зависит от ряда факторов. Значительное влияние на данный процесс оказывают такие параметры, как диэлектрическая проницаемость среды, pH, природа восстановителя и соразтворителя. В условиях

микроволнового нагрева этиленгликоль способен проявлять ярко выраженные восстановительные свойства. Предполагается, что общая схема восстановления описывается следующими уравнениями химической реакции:



Для образования частиц диоксида кремния нанометрового масштаба и их равномерного распределения в объеме реакционной смеси целесообразно замедлить процесс гидролиза. Данный эффект был достигнут путем проведения реакции в сильно разбавленном растворе, при низких значениях pH. Тетраэтилортосиликат обладает химическими свойствами, характерными для алкоксисиланов. Как правило, процесс гидролиза идет через стадии конденсации спиртов. Полный гидролиз алкоксисиланов приводит к образованию SiO_2 , частичный - к полиалкоксисилоксанам.

В предельном случае, когда гидролиз идет до конца, реакция протекает с образованием коллоидного раствора диоксида кремния и этанола по следующей схеме:

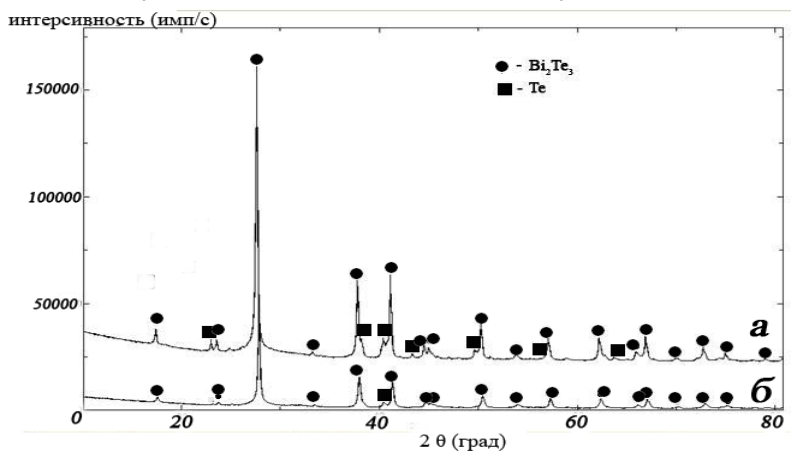
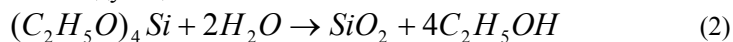


Рис. 1 – Дифрактограмма а) наночастицы $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-SiO}_2$ с содержанием диоксида кремния 0,25 масс. %, полученных методом сольвотермально-

микроволнового синтеза; б) нонокомпозиита, компактированного методом холодного изостатического прессования с последующим отжигом.

Дифрактограмма порошка, полученного сольвотермально-микроволнового синтеза, приведена на рисунке 1а. По данным рентгенофазового анализа установлено, что синтезированный материал соответствует фазе Bi_2Te_3 с гексагональной кристаллической структурой (пространственная группа симметрии $R_{3m} - D_{3d}^5$), также можно сказать, что в порошке присутствуют элементарный теллур (~ 2 масс. %). Методом рентгенофазового анализа наличие диоксида кремния выявлено не было ввиду малых концентраций и аморфности данной фазы.

Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии (рис.2.) можно сказать, что полученный порошок представлен агрегатами радиальной структуры, средний размер которых равен 900 нм. При более детальном рассмотрении было установлено, что данные агрегаты состоят из стержней, диаметром порядка ~10 нм.

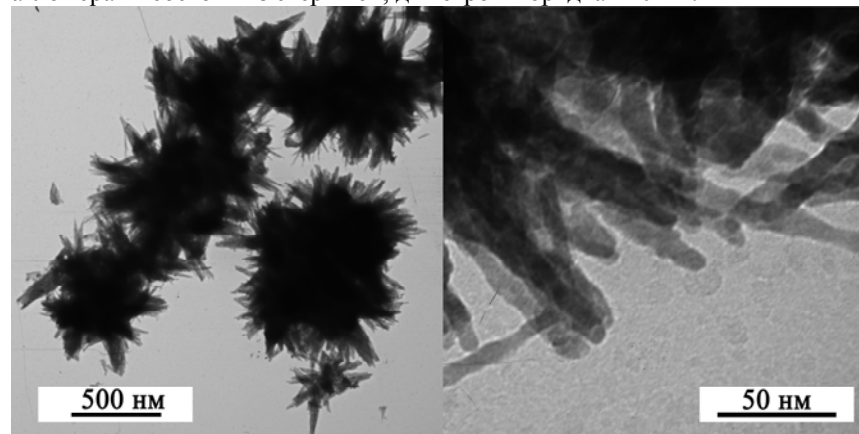


Рис. 2– ПЭМ изображения наночастицы $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-SiO}_2$ с содержанием диоксида кремния 0,25 масс. %, полученных методом сольвотермально-микроволнового синтеза.

Методом просвечивающей электронной микроскопии не удалось обнаружить включений, которые можно было бы идентифицировать как частицы диоксида кремния, однако детальный анализ карты распределения элементов показывает наличие кремния, равномерно распределенного по всему объему агрегатов.

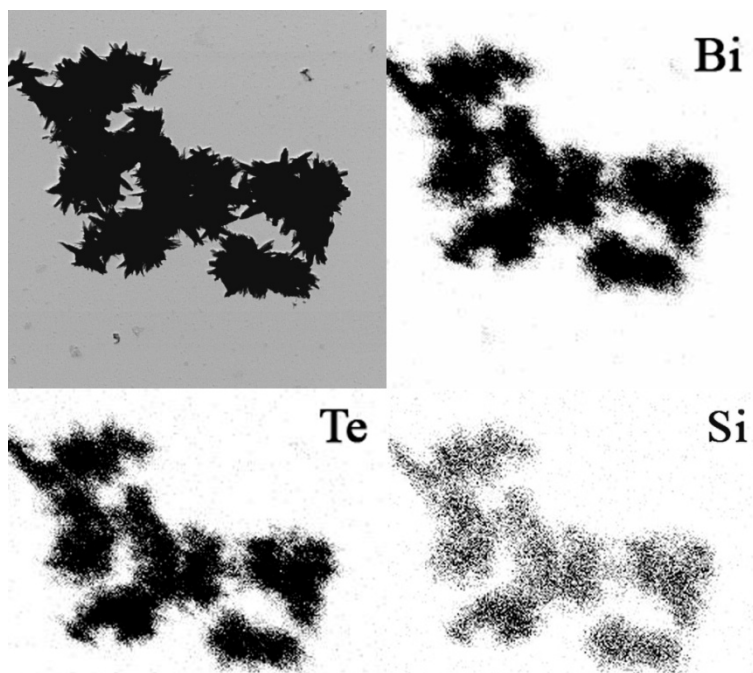


Рис.3. Карта распределения элементов в наночастицах $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-SiO}_2$ с содержанием диоксида кремния 0,25 масс. %, полученных методом сольвотермально-микроволнового синтеза.

Далее полученный наноразмерный порошок компактировали методом холодного изостатического прессования с последующим спеканием. Прессование проводили при температуре 295 К и давлении 280 МПа, время выдержки под давлением составляло 30 секунд. Спекание проводили в инертной атмосфере аргона при температуре 623 К в течение 2 часов. Контроль этапов увеличения давления и нагрева осуществлялся в автоматическом режиме, что обеспечивало однородную плотность и уменьшило образование внутренних напряжений, трещин, деформаций и расслоений в получаемых образцах.

Исследования микроструктуры с помощью растровой электронной микроскопии показали, что компактированные и отожженные образцы

$\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-SiO}_2$ с содержанием диоксида кремния 0,25 масс. % имеют практически беспористую, достаточно плотную структуру.

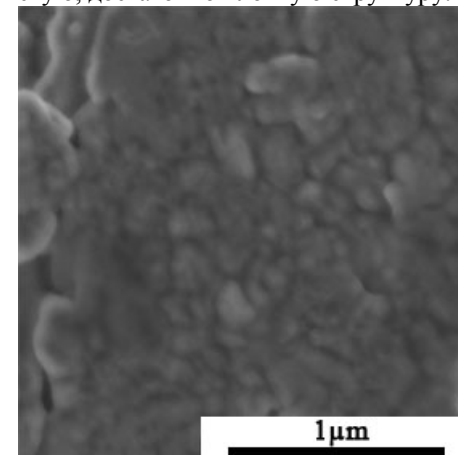


Рис.4. РЭМ-изображение нанокompозита $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-SiO}_2$ с содержанием диоксида кремния 0,25 масс. %, консолидированного методом изостатического прессования с последующим отжигом

Методом рентгенофазового анализа показано (Рис.1.б), что процессы изостатического прессования и отжига в инертной среде аргона не оказывают влияния на фазовый состав.

Метод сольвотермально-микроволнового восстановления прекурсоров висмута и теллура в присутствии тетраэтилортосиликата позволяет получать агломераты наночастиц теллурида висмута радиального строения, состоящие из стержней со средним диаметром ~ 10 нм, в объеме которых равномерно распределен диоксид кремния. Холодное изостатическое прессование с последующим отжигом в среде аргона позволяет получить плотные, практически беспористые композиционные материалы на основе наночастиц $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-SiO}_2$ с содержанием диоксида кремния 0,25 масс. %.

Данная работа была выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках Соглашения 2014/420-367

ЛИТЕРАТУРА

1. Анатычук Л.И. Физика термоэлектричеств: том 1., Черновцы, Институт термоэлектричества, 2008, 340 с.
2. Шевельков А. В. Успехи химии, 2008. – т.77. №:1. с. 3–21.