

Effetto del processo ECAE sulla microstruttura e sulle proprietà termoelettriche dei calcogenuri

S. Ceresara, G. Giunchi, G. Ripamonti

Da alcuni anni, la tecnica ECAE (Equal Channel Angular Extrusion) è oggetto di crescente interesse in campo metallurgico, in quanto permette di ottenere strutture di grano submicrometriche su campioni massivi. Nel presente lavoro abbiamo esaminato la possibilità di applicazione di tale tecnica nella fabbricazione dei composti termoelettrici "calcogenuri", che rispondono alla formula generica $(Bi_{1-x}Sb_x)_2(Te_{1-y}Se_y)_3$ ($0 \leq x \leq 1$; $0 \leq y \leq 1$). È noto, infatti, che l'efficienza di questi materiali è legata al "fattore di merito" $Z = \sigma S^2 / \lambda$, dove σ è la conducibilità elettrica, S è il potere termoelettrico e λ è la conducibilità termica; quest'ultima grandezza, in generale, diminuisce con la riduzione della dimensione dei grani. Pertanto, "a priori", la tecnica ECAE appare in grado di creare nei calcogenuri una microstruttura tale da minimizzare λ e, di conseguenza, ottimizzare Z . I risultati ottenuti, anche se di natura preliminare, hanno confermato questa previsione.

Parole chiave: materiali termoelettrici, processo ECAE, caratterizzazione, nanostrutture

INTRODUZIONE

I materiali attualmente utilizzati per la realizzazione dei criogeneratori Peltier sono composti ternari, o quaternari, che appartengono alla famiglia dei calcogenuri e rispondono alla formula generica $(Bi_{1-x}Sb_x)_2(Te_{1-y}Se_y)_3$ ($0 \leq x \leq 1$; $0 \leq y \leq 1$) [1]. La loro struttura cristallina, di tipo romboedrica, può essere più convenientemente descritta da una cella esagonale. Sono composti estremamente fragili, in quanto si sfaldano in presenza di sforzi di taglio assai modesti, dell'ordine di 1 MPa. Il piano di sfaldatura coincide con il piano base della struttura esagonale (001), lungo il quale sono massime le proprietà elettriche.

Per la produzione industriale di questi materiali vengono utilizzati due distinti metodi di fabbricazione: crescita di monocristalli, in particolare con il metodo di Bridgman, oppure sinterizzazione di polveri.

In genere, i monocristalli presentano proprietà termoelettriche superiori, mentre i materiali sinterizzati policristallini presentano proprietà meccaniche più elevate.

Più in dettaglio, la produzione industriale dei policristalli è articolata nelle seguenti fasi:

- fusione sotto vuoto dei componenti, in concentrazione stechiometrica;
- macinazione del materiale solidificato;
- setacciatura delle polveri per selezionare la frazione con dimensione dei grani dell'ordine della decina di μm ;
- flussaggio della polvere in atmosfera riducente, per eliminare la pellicola di ossido formatasi intorno ai grani;
- pressatura a caldo delle polveri, sotto vuoto, o in atmosfera inerte. Questa operazione talvolta è sostituita da un processo di estrusione a caldo.

Va rilevato che, durante l'operazione e), i piani (00 ℓ) si orientano in una determinata direzione che, per i materiali estrusi, coincide con quella di estrusione.

Nei materiali policristallini, la struttura a grano fine, oltre

che migliorare le caratteristiche meccaniche del composto, influenza positivamente anche l'efficienza di conversione termoelettrica. Infatti, questa è legata al *fattore di merito* $Z = \sigma S^2 / \lambda$, dove σ è la conducibilità elettrica, S è il potere termoelettrico e λ è la conducibilità termica.

Quest'ultima grandezza, in generale, diminuisce con la riduzione della dimensione dei grani; tuttavia, a nostra conoscenza, non risulta che siano stati finora preparati campioni massivi con struttura di grano sub-micrometrica.

Nel presente lavoro abbiamo esaminato la possibilità di creare tale struttura mediante il processo ECAE (Equal Channel Angular Extrusion) [2, 3].

L'applicazione di tale processo ai calcogenuri appare, *a priori*, estremamente interessante, almeno per due motivi: da un lato, si presenta idonea a creare una microstruttura tale da minimizzare la conducibilità termica e, di conseguenza, ottimizzare il fattore di merito Z ; dall'altro, sembra in grado di sostituire tutte le operazioni di fabbricazione sopraelencate, a valle della fase a).

Per verificare le suddette previsioni, abbiamo preparato un campione di calcogenuro di *tipo p* ed abbiamo confrontato le proprietà termoelettriche del materiale *grezzo di solidificazione* con quelle dello stesso materiale sottoposto a ECAE.

PARTE SPERIMENTALE

Apparecchiatura ECAE

Il principio del processo ECAE è illustrato nella Fig.1. L'attrezzatura è costituita da un blocco d'acciaio (matrice) nel quale sono ricavati due canali d'uguale sezione trasversale, che s'intersecano ad un angolo Φ e sono raccordati, nel punto di contatto esterno, da un arco che sottende un angolo ψ . Nella nostra matrice, i canali sono cilindrici, di 40 mm di diametro; il canale d'ingresso, o di pressatura, ha una lunghezza di 120 mm; quello d'uscita, o d'estrusione, è lungo 100 mm; inoltre, i valori di Φ e di ψ sono rispettivamente pari a 90° e 40° .

I campioni sono lavorati in modo da riempire perfettamente il canale d'ingresso e sono pressati fino ad uscire dal canale d'estrusione. In corrispondenza del piano d'intersezione di

S. Ceresara, G. Giunchi, G. Ripamonti
EDISON S.p.A., Milano (Italy)

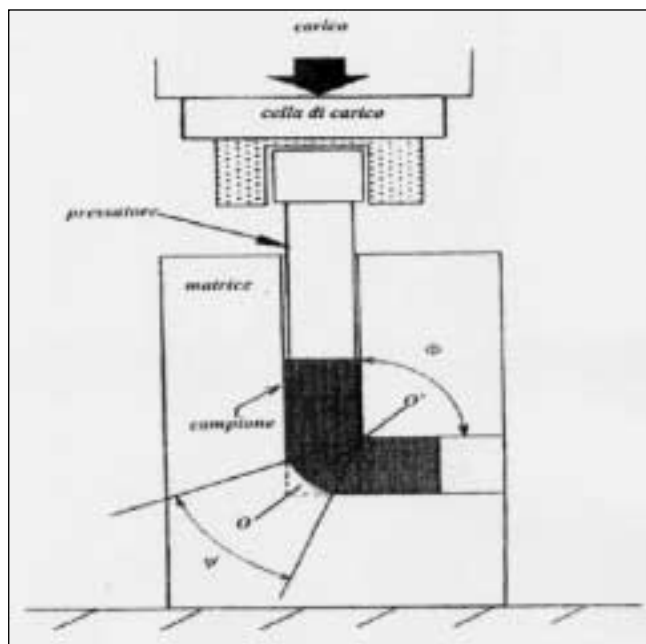


Fig. 1 - Schema del processo ECAE.

Fig. 1 - Scheme of ECAE process.

traccia OO', il materiale subisce una deformazione di taglio semplice, γ , (simple shear), data da [4]:

$$(1) \quad \gamma = 2 \cot(\phi/2 + \psi/2) + \psi \operatorname{cosec}(\phi/2 + \psi/2)$$

La deformazione equivalente, ϵ , è data da [4]:

$$(2) \quad \epsilon = 3^{-0.5} \gamma$$

Nel nostro caso, $\epsilon = 0,983$, deformazione altrimenti ottenibile con una riduzione d'area pari al 62,6%.

Sottoponendo un campione a N passate consecutive di ECAE, la deformazione equivalente accumulata è $N\epsilon$: pertanto, si comprende come si possano raggiungere enormi valori di deformazione plastica, pur mantenendo immutata la sezione.

Preparazione del composto termoelettrico

Le prove sono state condotte su un campione di calcogenuro di tipo p, avente la seguente composizione $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3 + 2 \text{ wt\% Te}$. Questa composizione, secondo i dati della letteratura [5], corrisponde ai più elevati valori del fattore di merito a temperatura ambiente per questo tipo di materiali. I componenti di partenza, di purezza superiore a 99,9%, sono stati sigillati sotto vuoto in un contenitore di quarzo e sono stati trattati a 700 °C per 60 minuti, mantenendo il fuso in agitazione; la fiala di quarzo è stata quindi raffreddata in aria. Con tale procedura, si è ottenuto il materiale denominato grezzo di solidificazione.

Un campione di questo materiale, di 50 mm di lunghezza e 20 mm di diametro, è stato inserito al centro di un contenitore cilindrico di rame, di 90 mm di lunghezza, 40mm di diametro esterno e 20,5 mm di diametro interno, con l'interposizione di una sottile barriera antidiffusione (foglio di Nb). Il contenitore di Cu assolve le seguenti funzioni:

- i) proteggere dall'ossidazione il calcogenuro durante il trattamento termico di preriscaldamento;
- ii) impedire la contaminazione del calcogenuro con il lubrificante (grafite) impiegato durante l'estrusione;
- iii) trasmettere al calcogenuro lo sforzo (di taglio), guidandone la deformazione.

I compositi Cu/calcogenuro, dopo preriscaldamento a 400 °C, sono stati sottoposti fino a 5 passate ECAE, ruotando il

campione di 180° ad ogni passata. Poiché in queste prove non è stato possibile preriscaldare l'attrezzatura per ECAE a temperature superiori a 250°C, la temperatura d'estrusione non è definibile con precisione.

Caratterizzazioni

La caratterizzazione microstrutturale del campione sottoposto a ECAE è stata condotta mediante esami al microscopio SEM e mediante diffrattometria X; in particolare, quest'ultima tecnica è stata impiegata per evidenziare la presenza d'orientazioni preferenziali.

Le proprietà termoelettriche sono state determinate a temperatura ambiente, sia sul materiale grezzo di solidificazione, sia sul materiale dopo 5 passate ECAE.

Più in dettaglio, la conducibilità elettrica è stata misurata con il metodo potenziometrico, su campioni di lunghezza pari a circa 10 mm e di sezione 4 mm x 6 mm.

La preparazione dei campioni da misurare è stata effettuata mediante taglio con lama diamantata. Gli stessi campioni sono stati impiegati anche per la misura del potere termoelettrico e della conducibilità termica; queste due grandezze sono state determinate simultaneamente, mediante una procedura sovente utilizzata in letteratura [6,7]. Essa consiste nel sovrapporre il campione di calcogenuro ad un campione di silice fusa di sezione analoga e nell'impilare l'insieme tra due blocchi di rame mantenuti a due diverse temperature. Le temperature all'interfaccia tra i diversi materiali sono lette mediante sottili termocoppie rame-costantana.

Misurando la caduta di tensione, ΔV , ai capi dei fili in rame delle due termocoppie, a contatto, rispettivamente, con la faccia inferiore e superiore del calcogenuro e la differenza di temperatura, ΔT_c , tra le stesse, si determina il coefficiente di Seebeck, S_c , del calcogenuro:

$$(3) \quad S_c = \Delta V / \Delta T_c + S_{Cu}$$

dove S_{Cu} ($= + 2,7 \mu\text{V/K}$) è il potere termoelettrico del rame a temperatura ambiente.

La conducibilità termica, λ_c , del calcogenuro, è determinata per confronto con il campione di silice fusa, usato come standard di riferimento, in quanto la sua conducibilità, λ_r , pari a 1,36 W/mK, è simile a quella del calcogenuro:

$$(4) \quad \lambda_c = \lambda_r \Delta T_r L_c A_r / \Delta T_c L_r A_c$$

dove ΔT_r è la differenza di temperatura ai capi dello standard di riferimento, L_r , A_r , L_c , A_c sono, rispettivamente, la lunghezza e l'area della sezione dello standard e del calcogenuro.

Va rilevato che, durante il taglio dei campioni con lama diamantata, quando la sezione residua da segare era inferiore a circa 1 mm², si verificava la frattura fragile della stessa, determinando la presenza di un colletto di frattura, sul quale è stato agevole misurare la dimensione dei grani, sia su sezioni trasversali, sia longitudinali. A titolo d'esempio, la Fig.2 mostra il colletto di frattura formatosi durante il taglio di una sezione trasversale. L'esame al microscopio SEM è stato eseguito anche su provini lucidati con carte e panni abrasivi.

RISULTATI E DISCUSSIONE

Microstruttura

Il materiale grezzo di solidificazione ha presentato una struttura a grani grossolani, taluni di dimensioni fino a 10 mm; la sua densità è risultata 6,34g/cm³, pari al 92% del valore riportato in letteratura [1] per questa composizione.

Anche per il materiale che ha subito 5 passate ECAE, la densità non ha superato questo limite.



Fig. 2 – Formazione di un colletto di frattura.
Fig. 2 – Formation of a fracture neck.

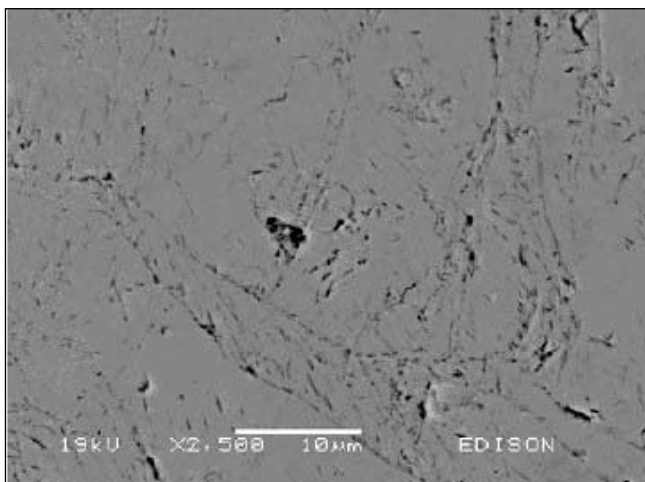


Fig. 3 – Morfologia grani dopo 2 passate ECAE (sezione trasversale).
Fig. 3 – Grain morphology after 2 ECAE passes.

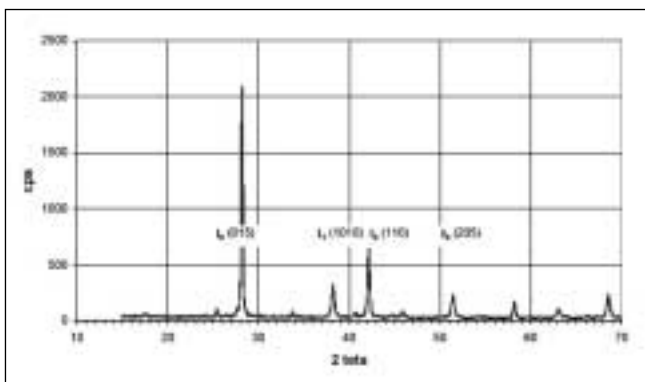


Fig. 4 – Diffratogramma X dopo 2 passate ECAE (sezione trasversale) ($I_2/I_1 = 1.925$).
Fig. 4 – X-ray diffraction pattern after 2 ECAE passes (transverse section).

L'esame al SEM effettuato su campioni prelevati dopo due passate ECAE ha mostrato una morfologia di grani piuttosto disuniforme, come illustrato nella Fig.3; si possono infatti osservare grani di dimensioni di diverse decine di μm , accanto a grani di dimensioni intorno al μm . E' inoltre evidente la presenza di microcavità, distribuite prevalentemente ai contorni di grano. Questa difettosità è stata osservata anche dopo 5 passate ECAE e può render conto del valore della densità del campione, relativamente modesto. Già dopo due passaggi si nota un orientamento dei cristalliti, rilevabile dai diagrammi di diffrazione di raggi X, eseguiti sia in sezione trasversale, sia longitudinale (rispetto alla di-

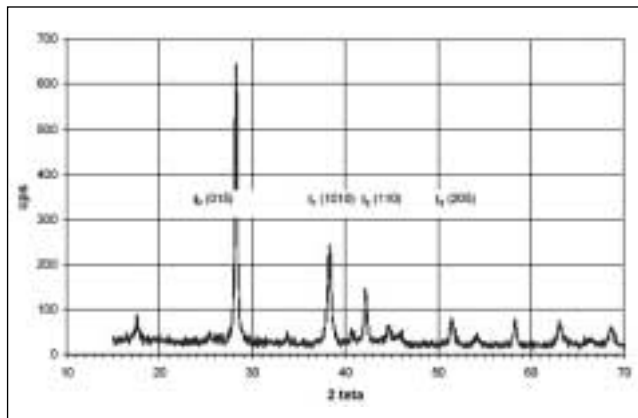


Fig. 5 – Diffratogramma X dopo 2 passate ECAE (sezione longitudinale) ($I_2/I_1 = 0.603$).
Fig. 5 – X-ray diffraction pattern after 2 ECAE passes (longitudinal section).

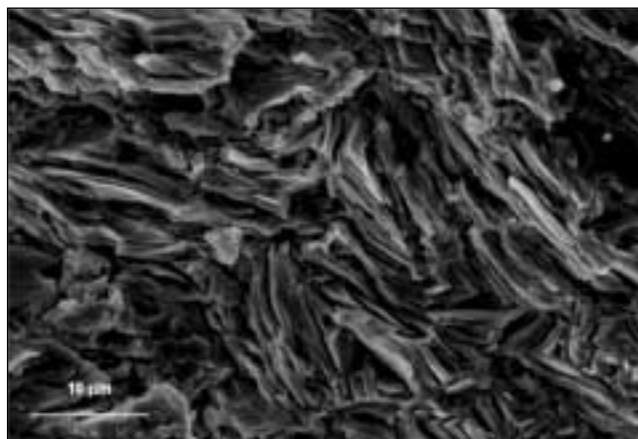


Fig. 6 – Morfologia grani dopo 5 passate ECAE.
Fig. 6 – Grain morphology after 5 ECAE passes (transverse section).

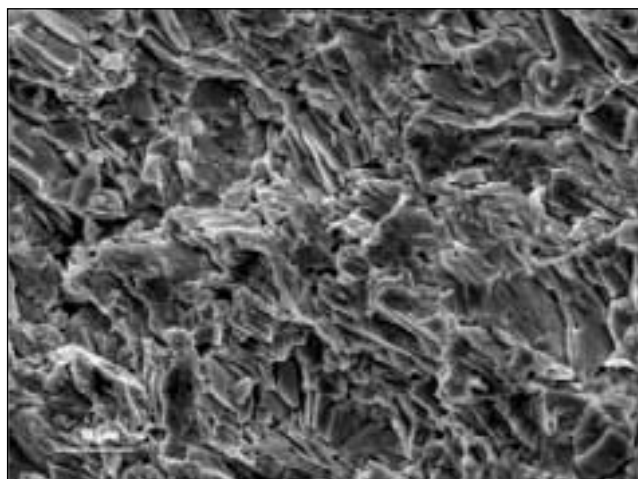


Fig. 7 – Morfologia grani dopo 5 passate ECAE (sezione trasversale) (sezione longitudinale).
Fig. 7 Grain morphology after 5 ECAE passes (longitudinal section).

rezione di estrusione), illustrati rispettivamente nelle Fig. 4 e 5. In questi diffratogrammi, i picchi indicizzati I_0, I_1, I_2, I_3 , sono quelli a più elevata intensità (decescente al crescere di 2θ), secondo quanto riportato nel Powder Diffraction File [8] per lo standard di Sb_2Te_3 .

Posizione angolare	(hkl)/ denominazione	I	I/I ₀	I ₂ /I ₁	I ₂ /I ₃
2θ = 28,12 °	(0 1 5) I ₀	5755	1		
2θ = 38,18 °	(1 0 10) I ₁	1652	0,287		
2θ = 42,02 °	(1 1 0) I ₂	1692	0,295	1,02	2,19
2θ = 51,34 °	(2 0 5) I ₃	773	0,134		

Tabella I – Valori dei rapporti I/I₀, I₂/I₁, e I₂/I₃ per il campione dopo 5 passate ECAE.

Table I – Values of I/I₀, I₂/I₁, and I₂/I₃ ratios after 5 ECAE passes.

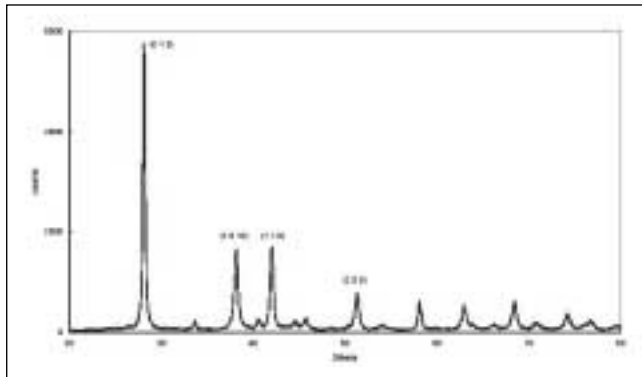


Fig. 8 – Spettro di diffrazione ai raggi X del campione dopo 5 passate ECAE.

Fig. 8 – X-ray diffraction pattern after 5 ECAE passes.

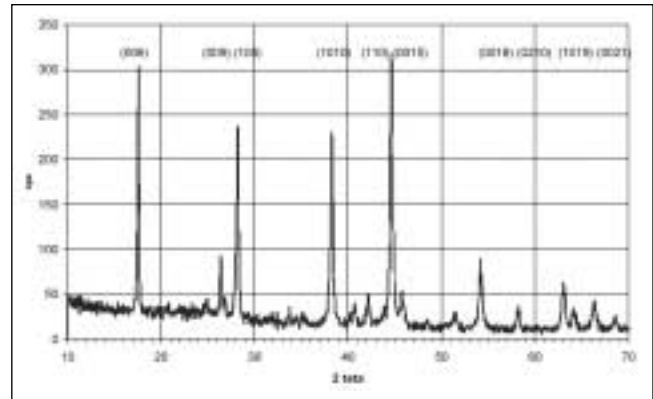


Fig. 10 – Diffratogramma X eseguito sul piano di sfaldatura naturale del campione dopo 5 passate ECAE.

Fig. 10 – X-ray diffraction pattern from cleavage plane of Fig. 9.

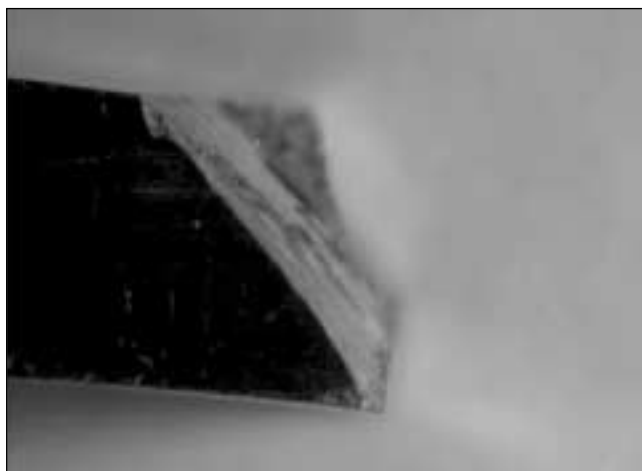


Fig. 9 – Piano di sfaldatura naturale del campione dopo 5 passate ECAE.

Fig. 9 – Natural cleavage plane of sample after 5 ECAE passes.

Dopo cinque passate ECAE, la morfologia dei grani appare uniforme, come si può rilevare dall'esame delle Fig. 6 e 7 che mostrano, rispettivamente, la sezione trasversale retta del campione ed una sezione longitudinale, parallela alle direzioni di pressatura e d'estrusione.

La morfologia dei grani è caratterizzata da una struttura prevalentemente lamellare, con spessore delle lamelle sub-micrometrico, dovuta verosimilmente ai ripetuti processi di sfaldatura che si verificano all'interno del grano ad ogni passata ECAE, vale a dire quando il materiale è sottoposto alla sollecitazione di taglio (in corrispondenza del piano di traccia OO' di Fig.1).

La Fig.7 mostra inoltre la presenza di un orientamento preferenziale nella distribuzione delle lamelle.

La Fig.8 mostra lo spettro di diffrazione dei raggi X di una sezione trasversale retta del campione dopo 5 passate ECAE.

Nella Tab.I sono riportati i valori delle intensità di ciascun picco ed i valori delle intensità relative, I/I₀, I₂/I₁, I₂/I₃.

Secondo quanto riportato in letteratura [9], per ottimizzare la conducibilità elettrica è necessario che il valore del rap-

porto I₂/I₀ sia superiore a 0,2 e che i valori dei rapporti I₂/I₁ e I₂/I₃ siano maggiori di 0,5; come si può rilevare dall'esame dell'ultima colonna di Tabella I, questi limiti sono ampiamente superati dal campione in esame.

Per il campione ottenuto dopo 5 passaggi ECAE, abbiamo effettuato l'analisi di diffrazione dei raggi X anche su un piano di sfaldatura naturale, posto a 45° rispetto alla direzione di estrusione, illustrato in Fig. 9. In questo caso il piano di sfaldatura è risultato essere di tipo (00ℓ), in quanto nel corrispondente diagramma di diffrazione dei raggi X risultano particolarmente intensi i riflessi corrispondenti a questi piani, come si rileva dall'esame della Fig.10.

Proprietà termoelettriche

Come richiamato nell'introduzione, l'efficienza di conversione termoelettrica è legata al *fattore di merito* Z; per la composizione di calcogenuro da noi scelta, in letteratura [5] è riportato un valore massimo di Z pari a 3,3 x 10⁻³ K⁻¹.

La misura di S, σ e λ, a temperatura ambiente, sul materiale grezzo di solidificazione, ha fornito i seguenti risultati:

$$S = 150 \mu\text{V/K}, \sigma = 753 (\Omega \text{ cm})^{-1}, \lambda = 1,28 \text{ W/mK}.$$

Da questi si ricava: Z = 1,32 x 10⁻³ K⁻¹, valore che raggiunge solo il 40% del massimo sopra citato. Questo risultato è probabilmente dovuto alla presenza, nel nostro campione, di difetti reticolari elettricamente attivi, quali atomi d'impurità, vacanze reticolari e/o difetti di anti-sito, che spostano la concentrazione di portatori di carica dal suo valore ottimale[5], provocando una consistente riduzione del prodotto S²σ, denominato *fattore di potenza*.

Dopo 5 passate ECAE, i valori di S, σ e λ sono risultati i seguenti:

$$S = 150 \mu\text{V/K}, \sigma = 1305 (\Omega \text{ cm})^{-1}, \lambda = 0,96 \text{ W/mK}$$

Il *fattore di merito* diventa pertanto: Z = 3,06 x 10⁻³ K⁻¹.

Come si può rilevare, il valore di S è rimasto inalterato rispetto alla misura effettuata sul campione grezzo di solidificazione; il valore di σ è aumentato di circa il 73%, come effetto dell'orientamento preferenziale dei piani (00ℓ), dispo-

sti a 45° rispetto alla direzione di estrusione (cfr. Figg.9 e 10). Il valore di λ è invece diminuito del 25%, a causa della marcata riduzione della dimensione dei grani.

Va sottolineato il fatto che, pur partendo da un materiale con un valore del *fattore di potenza*, σS^2 , estremamente modesto, il valore ottenuto per il *fattore di merito*, Z, dopo 5 passate ECAE è paragonabile al valore massimo riportato in letteratura [5] per questi calcogenuri di *tipo p* monocristallini.

CONCLUSIONI

I risultati della presente indagine confermano pienamente la validità del processo ECAE per ridurre la dimensione dei grani dei calcogenuri a livelli sub-micrometrici, riducendone la conducibilità termica ed incrementandone, di conseguenza, il *fattore di merito*.

Questo processo migliora anche la conducibilità elettrica, a causa dell'orientamento preferenziale dei piani (00 ℓ); inoltre, esso ottimizza anche le proprietà meccaniche (non determinate in questa ricerca di carattere preliminare), a seguito della riduzione della dimensione dei grani.

Infine, se si considera che il processo ECAE si effettua sul materiale *grezzo di solidificazione*, si può concludere che esso rappresenta una valida alternativa per la preparazione industriale dei composti termoelettrici calcogenuri policristallini.

RINGRAZIAMENTI

Gli esperimenti descritti nel presente lavoro sono stati ottenuti presso i Laboratori del CNR-IENI di Lecco. Gli autori

ringraziano i colleghi di questo Istituto per l'assistenza prestata, e, in particolare, il Sig. G. Carcano per gli esami microstrutturali.

BIBLIOGRAFIA

- [1] H. Sherrer, S.Sherrer, "Bismuth Telluride, Antimony Telluride, and their Solid Solutions", in CRC Handbook of Thermoelectrics, Ed. D.M.Rowe, CRC Press, Boca Raton, FL, (1995) p.21
- [2] V.M. Segal, Brevetto URSS N° 57555892 (1977)
- [3] V.M. Segal "Materials processing by simple shear" Mater.Sci.Eng., A19 (1995) p.157
- [4] Y. Iwahashi, J. Wang, Z. Horita, M. Nemoto, T. G. Langdon, "Principle of equal-channel angular pressing for the processing of ultra-fine grained materials", Scripta Mater., 35 (1996) p.143
- [5] M. Stordeur, "Valence Band Structure and the Thermoelectric Figure-of-Merit of (Bi_{1-x}Sb_x)₂(Te_{1-y})₃ Crystals" in CRC Handbook of Thermoelectrics, Ed. D.M.Rowe, CRC Press, Boca Raton, FL, (1995) p.239
- [6] R. Taylor, "Measurement of Thermal Properties", in CRC Handbook of Thermoelectrics Ed. D.M.Rowe, CRC Press, Boca Raton, FL, (1995) p.165
- [7] M.H.Ettenberg, J.R. Maddux, P.J. Taylor, W.A. Jesser, F.D. Rosi "Improving Yield and performance in pseudoternary thermoelectric alloys (Bi₂Te₃) (Sb₂Te₃) (Sb₂Se₃)", J. Cryst. Growth, 179 (1997) p.495
- [8] Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JPDS), Powder Diffraction File, Swartmore, Pennsylvania, (1983), Card 15-874
- [9] Y. Horio, H.Yamashita, T. Hoshi, Brevetto Europeo N° EP 09996174 A1 (1999)

A B S T R A C T

MICROSTRUCTURE AND THERMOELECTRIC PROPERTIES OF CALCOGENIDES PROCESSED BY EQUAL CHANNEL ANGULAR EXTRUSION

Keywords: thermoelectric materials, ECAE process, characterization, nanostructure

Equal Channel Angular Extrusion (ECAE), first introduced by Segal in 1977, is finding increasing interest in metallurgy, as it allows to obtain grain size structures on a nanometer scale on bulk materials.

In this work we have examined the possibility of applying this process in the fabrication of thermoelectric calcogenides belonging to the general composition (Bi_{1-x}Sb_x)₂(Te_{1-y}Se_y)₃ (0 ≤ x ≤ 1; 0 ≤ y ≤ 1). As a matter of fact, the efficiency of these materials depends on the figure-of-merit $Z = S^2 \sigma / \lambda$, where S is the Seebeck coefficient and σ and λ are the elec-

trical conductivity and the thermal conductivity, respectively.

In general, λ decreases with reduction of the grain size, therefore ECAE appears "a priori" a technique capable of creating a microstructure minimizing λ , i.e. optimizing Z.

In order to verify the above prediction, we have prepared a p-type calcogenide compound and we have compared the thermoelectric properties of the "as crystallized" material with the properties of the same material processed by ECAE.

Results show that after 5 ECAE passes, a lamellar grain morphology is obtained with sub-micrometric thickness of lamellae.

The value of Z increases from $1,32 \times 10^{-3} K^{-1}$ for the "as crystallized" material to $3,06 \times 10^{-3} K^{-1}$ for the ECAE processed sample; in particular, the latter shows a 25% decrease in the value of the thermal conductivity.