

**ОДЕРЖАННЯ НАНОКРИСТАЛІЧНОГО Bi_2Te_3 МЕТОДОМ
СОЛЬВОТЕРМАЛЬНОГО СИНТЕЗУ З МІКРОХВИЛЬОВИМ НАГРІВОМ
І ГАРЯЧОГО ІЗОСТАТИЧНОГО ПРЕСУВАННЯ**

Марадудіна О.Н.¹, Любушкін Р.А.¹, Лойковскі В.², Іванов О.Н.¹

*(¹Об'єднаний дослідний центр «Діагностика структури й властивостей наноматеріалів»,
Белгородський державний університет, вул. Перемоги, 85, Белгород, 308015, Росія;*

*²Інститут фізики високих тисків, Польська академія наук, вул. Соколовська, 29/37,
Варшава, 01-142, Польща)*

- *Наноструктурний матеріал на основі Bi_2Te_3 отримано методом сольвотермального синтезу з мікрохвильовим нагрівом і гарячого ізостатичного пресування. Знайдено оптимальні умови синтезу нанопорошку Bi_2Te_3 . Встановлено, що гаряче ізостатичне пресування нанопорошків за температури 300°C і тиску 2, 4, 6 і 8 ГПа дає можливість одержати однорідний і щільний матеріал на основі Bi_2Te_3 із середнім розміром зерна від 60 до 100 нм.*

Вступ

Термоелектричні матеріали становлять інтерес для застосування в пристроях генерування електроенергії й твердотілого охолодження завдяки багатьом привабливим властивостям (тривалий ресурс, відсутність виділення токсичних газів, рухливих деталей, невеликий об'єм техобслуговування і т.д.). У цей час сполуки на основі телуриду вісмуту відомі як найкращі термоелектричні матеріали для застосувань поблизу кімнатної температури. Сплави на основі Bi_2Te_3 прийнятні для деяких спеціальних застосувань, але набагато меншою мірою для промислового охолодження у великому масштабі. Низка досліджень сконцентрована на оптимізації сполуки, легуванні іншими важкими металами, оптимізації конструкції обладнання і т.д. з метою поліпшення термоелектричних властивостей матеріалів на основі Bi_2Te_3 . Однак помітного поліпшення термоелектричного ККД цих матеріалів не відбулося, і безрозмірна добротність (ZT) упродовж багатьох років дорівнювала приблизно одиниці.

Відповідно теоретичним і експериментальним дослідженням, термоелектричні наноматеріали, такі як квантові ями, надгратки, квантові дроти, нанозернисті тонкі плівки, об'ємні наноккомпозити демонструють набагато вищі коефіцієнти термоЕРС, ніж їх традиційні альтернативи [1 – 4].

Об'ємні наноструктурні матеріали вважаються сьогодні одними з перспективних термоелектричних матеріалів. Для виготовлення наноструктурних термоелектричних матеріалів з відтвореними й поліпшеними властивостями слід розробити спеціальну технологію.

Один з технологічних підходів заснований на таких двох етапах [5].

1. Синтез нанопорошку термоелектричного матеріалу з бажаною структурою, фазовою й елементною сполукою, розміром і формою часток і т.д.
2. Ущільнення синтезованого нанопорошку із застосуванням пресування й високотемпературної обробки для збереження наноструктури й одержання щільного зразка з досить високою механічною міцністю й термоелектричними параметрами.

У пропонованій праці така технологія на основі сольвотермального синтезу з мікрохвильовим нагрівом і гарячого ізостатичного пресування використана для одержання наноструктурного матеріалу на основі Bi_2Te_3 .

Експериментальна процедура

Нанопорошки телуриду вісмуту було отримано методом сольвотермального синтезу з мікрохвильовим нагрівом у замкненому реакторі ERTEC (Модель 02-02). Як відомо, порівняно

із традиційними методами мікрохвильове нагрівання переважає дуже малою тривалістю, простотою й енергоефективністю, невеликим розміром часток продуктів, вузьким діапазоном розподілу розмірів часток і високою чистотою [6].

Як вихідні компоненти використовувалися чисті для аналізу Bi_2O_3 , TeO_2 і етиленгліколь. Застосовувався 110 мол автоклав з нержавіючої сталі із вкладкою з тефлону, а температура регулювалася за допомогою термостата з регулюванням температури цифрового типу. Мікрохвильове нагрівання здійснювалося в 300 Вт мікрохвильовій печі з робочою частотою 2450 кГц.

Етиленгліколь застосовувався як розчинник і відновлювач у ході реакції. Для визначення оптимальних умов реакції застосовувалися кілька маршрутів синтезу (таблиця 1). Після синтезу продукт реакції, (чорний осад), промивали спиртом, а потім центрифугували й просушували.

Морфологію й структуру синтезованого порошку характеризували за допомогою рентгенівської дифракції із застосуванням дифрактометра Rigaku Ultima IV з випромінюванням CuK_α електронного мікроскопа, що просвічує, JEM-2010 і растрового електронного мікроскопа Цейсса LEO 1530.

Синтезовані нанопорошки піддавали гарячому ізостатичному пресуванню за температури $300^\circ C$ упродовж 5 хвилин. Застосовувався тиск 2, 4, 6 і 8 ГПа. Потім мікроструктуру ущільненого матеріалу було досліджено за допомогою рентгенівської дифракції, растрового електронного мікроскопа й енергорозсіюючого рентгенівського мікроаналізу із застосуванням растрового електронного мікроскопа Quanta 600 FEG.

Результати й дискусія

Фазові сполуки зразків порошку, синтезованих у різних умовах, представлено в таблиці 1.

Аналіз рентгенограм, проведений за кімнатної температури, показує, що сольвотермальний синтез із мікрохвильовим нагрівом дає можливість одержувати однофазні порошки сполуки Bi_2Te_3 (група просторової симетрії $R-3m$) з наступними параметрами: температура $250^\circ C$, тиск 15 атм, тривалість синтезу 50 хв, за співвідношенням Bi_2O_3 і TeO_2 рівному 1:1. Дифракційні піки порошку Bi_2Te_3 можна точно індексувати за допомогою стандартних дифракційних площин гексагонального Bi_2Te_3 . Цей порошок, синтезований в оптимальних умовах, був використаний для подальшого дослідження.

Таблиця 1

Параметри й результати сольвотермального синтезу порошків з мікрохвильовим нагрівом

Реагенти	Параметри синтезу	Фазова сполука
Етиленгліколь – 60 мол $m(Bi_2O_3) - 4.6$ г $m(TeO_2) - 2.3$ г	Температура – $280^\circ C$, Тиск – 25 атм Тривалість реакції – 100 хв	$Bi_2Te_3, Bi, BiTe$
Етиленгліколь – 60 мол $m(Bi_2O_3) - 4.6$ г $M(TeO_2) - 3$ г	Температура – $280^\circ C$ Тиск – 37 атм Тривалість реакції – 45 хв	Bi_2Te_3, Bi, Te
Етиленгліколь – 60 мол $m(Bi_2O_3) - 2.3$ г $m(TeO_2) - 1.5$ г	Температура – $250^\circ C$ Тиск – 30 атм Тривалість реакції – 35хв	Bi_2Te_3, Bi, Bi_4Te_3
Етиленгліколь – 60 мол $m(Bi_2O_3) - 2.3$ г $m(TeO_2) - 2.3$ г	Температура – $250^\circ C$ Тиск – 15 атм Тривалість реакції – 50 хв	Bi_2Te_3
Етиленгліколь – 60 мол $m(Bi_2O_3) - 2.3$ г $m(TeO_2) - 2.45$ г	Температура – $250^\circ C$ Тиск – 20 атм Тривалість реакції – 35 хв	Bi_2Te_3, Bi_4Te_3

Морфологію порошку Bi_2Te_3 досліджено за допомогою растрового електронного мікроскопа (РЕМ) (рис. 1). Встановлено, що після синтезу порошок складається з агломерату часток середнього розміру 200 нм. Зображення, отримане за допомогою просвітчастого електронного мікроскопа (ПЕМ) на рис. 2, показує типову морфологію порошоків, отриманих за допомогою сольвотермального синтезу з мікрохвильовим нагріванням. Видно, що порошок містить наночастки середнього розміру близько 30 нм.

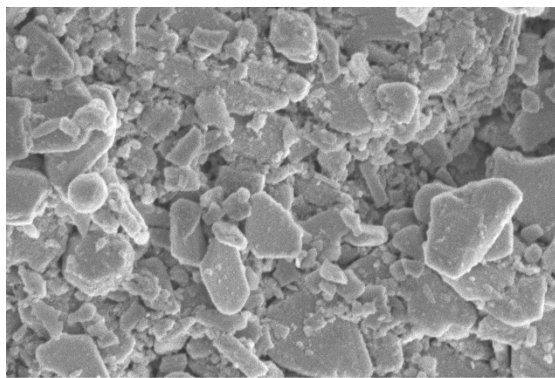


Рис. 1. Морфологія порошку Bi_2Te_3 , досліджена за допомогою РЕМ.

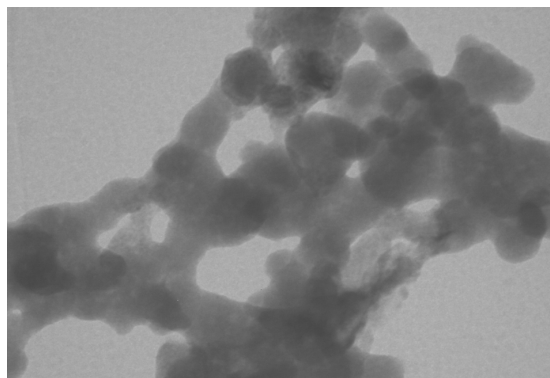


Рис. 2. Нанокристали порошку Bi_2Te_3 , досліджені за допомогою ПЕМ.

Утворення гексагональних нанопластин Bi_2Te_3 може бути викликане їх анізотропною структурою. Відомо, що кристал Bi_2Te_3 складається з 15 шарів, покладених уздовж осі c , і являє собою комбінацію трьох блоків гексагональних шарів, де кожний блок складається з п'яти атомів ($\text{Te}_1\text{-Bi-Te}_2\text{-Bi-Te}_1$). Зв'язок всередині шару $\text{Te}_1\text{-Bi-Te}_2\text{-Bi-Te}_1$ вважається ковалентним, тоді як зв'язок між шарами $\text{Te}_1\text{-Te}_1$ здійснюється за рахунок сил Ван-Дер-Ваальса [7].

Рентгенограми зразків, ущільнених методом гарячого ізостатичного тиску за 2, 4, 6 і 8 ГПа, показано на рис. 3. На відміну від вихідного порошку, фазова сполука, визначена за допомогою рентгенограми, показала наявність Bi_2Te_3 (група просторової симетрії $R\text{-}3m$) і BiTe ($P\text{-}3m1$). Тому за високої температури й високого тиску частина фази Bi_2Te_3 трансформується у фазу BiTe .

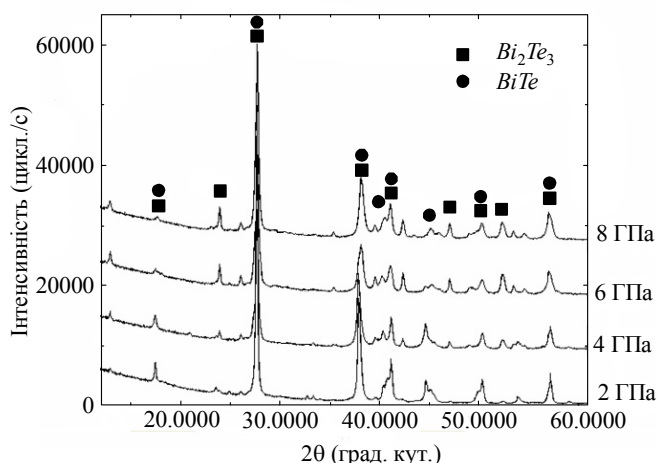


Рис. 3. Рентгенограми матеріалів на основі Bi_2Te_3 , ущільнених методом гарячого ізостатичного тиску за температури 300°C і тиску 2, 4, 6 і 8 ГПа.

Мікроструктури матеріалів, ущільнених за різних значень гарячого ізостатичного тиску, показано на рисунку 4. Видно, що ущільнені матеріали мають однорідну безпористу

нанокристалічну структуру. Розмір зерна досліджуваного матеріалу не залежить від гарячого ізо статичного тиску, і середній розмір зерна коливається від 60 до 100 нм.

Експерименти із застосуванням енергорозсіюючого рентгенівського мікроаналізу підтвердили однорідний розподіл елементів Bi і Te у матеріалі. Типову картину, отриману в ході енергорозсіюючого рентгенівського мікроаналізу для одного зі зразків, показано на рис. 5.

У процесі попереднього випробування провідності матеріалів, ущільнених за різних значень гарячого ізо статичного тиску, виявлено складні залежності питомого опору, рухливості носіїв і тиску носіїв від тиску. Необхідно розбудовувати додаткові дослідження для розуміння особливостей електричних властивостей наноструктурних матеріалів на основі Bi_2Te_3 . Деякі характеристики матеріалів на основі Bi_2Te_3 наведено в таблиці 2.

У цей час визначаються термоелектричні властивості наноструктурних матеріалів на основі Bi_2Te_3 .

Висновки

Однофазні пластинчасті кристали Bi_2Te_3 з однорідною гексагональною морфологією було швидко синтезовано за допомогою сольвотермального методу з мікрохвильовим нагрівом упродовж 50 хвилин за $250^\circ C$ і 30 атм. Синтезований нанопорошок складається з агломерату часток із середнім розміром 200 нм, що містять кристали розміром близько 30 нм. Методом гарячого ізо статичного пресування порошків за температури $300^\circ C$ і тиску 2, 4, 6 і 8 ГПа отримано однорідний матеріал на основі Bi_2Te_3 із середнім розміром зерен 60 – 100 нм.

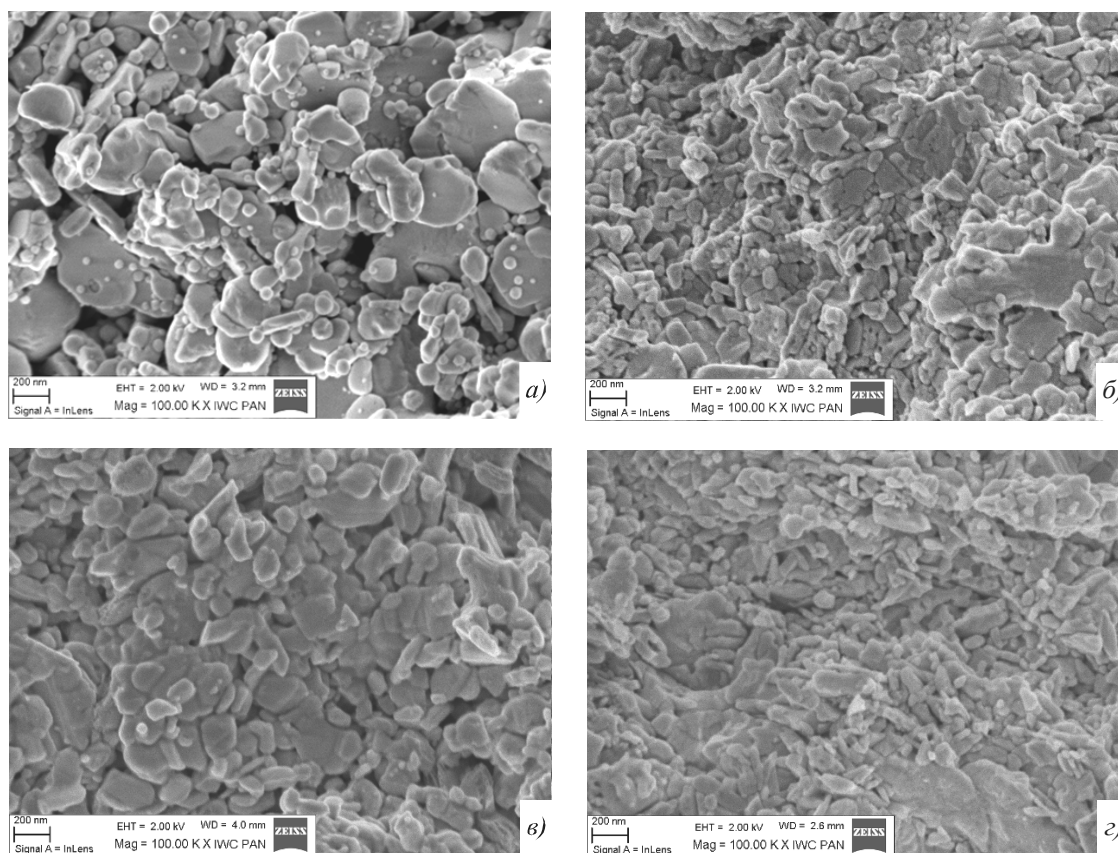


Рис. 4. Мікроструктура матеріалів на основі Bi_2Te_3 , ущільнених методом гарячого ізо статичного пресування за температури $300^\circ C$ і тиску 2 (а), 4 (б), 6 (в) і 8 ГПа (г).

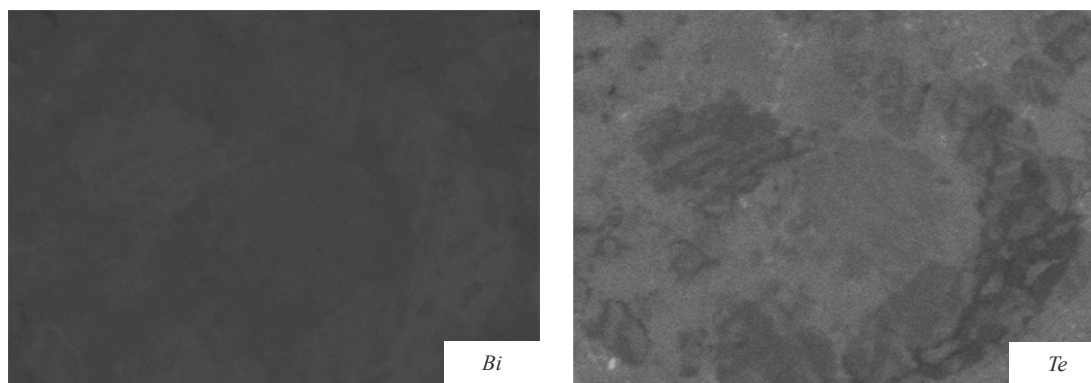


Рис. 5. Типова картина, отримана в ході енергорозсіюючого мікроаналізу на матеріалі Bi_2Te_3 , ущільненому методом гарячого ізостатичного пресування за температури $300^\circ C$ і тиску 2 ГПа.

Таблиця 2

Характеристики матеріалів на основі Bi_2Te_3

Тиск, ГПа	Середній розмір зерна, нм	Питомий опір, Ом·см	Рухливість носіїв, В/(см ² ·сек)	Густина носіїв, 10 ²⁰ , см ⁻³
2	140	0.0142	1.98	2.23
4	90	0.00199	14.9	2.11
6	120	0.0256	1.54	1.69
8	65	0.0146	1.07	4

Подяка. Ця робота виконана за фінансової підтримки Міністерства освіти й науки Російської Федерації в рамках Контракту № 16.552.11.7004.

Література

1. 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.*, **A92**, 321-324 (2008).
2. Liu K., Wang J., Liu H., Xiang D., Preparation and characterization of nanostructured Bi_2Se_3 and $Sn_{0.5}-Bi_2Se_3$, *Rare Metals*, **28** (2), 112-116 (2009).
3. Harman T.C., Walsh M.P., Laforge B.E., Turner G.W., Nanostructured thermoelectric materials, *J. Electron. Materials*, **34**(5), L19-L22 (2005).
4. Minnich A.J., Dresselhaus M.S., Ren Z.F., Chen G., Bulk nanostructured thermoelectric materials: current research and future prospects, *Energy Environ. Sci.*, **2**, 466-479 (2009).
5. Lyubushkin R.A., Maradudina O.N., Ivanov O.N., Sirota V.V., Preparation of thermoelectric nanomaterials based on $(Sb_{1-x}Bi_x)_2Te_3$ solid solutions, *Physical Surface Engineering*, **8**(3), 271-275 (2010).
6. Zhou B., Zhao Y., Pu L., Zhu J.-J., Microwave-assisted synthesis of nanocrystalline Bi_2Te_3 , *Materials Chemistry and Physics*, **96**, 192-196 (2006).
7. Fan X.A., Yang J.Y., Xie Z., Li K., Zhu W., Duan X.K., Xiao C.J., Zhang Q.Q., Bi_2Te_3 hexagonal nanoplates and thermoelectric properties of n -type Bi_2Te_3 nanocomposites, *J. Phys. D.: Appl. Phys.*, **40**, 5975-5979 (2007).

Надійшла до редакції 07.05.2011.