

Структура пластин твердого раствора $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.3}\text{Te}_{2.7}$, полученных кристаллизацией в плоской полости методом Бриджмена

© В.Д. Демчегло¹, А.И. Воронин¹, Н.Ю. Табачкова¹, В.Т. Бублик¹, В.Ф. Пономарев²

¹ Национальный исследовательский технологический университет МИСиС,
119079 Москва, Россия

² Общество с ограниченной ответственностью Научно-производственное объединение „Кристалл“,
141060 Королев, Россия

E-mail: demcheglo@misis.ru

(Получена 31 января 2017 г. Принята к печати 8 февраля 2017 г.)

Проведен анализ анизотропии свойств твердого раствора $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.3}\text{Te}_{2.7}$ с помощью построения указательных поверхностей для коэффициентов термоэлектрической эффективности и термического расширения. Текстура является важным фактором, формирующим анизотропию свойств и технологическую пригодность слитка для изготовления модулей. Проведен анализ анизотропии свойств на основе изучения текстуры в слитках, полученных модифицированным методом Бриджмена (выращивание термоэлектрических пластин в плоской полости). Анализ текстуры показал, что для предложенного метода кристаллизации существенным фактором, влияющим на формирование структуры термоэлектрического материала, является не только скорость кристаллизации, но и конструктивное исполнение кристаллизационной полости. При уменьшении толщины пластины в результате изменения условий теплоотвода в тонком зазоре можно получить более совершенную структуру.

DOI: 10.21883/FTP.2017.08.44789.58

В диапазоне температур 250–450 К наиболее перспективными термоэлектрическими материалами остаются твердые растворы на основе теллурида висмута. В этом температурном диапазоне они могут использоваться как для систем охлаждения, так и в качестве генераторных материалов при относительно невысокой температуре (низкопотенциального) источника тепла. В последнее время особый интерес проявляется к наноструктурированным термоэлектрическим материалам, в которых наблюдается значительное увеличение параметра термоэлектрической эффективности Z [1–3]. Но и в материалах, полученных кристаллизацией из расплава, тоже можно добиться увеличения термоэлектрической эффективности до 70% [4–7].

Одной из существенных проблем получения слитков термоэлектрических материалов методом кристаллизации из расплава является проблема напряжений, которые приводят к растрескиванию и разрушению материала при дальнейшей механической обработке в процессе изготовления термоэлементов.

Уровень напряжений в слитках определяется как температурными градиентами, так и анизотропией коэффициентов термического расширения (КТР) соседних зерен с разной ориентировкой и положением границ между ними, а также возможной химической неоднородностью материала.

В данной работе объектом исследования служили образцы термоэлектрического материала n -типа проводимости на основе твердого раствора $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$, полученного кристаллизацией из расплава модифицированным методом Бриджмена [8], который заключается в выращивании термоэлектрических пластин в плоской полости. Проведен анализ анизотропии свойств с

помощью построения указательных поверхностей для коэффициентов термоэлектрической эффективности и термического расширения. Структуру исследовали методом рентгеновской дифрактометрии на установке D8 Discover фирмы Bruker.

Для анализа кристаллографической анизотропии и связанной с ней анизотропии физических свойств была построена диаграмма анизотропии термоэлектрической эффективности Z для тройного твердого раствора $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ (рис. 1). Сечение эллипсоидов вращения описывается уравнением указательной поверхности тензора:

$$x_i^2/x_{\max}^2 + y_i^2/y_{\max}^2 = 1.$$

где x_i, y_i соответствуют текущим координатам — значениям свойства; x_{\max}, y_{\max} — максимальные значения этих свойств. Значения электропроводности и теплопроводности вдоль плоскостей спайности и перпендикулярно к ним были взяты из работы [9].

Из анализа формы эллипсоида вращения термоэлектрической эффективности следует, что рассеяние ориентировок в пределах ± 5 угловых градусов существенно не сказывается на величине Z .

Из-за анизотропии коэффициента термического расширения межзеренные напряжения также определяются ориентировкой соседних зерен и положением границы между ними. Так как между плоскостями спайности (0001) действуют слабые ван-дер-ваальсовы связи, именно по этим плоскостям и происходит чаще всего разрушение материала. Только для сопрягающихся зерен, ориентированных таким образом, что ось текстуры параллельна плоскости спайности, а граница между ними параллельна оси слитка, могут создаваться минимальные межзеренные напряжения. Если граница

делит угол между осями c соседних зерен пополам, то напряжения из-за разницы КТР отсутствуют. Чем значительнее граница отклонена от этого направления, тем больше напряжения. Максимальные напряжения появляются, если сопрягаются зерна, оси которых взаимно перпендикулярны ($\delta_{\parallel}/\delta_{\perp} \approx 2$), что крайне неблагоприятно с точки зрения механической прочности полученных слитков. На рис. 2 приведена диаграмма анизотропии коэффициента термического расширения двух соседних зерен, чьи плоскости спайности перпендикулярны друг другу. Значения КТР, указанные на рис. 2 приведены

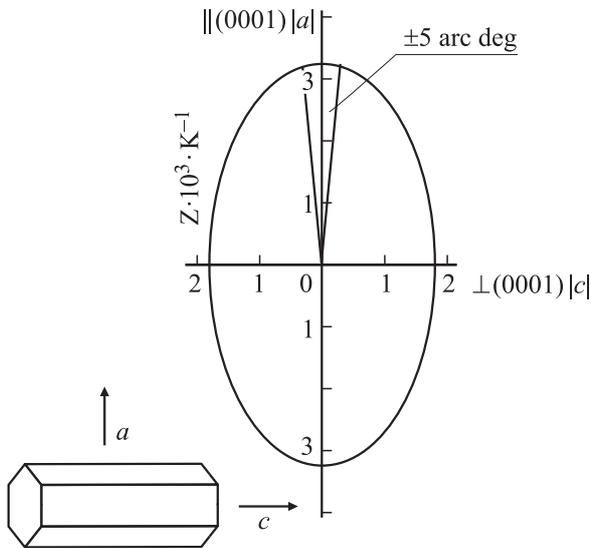


Рис. 1. Указательная поверхность коэффициента термоэлектрической эффективности для гексагональной симметрии (эллипсоид вращения) для твердого раствора $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$.

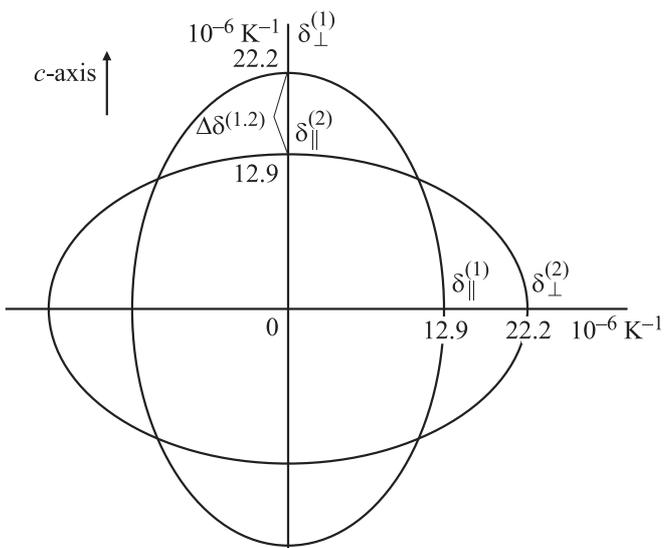


Рис. 2. Диаграмма анизотропии коэффициента термического расширения двух соседних зерен, чьи плоскости спайности перпендикулярны друг другу.

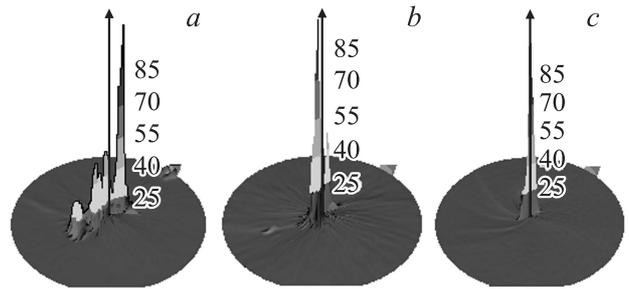


Рис. 3. ППФ (11.0) для средней части пластин, полученных при скорости кристаллизации 1.2 (a), 0.3 (b) и 0.15 мм/мин (c). Стрелка на изображениях показывает центр ППФ и совпадает с осью роста кристалла. В плоскости рисунка показано рассеяние ориентировки зерен относительно оси роста слитка. Высота пиков указана в относительных единицах и пропорциональна объемной доле зерен с данной ориентацией.

в работе [10]. Учитывая, что материал легко разрушается по плоскостям спайности, наличие термоупругих напряжений ухудшает механические свойства слитков в процессе резки слитков на пластины.

При кристаллизации термоэлектрического материала в плоской полости (вариант метода Бриджмена) слиток получается в виде пластины. В результате использования метода выращивания в плоской полости получаются материалы со структурой, в которой плоскости спайности не только параллельны направлению роста кристалла (что характерно для зонной плавки), но и практически параллельны между собой и поверхности пластины, что позволяет избежать термоупругих напряжений, возникающих при сопряжении зерен с разным коэффициентом термического расширения. Слиток получается в виде пластины толщиной, равной размеру сечения ветви, более удобной как для контроля характеристик, так и для последующей резки на ветви.

С помощью анализа текстуры можно охарактеризовать преимущественную ориентировку зерен в образце. В настоящей работе анализ текстуры проводили построением прямых полюсных фигур (ППФ). ППФ показывает распределение нормалей к плоскостям с заданными индексами по отношению к внешней системе координат. Распределение нормалей (полюсная плотность) характеризует объем зерен с данной ориентацией. С помощью построения ППФ (11.0) можно оценить рассеяние ориентировки зерен относительно оси роста слитка, и таким образом оценить влияние рассеяния полюсов (11.0) на электрофизические параметры. С помощью построения ППФ (0001) можно оценить отклонение плоскостей спайности от поверхности пластины. Угловое расстояние между полюсами (0001) определяет величину термоупругих напряжений, вызванных анизотропией КТР в поликристаллическом материале.

Скорость кристаллизации, температурный градиент и толщина пластины формируют форму фронта кристаллизации и, следовательно, текстуру. Исследование вли-

яния скорости кристаллизации на текстуру проводили на пластинах толщиной 0.5 мм, затем при выбранной скорости кристаллизации пластины наблюдали изменение текстуры в зависимости от увеличения толщины пластины.

ППФ (11.0) для центральной части пластин, полученных при разной скорости кристаллизации, приведены на рис. 3. ППФ представлены в виде объемных 3D-изображений с указанием величин полюсных плотностей (высота пика пропорциональна величине полюсной плотности).

В пластинах, выращенных при скорости кристаллизации 1.2 мм/мин, наблюдается дендритная микроструктура, так как данный тип кристаллизации характеризуется случайными кристаллографическими ориентировками кристаллов по отношению к оси роста. На ППФ (11.0) наблюдаются зерна с различной ориентировкой нормалей к плоскостям (11.0) по отношению к оси роста (рис. 3, *a*). Нормали к плоскостям (11.0) отклонены на различные расстояния (0–25 угл. град.) от оси роста. Текстура по длине слитка принципиально не меняется.

Уменьшение скорости кристаллизации пластины до 0.3 мм/мин привело к подавлению дендритного типа кристаллизации. Результаты исследования текстуры показывают, что до середины пластины нормали к плоскостям (11.0) ориентированы вдоль оси роста с небольшим рассеянием текстуры до 3–4 угл. град. в центре и на периферии пластины (рис. 3, *b*). По характеру изменения ориентировки зерен по сечению пластины можно предположить, что фронт кристаллизации практически плоский. До середины пластины характер текстуры и ее распределение по сечению практически не меняются. На расстоянии 30 мм от начала пластины в центральной части ориентировка зерна сохраняется, но на краях пластины появляются небольшие зерна с отличной от основного объема ориентировкой. Далее отклонение плоскостей спайности от оси слитка на краях пластины увеличивается и составляет с одного края 5 и 8 угл. град., с другого края — до 10 угл. град. Такое изменение текстуры говорит об искривлении фронта кристаллизации.

Получить четкую текстуру (11.0) с рассеянием ≤ 5 угл. град. удалось при скорости кристаллизации пластины 0.15 мм/мин (рис. 3, *c*). Отклонение оси текстуры от оси слитка ≤ 5 угл. град. позволяет сохранить максимальный уровень термоэлектрических свойств.

Исследование ориентации плоскостей спайности (0001) относительно плоскости пластины проводили на образцах толщиной 0.5 мм, полученных при скорости кристаллизации 0.3 и 0.15 мм/мин. При скорости кристаллизации 0.3 мм/мин, нормали к (0001) в средней части пластины отклоняются в разные стороны от плоскости пластины на 2–10 угл. град.

При уменьшении скорости кристаллизации пластины до 0.15 мм/мин нормали к плоскостям спайности (0001) параллельны нормали к плоскости пластины либо отклонены от нее на ≤ 3 угл. град. Данная ориентация плоскостей спайности относительно плоскости пластины

положительно сказывается на прочностных характеристиках материала.

Исследования структуры показали, что при оптимальной скорости кристаллизации для пластины толщиной 0.5 мм плоскости спайности ориентируются почти параллельно плоскости пластины и оси роста, что позволяет максимально использовать анизотропию физических и механических свойств, характерную для ромбоэдрической кристаллической решетки твердых растворов на основе халькогенидов Bi и Sb.

Исследование изменения текстуры относительно оси роста и плоскости пластины проводили на пластинах толщиной 0.5, 1 и 1.4 мм, полученных при скорости кристаллизации 0.15 мм/мин. Четкая текстура материала, при которой плоскости спайности ориентированы параллельно оси роста, наблюдается только для пластин толщиной 0.5 мм. При толщине пластины 1 мм нормали к плоскостям (11.0) для разных зерен отклоняются от оси пластины до 10 угл. град. Наблюдается изгиб формы фронта кристаллизации. По длине пластины толщиной 1 мм текстура принципиально не меняется. При толщине пластины 1.4 мм нормали к плоскостям (11.0) отклоняются от оси роста до 15 угл. град. Исследование текстуры по длине пластины толщиной 1.4 мм показало, что после середины пластины отклонение нормалей к плоскостям (11.0) от оси пластины увеличивается и достигает 20 угл. град.

Контроль кристаллографических плоскостей (0001) относительно плоскости пластины также показал, что при увеличении толщины пластины возрастает разориентировка плоскостей спайности относительно друг друга и плоскости пластины.

Таким образом, анализ текстуры показал, что для предложенного метода кристаллизации существенным фактором, влияющим на формирование структуры твердых растворов термоэлектрического материала, является не только скорость кристаллизации, но и конструктивное исполнение кристаллизационной полости. Можно предположить, что при уменьшении толщины пластины в результате изменения условий теплоотвода в тонком зазоре можно получить более совершенную структуру.

Список литературы

- [1] Y. Lan, A.J. Minnich, G. Chen, Z. Ren. *Adv. FM*, **20**, 357 (2010).
- [2] M. Zebbarjadi, K. Esfarjani, M.S. Dresselhaus, Z.F. Ren, G. Chen. *Energy & Environ. Sci.*, **5**, 5147 (2012).
- [3] W. Liu, X. Yan, G. Chen, Z. Ren. *Nano Energy*, **1**, 42 (2012).
- [4] И.В. Коробейников, Л.Н. Лукьянова, Г.В. Воронцов. *ФТТ*, **56** (2), 263 (2014).
- [5] С.В. Овсянников, Ю.А. Григорьева, Г.В. Воронцов. *ФТТ*, **54** (2), 246 (2012).
- [6] В.В. Щенников, И.В. Коробейников, Н.В. Морозова. *ТЭ*, **6**, 41 (2013).
- [7] В.В. Щенников, И.В. Коробейников, Г.В. Воронцов. *ТЭ*, **5**, 32 (2013).

- [8] Ю.М. Белов, Н. Маекава. *Литая пластина, изготовленная из термоэлектрического материала* (Патент РФ, 2160484) с. 5.
- [9] Л.Д. Иванова, Ю.В. Гранаткина, Ю.А. Сидоров. Неорг. матер., **35** (1), 44 (1999).
- [10] Б.М. Гольцман, В.В. Кудинов, И.А. Смирнов. *Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3* (М., Наука, 1972) с. 320.

Редактор А.Н. Смирнов

Structure of $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.3}\text{Te}_{2.7}$ solid solution plates, made by crystallization in flat cavity using Bridgman method

V.D. Demcheglo¹, A.I. Voronin¹, N.Yu. Tabachkova¹,
V.T. Bublik¹, V.F. Ponomaryov²

¹ National University of Science and Technology

„MISIS“,

119079 Moscow, Russia

² Crystal Ltd.,

141060 Korolyov, Russia

Abstract Anisotropy of properties of $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.3}\text{Te}_{2.7}$ solid solution was analyzed through index surfaces of thermoelectric efficiency and thermal expansion coefficients. It has been shown that both anisotropy of properties and technological applicability of ingots in terms of module manufacturing are largely determined by texture. Anisotropy of properties was analyzed on the example of texture of ingots, made by a modified Bridgman method (growing thermoelectric plates in flat cavity). For this method, texture analysis has shown that not only the speed of crystallization determines the structure of thermoelectric materials, but the construction of cavity as well. Thickness reduction, achieved by changing heat removal conditions in thin gap, allows producing a better structure.