

Методы исследования механических свойств и структуры наноматериалов для термоэлектрических охладителей*

Д-р физ.-мат. наук Л. П. БУЛАТ

Санкт-Петербургский государственный университет низкотемпературных и пищевых технологий

Д-р физ.-мат. наук В. Т. БУБЛИК, канд. физ.-мат. наук Н. Ю. ТАБАЧКОВА

Государственный технологический университет МИСИС, г. Москва

Канд. техн. наук В. В. КАРАТАЕВ, д-р техн. наук В. Б. ОСВЕНСКИЙ

Государственный научный центр ОАО «Гиредмет», г. Москва

Г. И. ПИВОВАРОВ

Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов, г. Троицк Московской обл.

Due to nanotechnologies being applied during recent years it became possible to essentially improve energy parameters of materials for thermoelectric coolers. The most practically feasible way to obtain effective nanostructured thermoelectric materials consists in creation of nanopowders by the mechanoactivating treatment of a starting crystalline material. The present paper considers a complex of methods that were either developed or modified for studying mechanical properties and structure of nanocrystalline thermoelectric materials, namely including: measuring moduli of elasticity and density, investigation of microstructure. X-ray diffractometry methods embraced phase analyses, measuring of lattice spacing, definition of coherent scattering area sizes of micro strains and analysis of texture, electron-scan microscope measurements; transmission electron microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy being used as well. Presented are certain results of investigating mechanical properties, density, and structure of nanostructured specimens.

В последние годы все большее внимание уделяется термоэлектрическому методу охлаждения. Это обусловлено двумя основными причинами. Во-первых, метод является экологически чистым и не оказывает влияния на глобальное потепление и разрушение озонового слоя Земли [1]. Во-вторых, в последние годы благодаря использованию нанотехнологий удалось существенно улучшить эффективность используемых термоэлектрических материалов [1; 2]. Наиболее технологичный способ получения эффективных наноструктурированных материалов для термоэлектрических охладителей состоит в создании нанопорошков путем механо-активационной обработки исходного кристаллического материала (например, на основе теллурида висмута) с последующим горячим прессованием [3–6].

Эффективность, надежность, ресурс работы, устойчивость к перегрузкам термоэлектрических холодильных машин напрямую связаны с механическими и структурными свойствами используемых полупроводниковых

материалов. Тем более важно уметь измерять подобные свойства инновационных материалов — объемных нанокристаллических структур. В настоящей работе рассматривается комплекс методов, разработанных или модифицированных для исследования механических свойств и структуры нанокристаллических материалов, а также излагаются некоторые результаты исследования этих материалов.

Измерение механических свойств и определение плотности образцов

Для определения упругих модулей использован модифицированный эхоимпульсный метод с применением фокусирующей системы акустического микроскопа. Образец помещался в область фокальной перетяжки фокусированного ультразвукового пучка, создаваемого в иммерсионной жидкости акустической линзой. Был использован режим ультракоротких зондирующих импульсов, что дало возможность регистрировать отдельные сигналы, обусловленные отражением импульса от стенок образца. Измерение временных интервалов между эхоимпульсами позволяет при известной толщине образца

* Работа выполнена при поддержке Роснауки, контракт № 2008-03-1.3-25-02.

рассчитать скорости звуковых волн, а затем — полный набор упругих характеристик: объемный модуль B , модуль сдвига G , модуль Юнга E и коэффициент Пуассона σ .

На рис. 1 представлена типичная фотография образца, полученная с помощью акустического микроскопа.

Микроструктура образцов исследовалась на шлифах, изготовленных на шлифовально-полировальном приборе фирмы «Struers». Методика предусматривает постепенное шлифование на бумаге из карбида кремния (SiC) с уменьшающейся зернистостью, затем окончательное полирование на сукне кремниевой коллоидной суспензии. После каждой операции образцы промывались в ультразвуковой ванне. Твердость измерялась на микротвердомере ПМТ-ЗМ методом вдавливания алмазных конечников (метод Викерса). Для металлографического анализа использовался микроскоп Olympus BX51.

Работоспособность и надежность изделий из термоэлектрических материалов в значительной степени обусловлена их прочностными характеристиками, в первую очередь, пределом прочности при растяжении σ_p . Для исследуемых материалов метод прямых испытаний на растяжение крайне неточен из-за сильного влияния эксцентрикитета нагружения и трудностей правильного закрепления образца в захватах разрывной машины. Поэтому предпочтительным является метод диаметрального сжатия дисковых или цилиндрических образцов, преимущество которого заключается в том, что разрушение от растягивающих напряжений начинается внутри образца, а не на его поверхности.

Чтобы исключить инициирование разрушения образца (разрушение от высоких контактных напряжений), между образцом и опорами устанавливались прокладки. Материал прокладок и их толщина подбирались так, чтобы разрушение происходило нормальным путем — с образованием одной трещины, проходящей приблизительно по диаметру образца.

Определение плотности образцов производилось методом гидростатического взвешивания. Использовались лабораторные аналитические электронные весы фирмы «Керн» (Германия), обеспечивающие дискретность отсчета 0,01 мг, пределы допускаемой погрешности 0,1 мг. Для определения веса твердого тела в жидкости использовалась приставка фирмы «Сарториус» (Германия).

Расчет плотности проводился по известной формуле с учетом зависимости плотности дистиллированной воды от температуры. При расчете плотности образцов вносились поправка на плотность воздуха, а также учитывались конструктивные особенности приставки для определения веса тела в воде. Для получения достоверного результата производилось не менее пяти измерений для каждого образца.

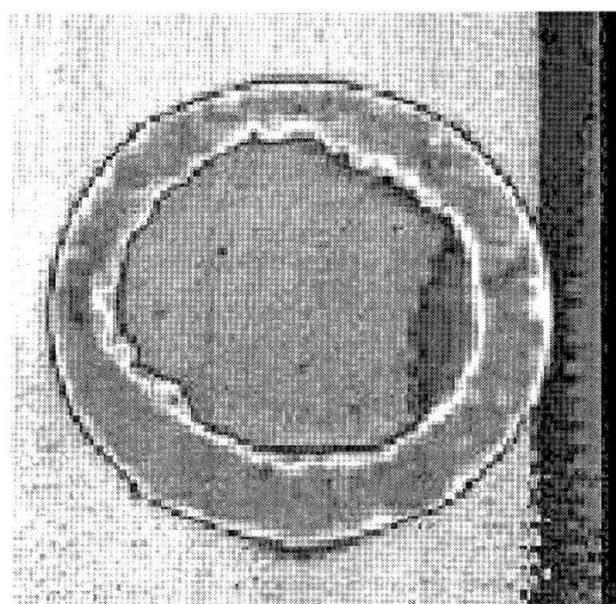


Рис. 1. Акустомикроскопическое изображение исследуемого образца, вклейенного в цилиндрическое отверстие стальной шайбы

Рентгенодифрактометрические методы измерений

Эти методы включали фазовый анализ, измерение периода решетки, определение размера областей когерентного рассеяния (OKP) микродеформаций и анализ текстуры с помощью построения обратных полюсных фигур. Проведение фазового анализа выполнялось методом дифракции рентгеновских лучей с помощью дифрактометра Bruker D8, оснащенного сцинтилляционным детектором Bruker. Рентгеновский фазовый анализ проводился по порошковой дифрактограмме, полученной в дифрактометре при симметричной съемке со сканирующим точечным детектором.

Идентификация элементарных и сложных веществ в смеси выполнялась путем сопоставления экспериментальных значений межплоскостных расстояний со стандартными значениями для различных веществ, приведенных в базе данных порошковой дифрактометрии ICDD, с помощью программы Bruker Search-Match.

Определение параметра решетки твердого раствора термоэлектрических материалов проводилось путем съемки дифрактограмм в стандартной симметричной схеме отражения.

На основе измерений периодов решетки оценивали состав твердых растворов. Периоды решетки чистых компонентов равны:

$$a\{\text{Bi}_2\text{Te}_3\} = (0,43835 \pm 5 \cdot 10^{-5}) \text{ нм};$$
$$a\{\text{Sb}_2\text{Te}_3\} = (0,4264 \pm 5 \cdot 10^{-5}) \text{ нм};$$
$$a\{\text{Bi}_2\text{Se}_3\} = (0,4134 \pm 5 \cdot 10^{-5}) \text{ нм}.$$

Оценка уширения дифракционных максимумов проводилась путем сравнения уширения линий первого и второго порядков (HKL и $2H2K2L$) с профилем, полученным для однородного эталонного материала. Точность определения углового положения дифракционных пиков составила $\pm 0,02^\circ$. Пределы допускаемой абсолютной погрешности интегральной полуширины дифракционного максимума составляют $5 \cdot 10^{-4}$ рад. Такая ошибка позволяет оценить размер ОКР с точностью до 0,5 нм, а величину микродеформации — до 0,02 %. Расчет областей когерентного рассеяния и микродеформации проводился с помощью программы Outset.

Построение обратных полосных фигур проводилось путем съемки дифрактограмм в стандартной симметричной схеме отражения.

Измерения на растровом электронном микроскопе, просвечивающая электронная микроскопия и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Методика определения элементного состава твердотельных материалов с помощью функции цифрового картирования элементов на растровом электронном микроскопе JSM-6480LV фирмы JEOL (Япония) с приставкой для энергодисперсионной спектрометрии INCA DRY COOL фирмы OXFORD INSTRUMENTS (Великобритания) позволяет проводить исследования в областях поверхности твердых тел, имеющих размеры в диапазоне 1–1000 мкм². Метод энергодисперсионной спектрометрии позволяет определять элементный состав в таких областях. Пределы допускаемой относительной погрешности измерений по данной методике составляют $\pm 5\%$.

Для проведения структурных исследований применялся просвечивающий электронный микроскоп JEM 2100 ультравысокого разрешения фирмы JEOL, Япония. Он имеет разрешение по точкам 1,9 Å и по линиям — 1,4 Å, максимальное ускоряющее напряжение 200 кВ и прямое увеличение составляет до 1,5 млн раз. Минимальный диаметр электронного пучка в режиме просвета составляет 20 нм, что позволяет получить дифракционную картину с области такого же диаметра.

Гониометрический столик позволяет позиционирование образца с точностью до нанометров и наклоняет образец по оси x на $\pm 60^\circ$ и по оси y — на $\pm 25^\circ$.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия основана на анализе энергетического распределения фотоэлектронов, эмитированных с поверхности вещества в вакууме при его возбуждении рентгеновскими фотонами, и предназначена для исследования химического состава поверхностей твердых тел.

Результаты исследования механических свойств, плотности и структуры nanostructuredных образцов p -типа

Термоэлектрические свойства объемных nanostructuredных материалов определяются не только составом исходного твердого раствора, но и существенно зависят от размера и характеристик нанопорошков, режимов

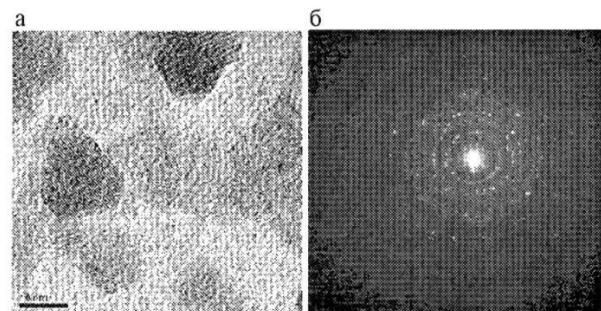
и условий их консолидации (давление, температура, время, окружающая среда), которые определяют структуру образцов наnano- и микроуровне, их фазовый состав, пористость, наличие трещин, содержание кислорода.

Оптимизация условий получения нанопорошков и исследование влияния режимов их консолидации на структуру и фазовый состав образцов, а также термоэлектрические и механические свойства выполнена на исходном твердом растворе $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$.

Полученные порошки являются однофазными. Асимметрии пика основного твердого раствора не наблюдается, что также свидетельствует об отсутствии второй фазы теллура. Средний размер ОКР равен 10 нм. Из анализа распределения можно заключить, что полученный порошок обладает достаточно однородными по размеру частицами, максимальный размер ОКР 40 нм. Микродеформаций частиц порошка в данном образце не обнаружено.

На рис. 2, а приведено типичное электронно-микроскопическое изображение частиц, полученное в просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения. Эти данные подтверждают расчет размеров областей когерентного рассеяния, сделанный по уширению дифракционных максимумов. Средний размер частиц ~ 10 нм. Форма частиц — различная (ближкая к изотропной). На том же рис. 2, б приведена электронограмма, соответствующая тройному твердому раствору $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$.

При увеличении времени механоактивации наблюдалось монотонное уменьшение среднего размера ОКР и распределение частиц по размерам становилось более однородным, однако дальнейшее увеличение времени помола приводит уже не к уменьшению, а к увеличению среднего размера ОКР. В порошке, прошедшем механоактивационную обработку в течение длительного времени, обнаружены микродеформации. Наличие микродеформаций в порошке может быть связано с неоднородностью состава твердого раствора, возникающей при длительной обработке.



Rис. 2. Электронно-микроскопическое изображение частиц порошка, полученное в просвечивающем электронном микроскопе (а), и микродифракция (б)

Для консолидации порошков были использованы методы холодного прессования с последующим спеканием и методы горячего прессования.

На рис. 3 приведен типичный участок дифрактограммы от поверхности образца, полученного холодным прессованием механоактивированного порошка без спекания. Дифракционные пики принадлежат тройному твердому раствору $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ с параметрами решетки твердого раствора: $a = 4,284 \text{ \AA}$ и $c = 30,440 \text{ \AA}$. Дифракционные линии остались сильно размытыми, как и в порошке после помола, и выпадение теллура во вторую фазу не обнаружено.

Средний размер областей когерентного рассеяния после холодного прессования равен 12 нм. Как следует из данных, приведенных на рис. 4, при холодном прессовании не только не растут ОКР, но и увеличивается однородность распределения частиц по размеру. Микро деформаций в образце не обнаружено.

Анализ показывает, что наиболее перспективным методом для создания объемных термоэлектриков с повышенной добротностью является методnanoструктуррирования эффективных термоэлектрических материалов. Создание nanoструктур за счет их искусственного выращивания в виде различного рода низкоразмерных пленочных структур представляется малоперспективным из-за дороговизны методов получения, их плохой воспроизводимости, а также практической невозможности использования такого материала в основных областях применения термоэлектрических преобразователей, что связано с ограниченной величиной переносимых тепловых потоков в низкоразмерных структурах.

Получение nanoструктурных термоэлектрических материалов, в том числе композитных, путем помола исходного материала в планетарных шаровых мельницах до размера зерна порядка нескольких нанометров с последующим прессованием под высоким давлением и отжигом представляется наиболее экономичным, а потому предпочтительным с точки зрения последующей практической реализации.

Список литературы

1. Термоэлектрическое охлаждение / Л. П. Булат, М. В. Ведерников и др. — СПб.: СПбГУНПТ, 2002.
2. Dresselhaus M. S., Chen G., Tang M. Y. et al. New Directions for Low-Dimensional Thermoelectric Materials // Adv. Mater. 2007. V. 19.
3. Булат Л. П., Драбкин И. А., Освенский В. Б. и др. О термоэлектрических свойствах объемных nanoструктур // Термоэлектрики и их применения. — СПб.: ФТИ, им. А. Ф. Иоффе РАН, 2008.
4. Bulat L. P., Drabkin I. A., Pivovarov G. I., Osvensky V. B. On thermoelectric properties of nanoscale materials // J. of Thermoelectricity. 2008. N 4.
5. Bulat L. P., Osvensky V. B., Pivovarov G. I. et al. On the effective kinetic coefficients of thermoelectric nanocomposites // Proc. 6th European Conference on Thermoelectrics, July 2–4, 2008. Paris (France).
6. Poudel B., Hao Q., Ma Yi et al. High-Thermoelectric Performance of Nanostructured Bismuth Antimony Telluride Bulk Alloys // Science. 2008. V. 320. N 5876.

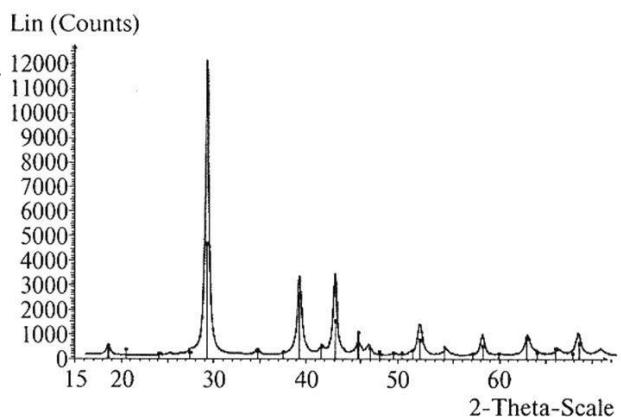


Рис. 3. Участок дифрактограммы от поверхности образца после холодного прессования

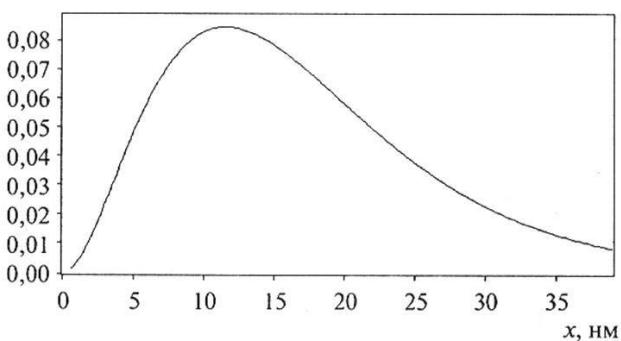


Рис. 4. Распределение колонок в блоках по длине x для образца, полученного холодным прессованием