

Механизм формирования текстуры и ее влияние на прочность термоэлектрика $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$

© Б.М. Гольцман, В.А. Кутасов, Л.Н. Лукьянова

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: B. Goltsman@mail.oiffe.ru

(Поступила в Редакцию 30 июля 2008 г.)

Установлено, что в дополнение к характерной для материалов с большой анизотропией скорости роста „направленной“ текстуре, при которой плоскости спайности кристаллических зерен ориентированы вдоль направления движения фронта кристаллизации, при вертикальной зонной плавке $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ могут формироваться другие типы текстуры, в которых ориентация плоскостей спайности зерен упорядочена в плоскости поперечного сечения слитка.

Наблюдались два типа таких текстур: „радиальная“ и „кольцевая“. В „радиальной“ текстуре линии пересечения плоскостями спайности зерен поперечного сечения слитка ориентированы вдоль радиусов этого сечения, при „кольцевой“ текстуре эти линии пересечения были ориентированы приблизительно перпендикулярно радиусу, пересекающему зерно. Образование „радиальной“ текстуры связано с вращением ампулы с кристаллизующим веществом вокруг вертикальной оси, вызывающей центробежные потоки расплава. „Кольцевая“ текстура связана с ориентирующим влиянием стенок ампулы и с кольцевым движением расплава при крутильных колебаниях ампулы вокруг вертикальной оси.

Слитки с „радиальной“ текстурой обладают значительно меньшей механической прочностью при раскалывании вдоль их оси, чем слитки с „кольцевой“ текстурой. Дано объяснение этого обстоятельства.

PACS: 81.10.Fq, 61.66.Dk

Широко применяемый для целей охлаждения и прямого преобразования тепловой энергии в электрическую высокоэффективный термоэлектрик — твердый раствор $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ — имеет слоистую структуру тетрадимита, состоящую из параллельных слоев атомов Bi(Sb) или Te [1]. Пять соседних слоев образуют пакет (квинтет) с последовательностью слоев $\text{Te}-\text{Bi}(\text{Sb})-\text{Te}-\text{Bi}(\text{Sb})-\text{Te}$. Внутри квинтета атомы связаны сильными ионно-ковалентными связями, между квинтетами действуют слабые ван-дер-ваальсовские силы [2]. В результате кристаллы $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ легко раскалываются по плоскостям спайности, разделяющим соседние квинтеты. Твердый раствор $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ обладает анизотропией скорости роста при кристаллизации из расплава: скорость роста в направлении, перпендикулярном плоскости спайности, намного меньше, чем в направлениях, лежащих в этой плоскости. Это обстоятельство связано с тем, что ковалентные связи атомов Te и Se на границах квинтетов насыщены и обращены внутрь квинтета, и вероятность присоединения атомов из расплава к этим границам мала [3]. Поэтому при направленной кристаллизации из расплава (движение плоского фронта кристаллизации в одном направлении) формируется „направленная“ текстура поликристаллического твердого раствора $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$, при которой плоскости спайности кристаллических зерен ориентированы параллельно направлению роста, т. е. параллельно оси слитка. Коэффициенты электропроводности (σ) и теплопроводности (K) рассматриваемого твердого раствора являются анизотропными величинами, причем значения коэффициентов электропроводности

и теплопроводности вдоль плоскости спайности превышают их значения в поперечном направлении, а коэффициент анизотропии электропроводности больше коэффициента анизотропии теплопроводности. Поэтому величина $Z = \alpha^2 \sigma / K$ (α — коэффициент термоэдс), характеризующая термоэлектрическую эффективность материала, анизотропна и имеет наибольшее значение в направлении вдоль плоскости спайности.

В настоящей работе приводятся данные о формировании других типов текстуры в дополнение к „направленной“ текстуре. Эти текстуры наблюдаются в поликристаллических слитках круглого сечения при вертикальной зонной плавке твердого раствора $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ в кварцевых ампулах (диаметр слитков 7.5–8.5 mm, скорость движения зоны 0.4 mm/min, внутренняя поверхность ампулы графитирована). В этих текстурах ориентация плоскостей спайности была упорядочена не только относительно оси слитка, но и в плоскости его поперечного сечения. Наблюдались два типа дополнительных текстур: „радиальная“ и „кольцевая“. При „радиальной“ текстуре линии пересечения плоскостями спайности поперечного сечения слитка ориентированы по радиусам этого сечения (рис. 1, *a*). При „кольцевой“ текстуре наблюдалось упорядочение ориентации плоскостей спайности в поперечном сечении слитка, при котором плоскости спайности зерен были ориентированы приблизительно перпендикулярно радиусу, пересекающему зерно (рис. 1, *b*).

„Радиальная“ текстура возникала в том случае, когда ампула вращалась вокруг вертикальной оси со скоростью 250 min⁻¹, причем направление вращения периодически изменялось через 12 s. Такое вращение

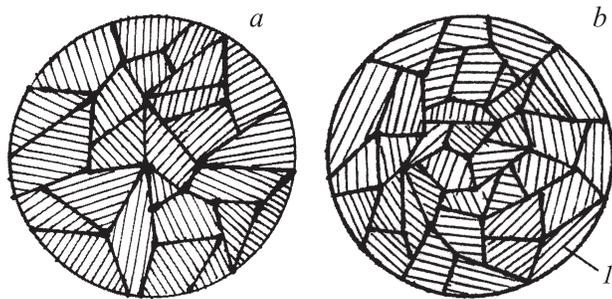


Рис. 1. Схема ориентации плоскостей спайности кристаллических зерен в поперечном сечении слитка, *a* — „радиальная“ текстура, *b* — „кольцевая“ текстура. 1 — выход плоскости спайности.

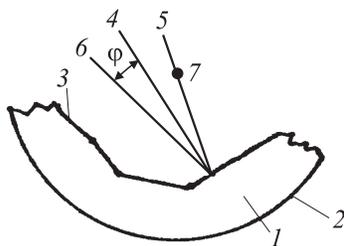


Рис. 2. Схема определения резориентации плоскостей спайности кристаллических зерен в „кольцевой“ текстуре. 1 — поперечное сечение слитка, 2 — боковая поверхность слитка, 3 — поверхность скола, 4 — нормаль к плоскости спайности, 5 — падающий лазерный луч, 6 — отраженный лазерный луч, 7 — центр поперечного сечения слитка.

использовалось для перемешивания расплава в области кристаллизации с целью устранить концентрационное переохлаждение расплава [4], создающее нежелательную микронеоднородность слитка. Концентрационное переохлаждение расплава, возникающее при недостаточной скорости роста и при недостаточном большом градиенте температуры в области кристаллизации, в случае $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ может быть связано с накоплением теллура в жидкой фазе у фронта кристаллизации, которое снижает температуру кристаллизации ниже реальной температуры расплава. Это провоцирует неустойчивость фронта кристаллизации, приводящую к возникновению микронеоднородностей состава твердой фазы. Для устранения этого эффекта применяется искусственное перемешивание расплава у фронта кристаллизации за счет движения расплава относительно твердой фазы при реверсированном вращении ампулы с кристаллизующим веществом.

„Кольцевая“ текстура образовывалась при зонной плавке в ампулах, не вращавшихся вокруг вертикальной оси либо совершавших крутильные колебания вокруг этой оси (угол поворота 45° , периоды поворота в противоположные стороны 0.7 и 0.05 s). Колебания применялись для подавления концентрационного переохлаждения. Степень упорядочения возникшей „кольцевой“ текстуры (для ампулы, совершавшей крутильные коле-

бания) была определена по ориентации лазерного луча, отраженного от плоскости спайности, которая была выявлена при раскалывании слитка. Падающий лазерный луч был направлен по радиусу поперечного сечения слитка (рис. 2). Измерения показали, что среднее квадратичное отклонение нормали к плоскости спайности от радиуса (угол φ на рис. 2) составляет 8° .

Одна из возможных причин образования „радиальной“ текстуры заключается в следующем. Из-за отмеченной выше большой анизотропии скорости роста зародыши, являющиеся центрами кристаллизации $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$, должны иметь форму „двумерных“ пластинок, ограниченных плоскостями спайности. На фронте кристаллизации наименьшему механическому воздействию со стороны центробежного потока расплава, вызванного относительно длительным вращением ампулы со скоростью 250 min^{-1} , должны подвергаться зародыши, плоскость которых ориентирована вдоль потока. Такие зародыши должны быть наиболее устойчивыми на фронте кристаллизации, что способствует формированию „радиальной“ текстуры.

Другое предположение о механизме формирования „радиальной“ текстуры связано со структурой жидких твердых растворов $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ при температурах, близких к температуре кристаллизации. Согласно рентгенографическим данным [5,6], относящимся к теллуру сурьмы (Sb_2Te_3), его плавление сопровождается разрушением сил связей между квинтетами, в то время как значения координационного числа и кратчайшего межатомного расстояния (соответственно 6 и 3.16 \AA) для кристалла Sb_2Te_3 при плавлении изменяются незначительно (соответственно 5.5 и 3.21 \AA) вплоть до перегрева расплава на 40° . Отсюда следует, что квинтеты в расплаве сохраняются. В [7] отмечено существование кластеров в расплаве ряда полупроводников при температурах, близких к температуре кристаллизации: кластеры тормозят вязкое течение расплава. В [7] отмечается, что эта аномалия незначительна для Bi_2Te_3 , однако если предположить, что в Bi_2Te_3 и его аналогах из-за анизотропии скорости роста кластеры ограничены плоскостями спайности и имеют форму пластинок, то возможно они присутствуют в расплаве, но слабо влияют на вязкость, ориентируясь вдоль потока расплава. Можно предположить, что в центробежном потоке расплава во вращающейся ампуле кластеры также располагаются вдоль потока, что должно способствовать образованию центров кристаллизации зерен с радиальной ориентацией.

Образование „кольцевой“ текстуры в ампуле, не вращающейся вокруг вертикальной оси, можно связать с ориентирующим влиянием внутренней поверхности ампулы на центры кристаллизации, возникающие и развивающиеся на этой поверхности. Благодаря анизотропии скорости роста наибольшая площадь этой поверхности должна быть занята центрами, плоскость спайности которых ориентирована вдоль внутренней поверхности

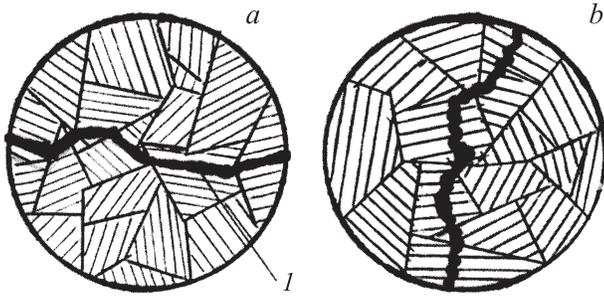


Рис. 3. Схема раскалывания образцов с „радиальной“ (а) и „кольцевой“ (b) текстурами. I — выход поверхности раскола.

ампулы. Возможно также, что такие центры, контактируя с поверхностью ампулы, обладают меньшей поверхностной энергией и потому более устойчивы.

В ампуле, совершающей крутильные колебания, образование „кольцевой“ текстуры можно связать с интенсивным кольцевым движением расплава относительно ее внутренней поверхности и фронта кристаллизации, которое из-за инерции расплава возникает при поворотах ампулы с большой скоростью. Механизм формирования текстуры в этом случае может быть аналогичен описанному выше механизму образования „радиальной“ текстуры.

„Радиальная“ текстура в слитках $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ неблагоприятна с точки зрения их механической прочности, так как ветви термоэлементов с такой текстурой могут легко раскалываться вдоль направления оси слитка, поскольку в этом случае прочность определяется слабыми ван-дер-ваальсовскими силами. Материалы с „кольцевой“ текстурой должны быть более прочными, так как здесь раскалывание сопровождается разрывом атомных слоев квинтетов, т. е. разрывом сильных ионных и ковалентных связей. Эти соображения иллюстрируются схемами диаметральных расколов слитков с „радиальной“ и „кольцевой“ текстурами (рис. 3): в случае „радиальной“ текстуры поверхность раскола проходит в основном по плоскостям спайности, а в случае „кольцевой“ текстуры поверхность раскола пересекает плоскости спайности.

Для подтверждения этих соображений были определены нагрузки, вызывающие раскалывание цилиндрических образцов твердого раствора $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$, полученных вертикальной зонной плавкой, имеющих „радиальную“ или „кольцевую“ текстуру. Образцы имели и высоту 15 mm. Нагрузка создавалась стальным конусом с заостренной вершиной, прижимаемой к центру торца образца. Образцы с „радиальной“ текстурой раскалывались при нагрузках от 1.25 до 5.5 kg, причем раскалывающая нагрузка уменьшалась по мере удаления положения образца от нижнего конца слитка в связи с повышением при этом совершенства структуры. Образцы с „кольцевой“ текстурой оказались значительно более прочными; их не удалось расколоть даже при максимальной нагрузке, создаваемой испытательной машиной и равной 22 kg.

Таким образом, установлено, что при вертикальной зонной плавке твердого раствора $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ в дополнение к „направленной“ текстуре формируются „радиальная“ либо „кольцевая“ текстура. Образование этих текстур может быть связано с влиянием стенок ампулы и потоков расплава в области кристаллизации на возникновение и развитие центров кристаллизации материала с сильной анизотропией скорости роста. Материалы с „кольцевой“ текстурой обладают значительно большей прочностью при раскалывании вдоль направления роста, чем образцы с „радиальной“ текстурой. Данный факт объясняется тем, что разрушение образцов с „кольцевой“ текстурой связано с разрывом сильных ионных и ковалентных связей, а разрушение образцов с „радиальной“ текстурой — с разрывом слабых ван-дер-ваальсовских связей.

Список литературы

- [1] U. Birkholz, Z. Naturforsch. **13a**, 780 (1958).
- [2] J.B. Drabble, C.H.L. Goodman. J. Phys. Chem. Solids **5**, 142 (1958).
- [3] Б.М. Гольцман, В.А. Кузинов, И.А. Смирнов. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 . Наука, М. (1972). 320 с.
- [4] В.А. Тиллер. В сб.: Жидкие металлы и их затвердевание. Металлургиздат М. (1962). С. 409.
- [5] Ю.Г. Полтавцев. ФТП **9**, 2074 (1975).
- [6] А.Р. Регель, В.М. Глазов. Физические свойства электронных расплавов. Наука, М. (1980). 296 с.
- [7] А.Р. Регель, В.М. Глазов. Закономерности формирования электронных расплавов. Наука, М. (1982). 318 с.