

УДК 621.315.592

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ НА МИКРОСТРУКТУРУ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ С МАТРИЦЕЙ НА ОСНОВЕ $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ И ВКЛЮЧЕНИЯМИ КОБАЛЬТА

© 2023 г. М. Жежу^{1, *}, А. Е. Васильев², О. Н. Иванов^{1, 2}

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Белгородский государственный технологический университет имени В.Г. Шухова”, Белгород, Россия

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Белгородский государственный национальный исследовательский университет”, Белгород, Россия

*E-mail: marina_jeju@mail.ru

Поступила в редакцию 05.12.2022 г.

После доработки 23.12.2022 г.

Принята к публикации 27.02.2023 г.

Исследовано влияние температуры искрового плазменного спекания на процесс формирования частиц наполнителя Co в матрице $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$. В результате высокотемпературного диффузионного перераспределения атомов материалов матрицы и наполнителя и химического взаимодействия между этими материалами, в композите $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9} + 0.33$ мас. % Co образуются частицы наполнителя типа “ядро–оболочка” Co@CoTe_2 . При увеличении температуры спекания доля “оболочки CoTe_2 ” в частицах увеличивается, а доля “ядра Co” уменьшается. Такое поведение обусловлено увеличением коэффициента диффузии Co в матрице $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ с ростом температуры спекания. Концентрационные профили распределения Co в матрице $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$, определяемые диффузией, хорошо описываются с помощью второго закона Фика для диффузии из ограниченного источника диффундирующего вещества. Коэффициент диффузии Co растет при увеличении температуры спекания в соответствии с законом Аррениуса и с энергией активации ~ 0.61 эВ.

DOI: 10.31857/S0367676523701351, EDN: VKIQNH

ВВЕДЕНИЕ

Разработка композитов (нанокомпозитов), состоящих из термоэлектрической матрицы с включениями наполнителя с различными свойствами, размерами и размерностью является одним из эффективных способов получения термоэлектрических материалов с повышенной термоэлектрической добротностью. В таких композитах включения действуют как центры рассеяния для электронов, что влияет на электропроводность (σ) композита, и для фононов, что влияет на его теплопроводность (k). В настоящее время активно изучаются термоэлектрические композиты, состоящие из матрицы на основе теллурида висмута Bi_2Te_3 , для которой в качестве включений используют магнитоактивные элементы M ($M = \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Co}$) [1, 2]. Наличие магнитных моментов у атомов включений приводит к появлению новых физических механизмов, которые дополнительно влияют на транспортные свойства (σ и k) композита, что в принципе позволяет оптимизировать эти свойства с целью повышения термоэлектри-

ческой добротности материала [3, 4]. Существенной особенностью микроструктуры термоэлектрических композитов с магнитоактивными включениями является формирование в них частиц наполнителя типа “ядро–оболочка” $M@M\text{Te}_2$, состоящих из металлического “ядра M”, соответствующего материалу наполнителя, и “оболочки $M\text{Te}_2$ ”, соответствующего материалу, который образуется в результате химического взаимодействия материалов матрицы и наполнителя в процессе получения композита. Первичным механизмом формирования частиц “ядро–оболочка” является высокотемпературное диффузионное перераспределение атомов материалов матрицы и наполнителя в процессе синтеза композита из исходных порошков матрицы и наполнителя. Формирование частиц “ядро–оболочка” обеспечивает дополнительную возможность влияния на степень неоднородности композита, и, таким образом, на его транспортные свойства. Учитывая, что именно диффузионный процесс определяет формирование частиц наполнителя типа “ядро–оболочка” в

термоэлектрических композитах с магнитоактивными включениями, а коэффициент диффузии зависит от температуры диффузионного процесса, можно заключить, что температура спекания композита будут определять такие его микроструктурные характеристики, как общий размер частиц наполнителя, а также соотношение размеров ядра и оболочки.

Целью настоящей работы явилось установление закономерностей влияния температуры искрового плазменного спекания на микроструктуру включений “ядро–оболочка”, формирующихся в термоэлектрических композитах $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ (матрица) + 0.33 мас. % Co (наполнитель).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для получения исследуемых композитов использовали исходные порошки материалов матрицы $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ и наполнителя Co. Исходный порошок $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ синтезировали полиольным методом. Прекурсоры Bi_2O_3 , NaHSeO_3 и TeO_2 высокой степени чистоты, взятые в необходимом стехиометрическом соотношении, растворяли в этиленгликоле с добавлением щелочного агента (KOH). Полученный раствор переносили в круглодонную колбу и нагревали до температуры кипения при постоянном перемешивании. После удаления воды, колбу с раствором герметично закрывали обратным холодильником и выдерживали в течение 4 ч при температуре 458 К. После охлаждения до комнатной температуры полученную суспензию центрифугировали для отделения порошка $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$, который затем промывали изопропиловым спиртом и ацетоном. Полученный порошок высушивали в вакуумном шкафу при температуре 373 К в течение 12 ч. Исходный порошок Co получали восстановлением из $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Для этого $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и координирующий агент $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (лимонная кислота), взятые в соотношении 1 : 1.5, растворяли в этиленгликоле с добавлением щелочи KOH. Смесь нагревали до температуры 353 К при постоянном перемешивании до полного растворения прекурсоров. После охлаждения полученного раствора до комнатной температуры, в него медленно вводили восстанавливающий агент гидразингидрат $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Реакционную смесь нагревали до температуры 353 К и выдерживали 6 ч до завершения процесса восстановления $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^0$. Полученный порошок промывали изопропиловым спиртом и ацетоном до полного удаления примесей.

Для получения композитов $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ + 0.33 мас. % Co исходные порошки материалов матрицы и наполнителя, взятые в необходимом соотношении, тщательно перемешивали с помо-

щью агатовых шаров в планетарной мельнице в течение 30 мин при частоте вращения 100 об./мин. Полученную смесь консолидировали методом искрового плазменного спекания (ИПС) на установке SPS-25/10 при давлении 40 МПа в течение 5 мин в вакууме ($2 \cdot 10^{-2}$ Торр) при различных температурах спекания $T_{\text{сп}}$, равных 598, 623, 648, 673 и 698 К. В результате процесса ИПС были получены цилиндры $\varnothing 20 \times 15$ мм.

Плотность исследуемых образцов определяли методом Архимеда. Для определения типа и параметров кристаллической структуры и фазового состава, как исходных порошков, так и образцов композитов, использовали рентгеноструктурный анализ (РФА, дифрактометр Rigaku Ultima IV с CuK_α -излучение). Для изучения особенностей микроструктуры композитов использовали растровую электронную микроскопию (РЭМ, микроскоп Nova NanoSEM 450). Для получения профилей распределения элементов во включениях наполнителя композитов использовали энергодисперсионную рентгеновскую спектроскопию (EDS). Для регистрации фазового контраста на поверхности образцов, связанного с формированием и пространственным распределением различных фаз, использовали метод BSE (метод обратно рассеянных электронов).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно результатам РФА, исходный порошок $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ был однофазным и соответствовал гексагональной структуре $R\bar{3}m$ с параметрами решетки $a = 0.4304$ нм и $c = 3.0000$ нм. Порошок $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ состоял преимущественно из гексагональных пластинок с размером ~ 500 нм и толщиной ~ 100 нм (рис. 1а). Исходный порошок Co также был однофазным с гексагональной структурой $P6_3/mmc$ с параметрами $a = 0.2507$ нм и $c = 0.4069$ нм. Порошок Co состоял из сферических частиц размером ~ 1 мкм (рис. 1б).

Плотность исследуемых композитов $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ + 0.33 мас. % Co составляла ~ 7.62 г/см³, что хорошо согласуется с литературными данными [5], и слабо зависела от $T_{\text{сп}}$. Образование необходимой микроструктуры “матрица–наполнитель” в композитах, спеченных при различных температурах, подтверждается анализом BSE-изображений полированной поверхности композитов. На BSE-изображениях различные фазы визуализируются по степени композиционного контраста, поскольку фаза материала с более высоким средним порядковым номером атомов отражает большее количество электронов и, следовательно, формирует более светлые области на изображении. Типичное BSE-изображение для

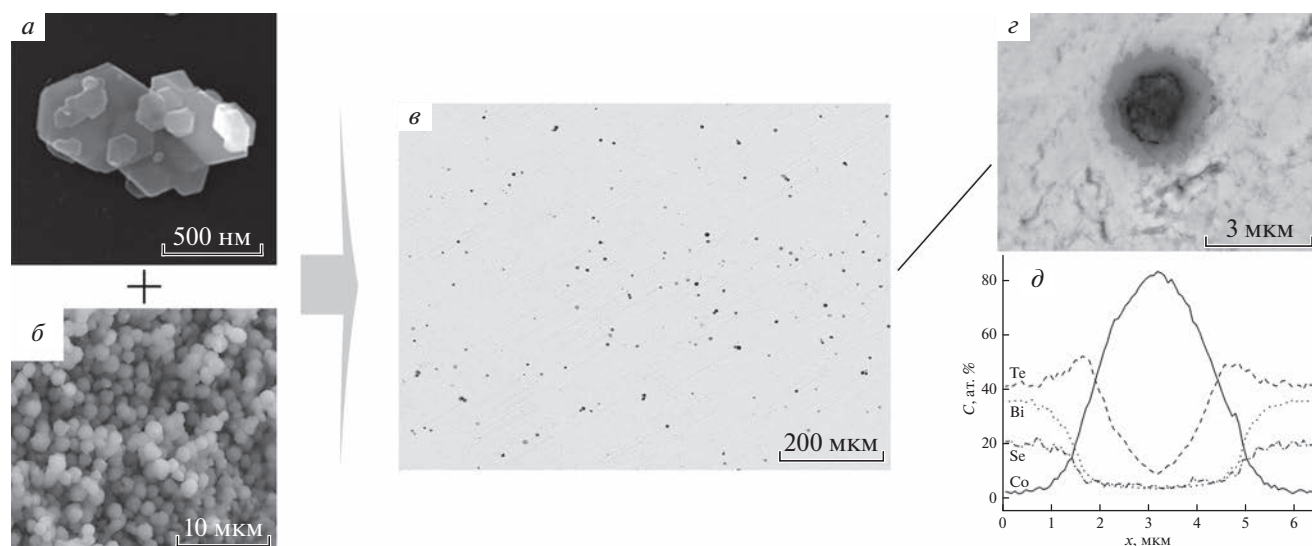


Рис. 1. РЭМ-изображения частиц исходного порошка $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ (а), частиц исходного порошка Co (б), BSE-изображение полированной поверхности композита $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9} + 0.33$ мас. % Co, спеченного при 698 K (в), BSE-изображение отдельного включения (з) и профили сканирования Bi, Te, Se и Co, полученные вдоль линии, пересекающей включение (д).

композита с $T_{\text{сп}} = 698$ K приведено на рис. 1в. На этом изображении включения наполнителя представлены в виде темно-серых “островков”, случайным образом распределенных в светло-серой матрице. Изучение элементного состава показало, что матрица действительно соответствует соединению $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$. Однако включения наполнителя в композите не являются просто включениями Co, а имеют сложную структуру типа “ядро-оболочка” (рис. 1з), соответствующую двум различным фазам: фазе материала “ядра” и фазе материала “оболочки”. Наличие трех фаз (материал матрицы, материал “ядра” и материал “оболочки” включений наполнителя) подтверждается на основе анализа дифрактограмм, полученных с композитов, спеченных при различных температурах (рис. 2). Можно было бы ожидать, что дифрактограммы композитов $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9} + 0.33$ мас. % Co, будут простым наложением дифрактограмм, соответствующих матрице $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ и наполнителю Co. Действительно, фаза с кристаллической структурой $R\bar{3}m$, соответствующая $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$, является доминирующей на дифрактограммах всех композитов. На рис. 2 также представлена штрих-дифрактограмма из базы PDF, соответствующая фазе $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$. Из-за чрезвычайно малого содержания наполнителя Co, его вклад в дифрактограмму композитов невозможно надежно выделить, поскольку интенсивности дифракционных пиков для фазы наполнителя сопоставимы с фоновым изменением всей

дифрактограммы. Однако, как будет показано ниже, фаза Co действительно находится во включениях наполнителя композитов $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9} + 0.33$ мас. % Co, спеченных при различных температурах. Также при анализе дифрактограмм композитов $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9} + 0.33$ мас. % Co была обнаружена новая фаза CoTe_2 (рис. 2), имеющая ромбическую структуру $Pnam$ с параметрами решетки $a = 0.5217$, $b = 0.6220$ и $c = 0.5426$ нм. Увеличенный участок дифрактограммы, подтверждающий формирование фазы CoTe_2 , представлен на вставке к рис. 2. Дополнительный слабый пик (230), характерный для фазы CoTe_2 , появляется на левом склоне основного пика (015) от фазы $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$. Очевидно, фаза CoTe_2 формируется в результате химической реакции $\text{Co}^0 + 2\text{Te}^{2-} \rightarrow \text{CoTe}_2$ между материалами наполнителя и матрицы. В результате этой реакции фаза CoTe_2 образуется в виде “оболочки”, окружающей “ядро Co” (рис. 1з). Аналогичные результаты уже были получены для систем композитов на основе Bi_2Te_3 с наполнителями Ni [6] и Fe [7]. В основе процесса формирования новой фазы “оболочки” лежит процесс высокотемпературного диффузионного перераспределения атомов материала матрицы и наполнителя во время искрового плазменного спекания исходных порошков материалов матрицы и наполнителя, причем соответствующий коэффициент диффузии процесса должен сильно (экспоненциально) возрастать при увеличении температуры спекания [8]. Тогда можно ожидать,

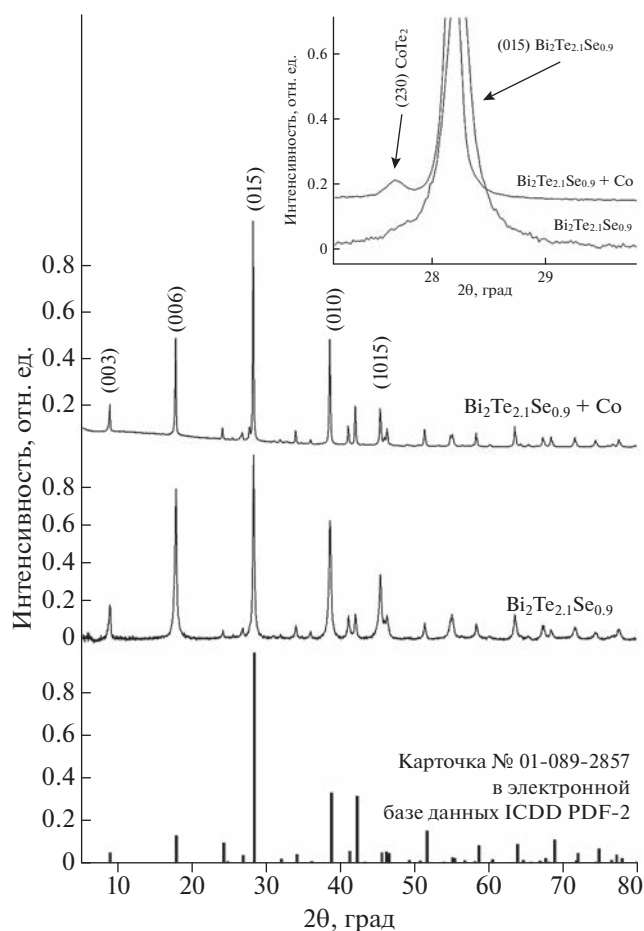


Рис. 2. Дифрактограммы материала матрицы $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ и композита $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9} + 0.33$ мас. % Co. Вставка: увеличенный участок дифрактограмм с основным пиком (015) от фазы $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$.

что с увеличением температуры спекания атомы Co из включений будут проникать в материал матрицы $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ на большую глубину. Как следствие, доля фазы CoTe_2 , образующаяся в виде “оболочки” из исходных включений Co за счет диффузионного процесса, будет увеличиваться, а доля “ядра Co” — напротив, уменьшаться. В результате соотношение долей “ядра” и “оболочки” во включениях Co@CoTe_2 будет сильно зависеть от температуры $T_{\text{сп}}$. Эти особенности влияния температуры спекания на внутреннюю структуру включений Co@CoTe_2 были действительно обнаружены в эксперименте. Для получения концентрационных профилей распределения Co использовали профили распределения Co вдоль линии, пересекающей включение Co@CoTe_2 . Эти профили получали с помощью метода EDS (рис. 1д). Далее эти профили использовали для получения зависимостей $C/C_0 = f(x)$, где C_0 — концентрация Co в центре включения, $C = C(x)$ — те-

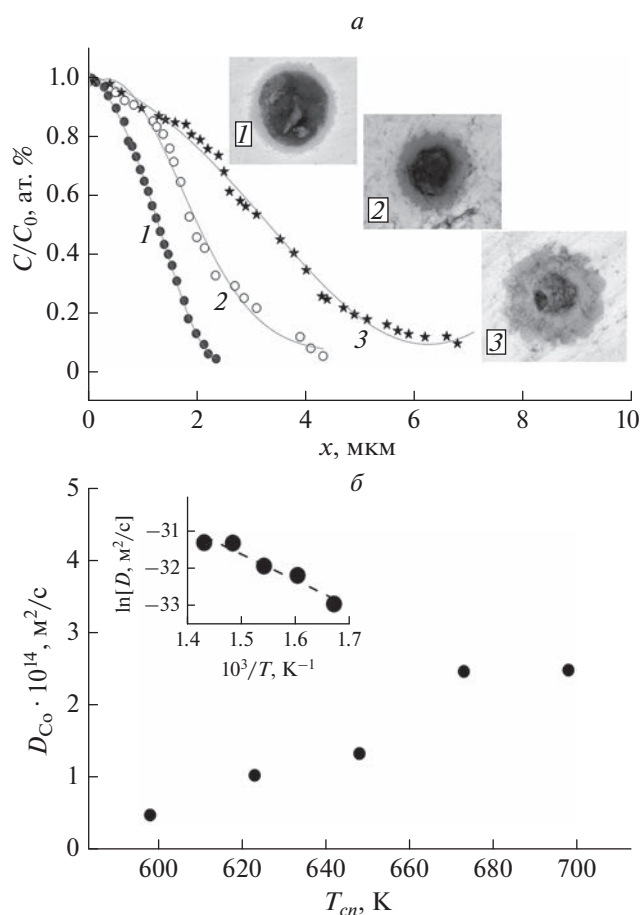


Рис. 3. Концентрационные профили распределения Co во включениях Co@CoTe_2 композитов $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9} + 0.33$ мас. % Co, спекенных при 598, (кривая 1), 623 (2) и 673 К (3) (а). Для каждого профиля представлено типичное BSE-изображение частиц Co@CoTe_2 . Температурная зависимость коэффициента диффузии атомов Co в матрице $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ (б). Вставка: зависимость $\ln D_{\text{Co}} = f(1/T)$.

кущая концентрация Co, зависящая от расстояния x от центра включения. На рис. 3а показаны концентрационные профили $C/C_0 = f(x)$ для $T_{\text{сп}} = 598$ (кривая 1), 623 (2) и 673 К (3). Видно, что с увеличением $T_{\text{сп}}$ атомы Co проникают в материал матрицы на большую глубину. Одновременно с этим, как показано на соответствующих BSE-изображениях типичных включений наполнителя в композитах для этих $T_{\text{сп}}$, существенно меняется внутренняя структура включений наполнителя, а именно, при увеличении $T_{\text{сп}}$ доля “оболочки” увеличивается, а доля “ядра” — уменьшается. Иными словами, интенсификация диффузии Co за счет увеличения температуры искрового плазменного спекания позволяет увеличить объем фазы CoTe_2 .

Установлено, что зависимости $C/C_0 = f(x)$ хорошо описываются с помощью выражения

$$C(x, t) = \frac{Q_0}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right), \quad (1)$$

где Q_0 — начальное количество вещества в слое, отнесенное к единице площади слоя, t — время диффузии и D — коэффициент диффузии.

Это выражение является решением уравнения второго закона Фика в случае ограниченного источника диффундирующего вещества [9]. Сплошные кривые на рис. 3а действительно хорошо описывают экспериментальные кривые концентрационных профилей Со. Обработка экспериментальных кривых на основе выражения (1) позволила оценить коэффициент диффузии кобальта D_{Co} в матрице $Bi_2Te_{2.1}Se_{0.9}$. Зависимость D_{Co} от $T_{сп}$ представлена на рис. 3б. Видно, что с увеличением температуры искрового плазменного спекания D_{Co} возрастает. Такое поведение является типичным для диффузионных процессов. Более того, экспериментальная зависимость $D_{Co}(T_{сп})$ может быть описана уравнением Аррениуса для термоактивационных процессов

$$D = D_0 \exp[-E_a / (k_B T)], \quad (2)$$

где E_a — энергия активации процесса диффузии, D_0 — предэкспоненциальный множитель и k_B — постоянная Больцмана.

В координатах $\ln D_{Co} - 1/T$ экспериментальная зависимость $D_{Co}(T_{сп})$ является линейной, как показано на вставке к рис. 3б. В результате обработки экспериментальной зависимости $D_{Co}(T_{сп})$ были получены следующие оценки для процесса диффузии Со в матрице $Bi_2Te_{2.1}Se_{0.9}$: $E_a = 0.61$ эВ и $D_0 = 7.2 \cdot 10^{-10}$ м²/с. Данные оценки являются типичными для процессов атомной диффузии в твердых телах. Следует заметить, что полученные в настоящей работе значения коэффициента диффузии Со в матрице $Bi_2Te_{2.1}Se_{0.9}$ согласуются с коэффициентами диффузии других, в том числе, родственных, элементов в соединениях на основе Bi_2Te_3 . Например, оценка коэффициента диффузии Ni (подобно Со, Ni является d-элементом подгруппы Fe) в теллуриде висмута электронного типа проводимости при температуре 500 К дала значения $3.1 \cdot 10^{-14}$ м²/с [10].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, установлено, что температура искрового плазменного спекания оказывает значительное влияние на микроструктуру включений наполнителя типа “ядро-оболочка” $Co@CoTe_2$, образующихся в композите $Bi_2Te_{2.1}Se_{0.9} + 0.33$ мас. % Со в результате химической реакции $Co^0 + Te^{2-} \rightarrow$

$\rightarrow CoTe_2$ между материалами наполнителя и матрицы. Данная реакция инициируется высокотемпературным диффузионным перераспределением атомов материалов матрицы и наполнителя. Установлено, что для температур 598, 623, 648, 673 и 698 К коэффициент диффузии Со в матрице $Bi_2Te_{2.1}Se_{0.9}$ растет с увеличением температуры спекания. Такое термоактивационное поведение коэффициента диффузии приводит к увеличению доли “оболочки $CoTe_2$ ” и уменьшению доли “ядра Со” с ростом температуры спекания. Следует заметить, что в термоэлектрических композитах включения наполнителя являются центрами рассеяния для электронов и фононов, которые оказывают существенное влияние на электропроводность и теплопроводность композита. Варьируя температуру спекания композитов системы $Bi_2Te_{2.1}Se_{0.9}-Co$, можно целенаправленно менять внутреннюю структуру включений $Co@CoTe_2$, и, тем самым, получать в композите включения наполнителя, обеспечивающие достижение оптимальных значений электропроводности и теплопроводности композита.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (проект № 0625-2020-0015) при использовании оборудования Центра коллективного пользования “Технологии и материалы” Белгородского государственного национального исследовательского университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fortulan R., Yamini S.A. // Materials. 2021. V. 14. No. 20. Art. No. 6059.
2. Zhao W., Liu Z., Wei P. et al. // Nature Nanotechnol. 2017. V. 12. No. 1. P. 55.
3. Xing L., Cui W., Sang X. et al. // J. Materiomics. 2021. V. 7. No. 5. P. 998.
4. Ma S., Li C., Wei P. et al. // J. Mater. Chem. A. 2020. V. 8. No. 9. P. 4816.
5. Li D., Zhang J., Song C.J. et al. // RSC Advances. 2015. V. 5. No. 54. Art. No. 43717.
6. Ivanov O., Yaprincev M., Vasil'ev A. et al. // Chin. J. Phys. 2022. V. 77. P. 24.
7. Иванов О.Н., Япрынецев М.Н., Васильев А.Е. и др. // Стекло и керамика. 2021. № 11. С. 23; Ivanov O., Yaprincev M., Vasil'ev A. et al. // Glass Ceram+. 2022. V. 78. No. 11. P. 442.
8. Mehrer H. Diffusion in solids: fundamentals, methods, materials, diffusion-controlled processes. Springer Science & Business Media, 2007. P. 295.
9. Павлов П.В., Хохлов А.Ф. Физика твердого тела. М.: ЛЕНАНД, 2015. С. 496.
10. Lan Y.C., Wang D.Z., Chen G. et al. // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 92. Art. No. 101910.

Patterns of effect of spark plasma sintering temperature on microstructure of thermoelectric composites based on $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9}\text{Bi}_2$ matrix with cobalt inclusions

M. Zhezhu^{a,*}, A. E. Vasil'ev^b, O. N. Ivanov^{a,b}

^a Belgorod State Technological University, Belgorod, 308012 Russia

^b Belgorod State University, Belgorod, 308015 Russia

*e-mail: marina_jeju@mail.ru

Effect of spark plasma sintering temperature on the formation of Co filler particles in the $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ matrix has been examined. Owing to high-temperature diffusion redistribution of atoms in the matrix and filler materials and chemical interaction between these materials, in the $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9} + 0.33 \text{ wt } \% \text{ Co}$, core-shell filler particles (Co@CoTe_2) are formed. With increasing the sintering temperature, fraction of the “ CoTe_2 shell” in the particles increases, while fraction of the “Co core” decreases. This behavior is due to an increasing in the diffusion coefficient of Co in the $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ matrix with increasing in the sintering temperature. The concentration profiles of the Co distribution of in the $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.1}\text{Se}_{0.9}$ matrix, governed by diffusion, are well described using Fick's second law for diffusion from a limited source of a diffusing substance. The diffusion coefficient of Co increases with increasing un the sintering temperature in accordance with the Arrhenius law and with an activation energy of $\sim 0.61 \text{ eV}$.