

Propiedades mecánicas del telururo de bismuto (Bi_2Te_3) procesado mediante torsión bajo alta presión (HPT)

JON ANDER SANTAMARÍA, JON ALKORTA, JAVIER GIL SEVILLANO

CEIT (Centro de Investigaciones Técnicas) and TECNUN, Universidad de Navarra
M. de Lardizábal, 15, 20018 San Sebastián

Actualmente el telururo de bismuto (Bi_2Te_3) es el material termoeléctrico más ampliamente usado en sistemas de refrigeración comerciales o en la conversión de energía en torno a temperatura ambiente. Debido a su estructura laminar altamente anisótropa, el Bi_2Te_3 es muy frágil y suele agrietarse fácilmente a lo largo de su plano basal. Se espera que el afino del tamaño de grano incremente su tenacidad, con la ventaja de que al mismo tiempo la figura de mérito termoeléctrica se vea incrementada. En este trabajo, polvos del compuesto Bi_2Te_3 se han compactado mediante dos métodos convencionales y mediante deformación plástica severa bajo alta presión (3 GPa) usando la técnica HPT (torsión a alta presión, 1 giro de deformación). Se ha conseguido una densidad cercana a la teórica. La dureza y tenacidad de los compuestos se han ensayado mediante micro- y nano- indentación.

Palabras clave: termoeléctrico, figura de mérito, dureza, conductividad, microestructura, prensado.

Mechanical properties of bismuth telluride (Bi_2Te_3) processed by high pressure torsion (HPT)

Bismuth telluride, Bi_2Te_3 , is the main thermoelectric material currently in use for commercial cooling devices or for energy harvesting near room temperature. Because of its highly anisotropic layered structure, Bi_2Te_3 is very brittle, failing by cleavage along its basal plane. Refining its grain size is expected to increase its toughness with the advantage that, simultaneously, its thermoelectric "figure of merit" results increased. In this work, powders of the compound have been compacted by conventional methods as well as by severe plastic deformation under high pressure (3 GPa) using high pressure torsion (HPT, one turn at room temperature). Near-theoretical density has been achieved. The hardness and toughness of the compacts have been assessed by micro and nano-indentation.

Keywords: thermoelectric, figure of merit, hardness, conductivity, microstructure, pressing.

INTRODUCCIÓN

El rendimiento de los materiales termoeléctricos a una temperatura dada, T , suele definirse mediante la figura de mérito (Z), donde Z es función del coeficiente de Seebeck (α), la conductividad eléctrica (σ) y la conductividad térmica (κ): (1)

$$Z = \frac{\alpha^2 \sigma}{\kappa} \quad [1]$$

De acuerdo con la ecuación [1], para incrementar la figura de mérito es necesario incrementar el coeficiente de Seebeck y la conductividad eléctrica y disminuir la conductividad térmica. Sin embargo, estas tres magnitudes dependen de la concentración de portadores, por lo tanto, es muy complicado introducir cambios en una de ellas sin alterar las demás.

En la figura 1 se muestra la dependencia de la figura de mérito en función de la concentración de portadores. Se observa un máximo para concentraciones en torno a 10^{20} cm^{-3} , que corresponde a semiconductores altamente dopados o degenerados (2). Los materiales basados en Bi_2Te_3 se encuentran en este intervalo y son muy adecuados para la

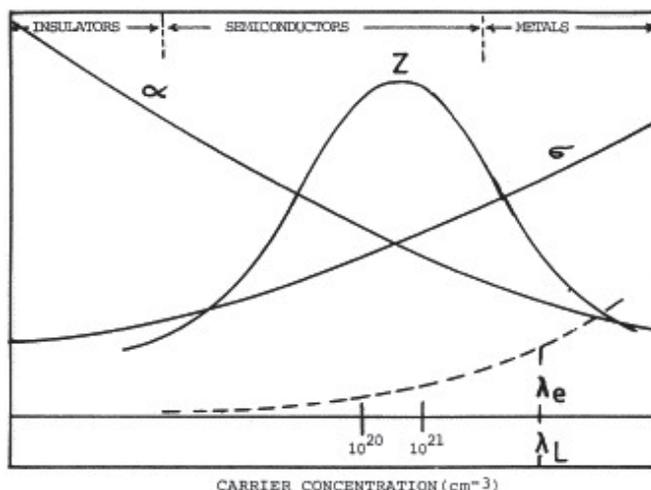


Figura 1. Representación de la figura de mérito en función de la concentración de portadores. (2)

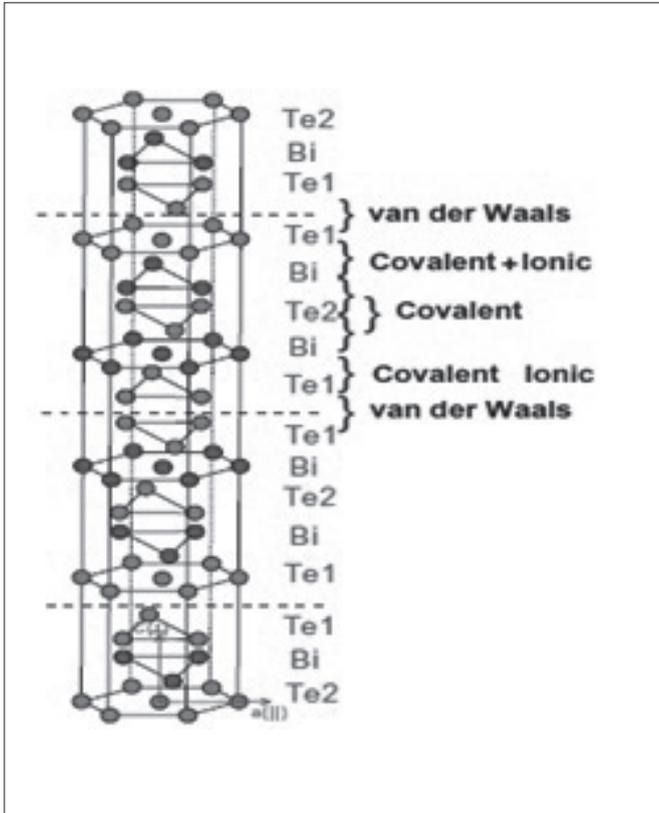


Figura 2. Representación de la estructura cristalina del Bi_2Te_3 . (3)

conversión termoeléctrica. Además, en estos materiales el máximo de la figura de mérito se encuentra a temperatura ambiente. Debido a esto, son ampliamente usados en sistemas de refrigeración comerciales y en sistemas de recuperación de energía.

La estructura cristalina de los semiconductores termoeléctricos basados en Bi_2Te_3 es romboédrica ($R\bar{3}m$). La celda unidad está formada por una serie de capas atómicas a lo largo del eje c: $\text{Te}(1)\text{-Bi-Te}(2)\text{-Bi-Te}(1)$. Los enlaces entre $\text{Te}(1)\text{-Bi}$ y $\text{Te}(2)\text{-Bi}$ son de tipo iónico-covalente, fuertes, mientras que los $\text{Te}(1)\text{-Te}(1)$ son de tipo Van der Waals, (fig. 2) débil. Debido a este tipo de enlace y a que la relación c/a es muy grande, el plano c es el principal plano de deslizamiento y de clivaje. Por este motivo, el Bi_2Te_3 es un material poco resistente y muy frágil (4).

Es bien sabido que, a temperaturas bajas, se logra una mejora simultánea de la tenacidad y la resistencia de los materiales policristalinos mediante el afino del tamaño de grano, del tipo,

$$\sigma \sim d^{-1/2} \quad [2]$$

porque las juntas de grano representan barreras para la propagación del deslizamiento o del clivaje. En materiales termoeléctricos, el afino de grano incrementa la figura de mérito, ya que reduce la conductividad térmica debido a la dispersión (*scattering*) de fonones con las juntas de grano. En 1968 se predijo que este tipo de *scattering* se podía dar para tamaños de grano del orden de 10^{-6} m (5) y en 1973 se observó este efecto en láminas delgadas de silicio (6). Desde entonces se ha observado en diversos semiconductores. (7)

La torsión bajo alta presión, *high-pressure torsion* (HPT), es una técnica que permite la producción de materiales de grano ultrafino mediante deformación plástica severa. Durante el proceso, una muestra discoidal está comprimida entre dos punzones y se deforma a torsión mientras es sometida a una presión de varios GPa. La muestra se deforma bajo compresión cuasi-hidroestática, por lo que, a pesar de la enorme deformación inducida (un giro equivale aproximadamente a una deformación a cortadura $\gamma \cong 30$), incluso materiales relativamente frágiles no se fracturan.

La deformación a torsión de un disco puede calcularse de la siguiente manera:

$$\gamma = \frac{2\pi RN}{\ell} \quad [3]$$

donde R es la distancia entre el eje de rotación y el punto en el que se desea calcular la deformación, N el número de giros y ℓ el espesor de la muestra. Normalmente la deformación a cortadura de la expresión anterior se suele transformar en deformación equivalente a tracción según el criterio de Von Mises: (8)

$$e_{eq} = \frac{\gamma}{\sqrt{3}} \quad [4]$$

EXPERIMENTAL

En este trabajo, compactos de polvos de Bi_2Te_3 se sometieron a deformación plástica severa mediante la técnica HPT a temperatura ambiente. Los materiales obtenidos por HPT se ensayaron mediante indentación y sus propiedades mecánicas se compararon con las de otras muestras fabricadas por procesos más convencionales de consolidación de polvos: a) compactación a temperatura ambiente y sinterización a 450°C durante 1 hora (sinter.) o b) compactación en caliente mediante prensado en caliente (*hot pressing*) a 450°C bajo 40 MPa (HP).

Para las tres rutas diferentes se utilizaron polvos comerciales de Bi_2Te_3 , pureza 99,999 % (composición química: 47,8 % Te, 52,2 % Bi, % de peso) suministrados por American Elements. Las partículas del polvo eran de 0.2-0.5 mm de tamaño. La primera muestra (sinter.) fue compactada mecánicamente a 450 MPa de presión a temperatura ambiente. Tras la compactación, se realizó un tratamiento térmico durante una hora en atmósfera de argón a 450°C . Las muestras obtenidas tenían 10 mm de diámetro y 1,5 mm de espesor.

La segunda muestra (HP) fue compactada en caliente (*hot pressing*). A los polvos iniciales se les realizó una molienda de alta energía a 1425 rpm durante 10 minutos en un molino. Por tamizado se seleccionaron las partículas de granulometría inferior a 45 μm . La compactación HP se realizó durante 3 minutos en atmósfera de nitrógeno a 450°C y 40 MPa. Las muestras HP eran de unos 2 mm de espesor y 13 mm de diámetro.

Para el procesado por HPT, los polvos se pre-compactaron a temperatura ambiente bajo una presión de 200 MPa. Se obtuvieron discos de 15 mm de diámetro y 2 mm de espesor. Esas muestras se deformaron a temperatura ambiente bajo una presión de 3 GPa, con una velocidad de rotación de 0,24 rpm. Se aplicó un giro de torsión. Tras HPT, las muestras tenían un espesor final aproximado de 1,5 mm.

La densidad de las muestras se determinó mediante el método de Arquímedes (pesada en aire y en agua). Se realizaron ensayos de microdureza mediante indentación Vickers sobre el plano de los discos, tras un pulido metalográfico; la carga aplicada fue de 50 gramos. En cada muestra se realizaron veinticinco indentaciones. Posteriormente las huellas de las indentaciones se observaron mediante microscopía óptica y mediante microscopía electrónica de barrido. También se realizaron 40 ensayos de nanoindentación en cada muestra mediante un Nanoindenter II (MTS–Agilent), para determinar de manera muy local la dureza y el módulo de Young de las muestras (punta Berkovich, carga de 1 mN). En el caso de la muestra HPT, las indentaciones se realizaron a 1 mm del borde de la muestra ya que debido al procesamiento existe un cierto gradiente estructural desde el centro al borde de la muestra. El módulo de Young se determinó a partir de la curva de descarga (9). Por último, se analizó la textura cristalográfica de las muestras provenientes de las diferentes rutas anteriormente descritas mediante difracción de rayos X (DRX).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Densidades

Las densidades de las tres muestras fueron 91 % (sinter), 95 % (HP) y 97 % (HPT).

Microdureza

Por microindentación Vickers se obtiene una dureza media de 25,1 HV para la muestra (sinter.), 61,4 HV para la

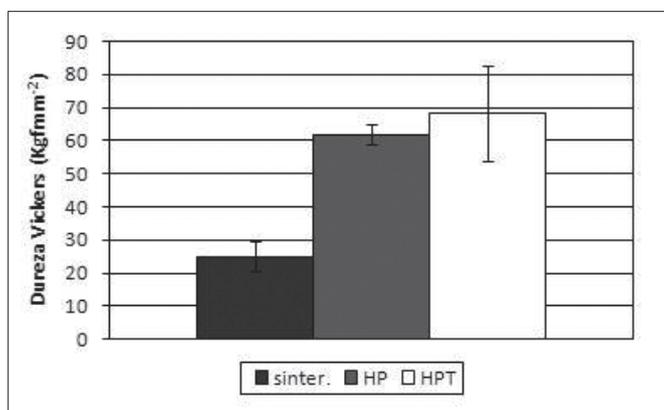


Figura 3. Durezas medias y desviación estándar de cada compuesto.

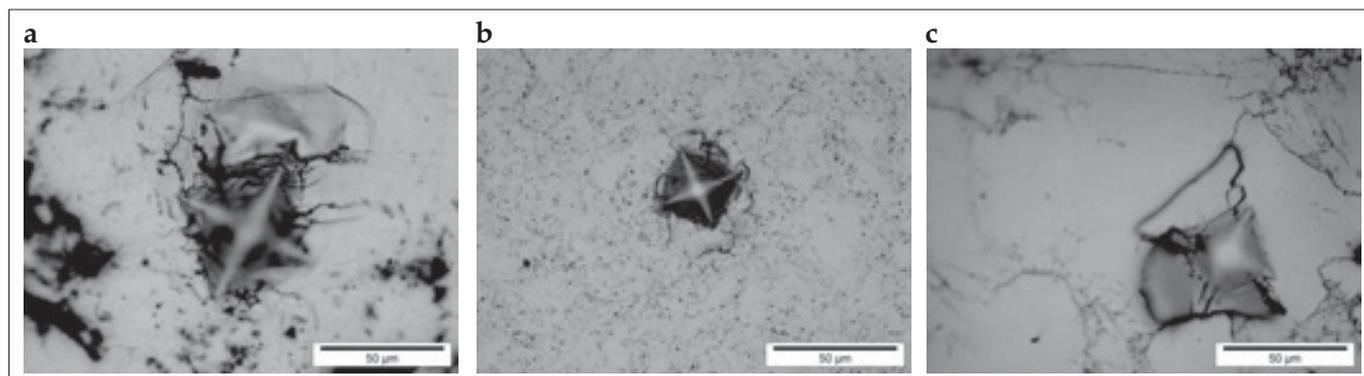


Figura 4. Micrografías de las indentaciones obtenidas mediante microscopía óptica. a) (sinter.), b) (HP), c) (HPT). (Barra micras 50 μm)

TABLA I. % ATÓMICOS DE TELURO Y BISMUTO OBTENIDOS MEDIANTE ANÁLISIS EDS

% atómico TeL	% atómico BiM	FC Híbrido
Espectro 2	72,34	27,66
Espectro 3	59,79	40,21
Espectro 4	58,55	41,45
Espectro 5	76,16	23,84

(HP) y 68,4 HV para la (HPT), fig. 3 (unidades: kgf/mm²). La resistencia equivalente a la tracción es aproximadamente 1/3 del valor de la microdureza; de acuerdo con ello, la resistencia mecánica equivalente conseguida mediante HPT a temperatura ambiente es del orden de 225 MPa, un valor razonable para su empleo en aplicaciones termoeléctricas, incomparablemente mayor que la proporcionada por sinterizado convencional, unos 80 MPa.

En la muestra (sinter) se observa que las grietas alrededor de la huellas (fig. 4 a) se propagan con mucha facilidad, debido al mayor tamaño de grano en comparación con el de las muestras (HPT) y (HP) y a su mayor grado de porosidad (fig. 5 a). En (HPT) se ven unas grietas muy grandes a pesar de su pequeño tamaño de grano (del orden de 500 nanómetros) (fig. 4 c). En el análisis EDS (energy dispersive spectroscopy) de las muestras (HPT) se observó una fase inesperada rica en teluro no presente en los polvos (fig. 6 y tabla I), posiblemente inducida por la torsión bajo presión. Para verificar dicha hipótesis, se procedió a compactar a temperatura ambiente una nueva muestra mediante la técnica HPT bajo 3 GPa de presión, pero en este caso se le aplicaron 5 giros de deformación. La fase rica en teluro era más abundante por lo que es probable que dicha fase este inducida por la combinación de la gran presión con la enorme deformación a la que exponemos la muestra. Además, como se observa en la figura 6a, esta fase siempre se encuentra asociada a grietas. Esto último, puede ser un indicativo de las malas propiedades mecánicas que posee la fase rica en teluro. Se cree que las grietas se propagan por la interfaz entre la fase pura de Bi₂T₃ y la fase rica en teluro. (fig.4 c).

Finalmente, la muestra (HP) es la que menos grietas presenta de las tres, debido a su buena densidad unida a un afino de grano moderado (fig.5 b) proveniente de la molienda de alta energía a la que fueron sometidos los polvos de partida en este caso; además, en estas muestras no se encontró la fase rica en teluro anteriormente descrita.

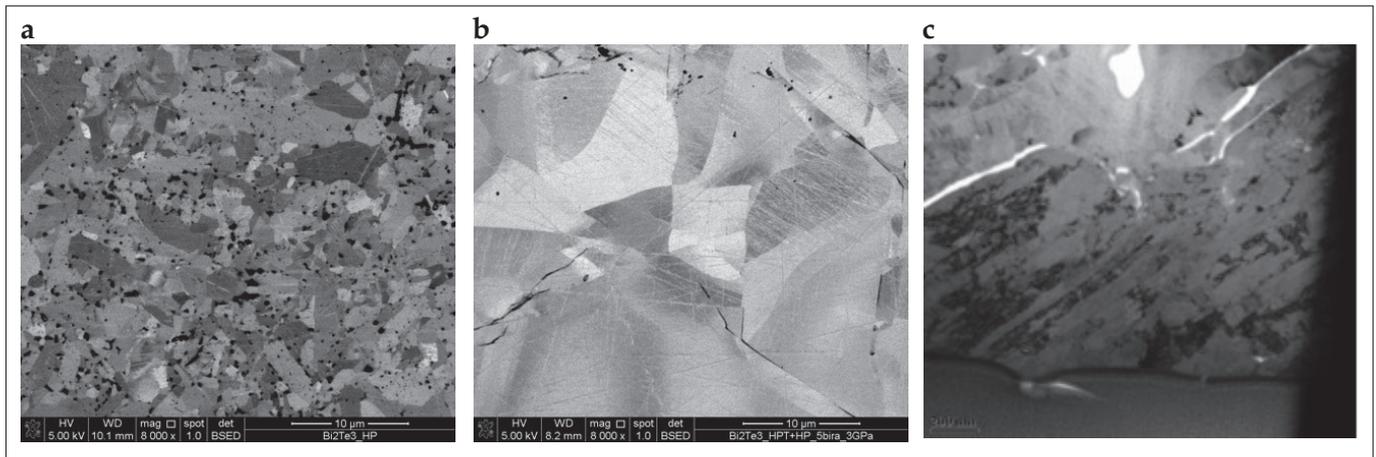


Figura 5. Micrografías obtenidas mediante SEM (detector de electrones secundarios dispersados) en las que se puede apreciar el tamaño de grano de cada muestra. a) (sinter.) b) (HP) c) micrografía TEM de la muestra (HPT) obtenida a .1 mm del borde de la muestra (barras de micras 10 µm, 10 µm y 200 nm respectivamente).

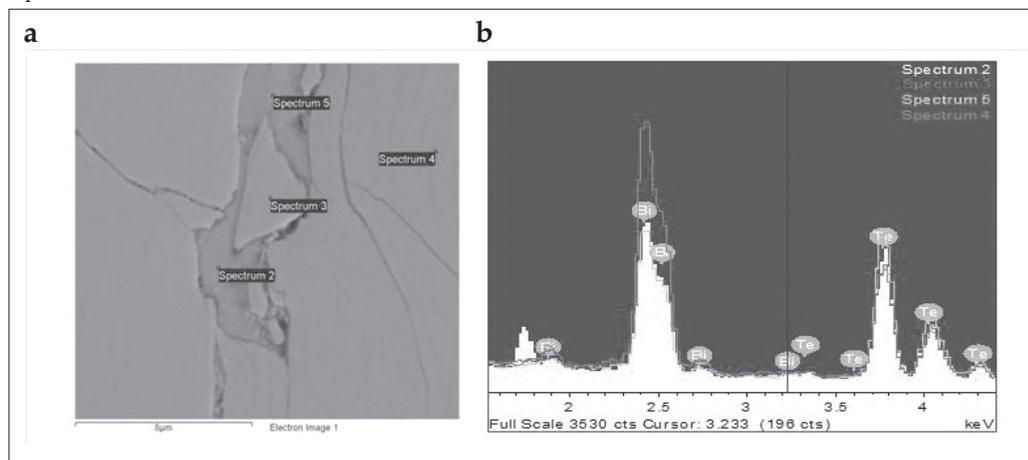


Figura 6. a) Micrografía obtenida mediante SEM de la sección transversal en la zona de máxima deformación de una muestra HPT a la que se le aplicaron 5 giros de deformación. Se observa la coexistencia entre las dos fases. b) Análisis EDS de las zonas identificadas en a). (Barra micras 5 µm)

Nanodureza instrumentada

El tipo de agrietamiento múltiple observado hace imposible deducir cuantitativamente una medida de la tenacidad de las muestras. Sin embargo, dado que se realizaron también medidas muy locales de dureza mediante nanoindentación en zonas sanas de la fase Bi_2Te_3 en los tres tipos de muestra, es posible obtener una información cualitativa sobre su tenacidad. Las figuras 7, 8, 9 muestran, respectivamente la nanodureza (a 1 mN de carga), el módulo de Young y la dureza en el primer evento de *pop-in* (discontinuidad del desplazamiento de la punta) ocurrido durante la nanoindentación, presumiblemente asociado al primer agrietamiento. Estas medidas más locales (aunque afectadas por efectos de tamaño) son una medida intrínseca de las propiedades del telururo de bismuto en las tres muestras, no afectadas por la existencia de segundas fases (como en el caso de la muestra sometida a HPT) ni por la presencia de grietas en la proximidad de las huellas.

Para analizar el posible efecto tamaño que puede presentarse en los ensayos de nanoindentación, valiéndonos de los datos obtenidos de la curva de carga se calcularon las durezas aparentes o Martens (10) para el intervalo de carga que va desde los 0,2 mN hasta la carga máxima (1 mN). En la figura 10 se representa la media de la dureza Martens

de 20 indentaciones con su correspondiente intervalo de confianza del 95 % frente a la carga aplicada. Se observa un débil efecto de tamaño, pero no existe solapamiento entre las curvas correspondientes a las diferentes probetas analizadas; por lo tanto son perfectamente comparables las propiedades mecánicas deducidas por dichos ensayos. Se aprecia una disminución de la dureza al elevar la carga aplicada, esto puede ser debido a la aparición de grietas causadas por el

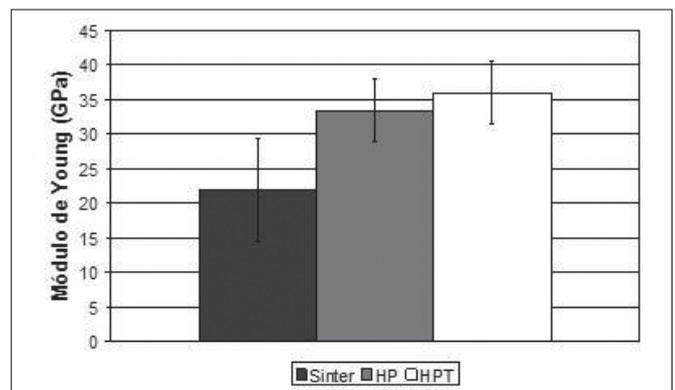


Figura 7. Módulo de Young deducido mediante nanoindentación para las muestras (sinter.), (HP) y (HPT).

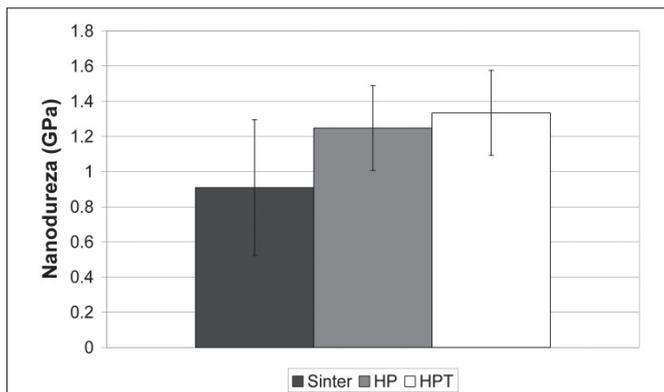


Figura 8. Nanodureza de las muestras (sinter.), (HP) y (HPT).

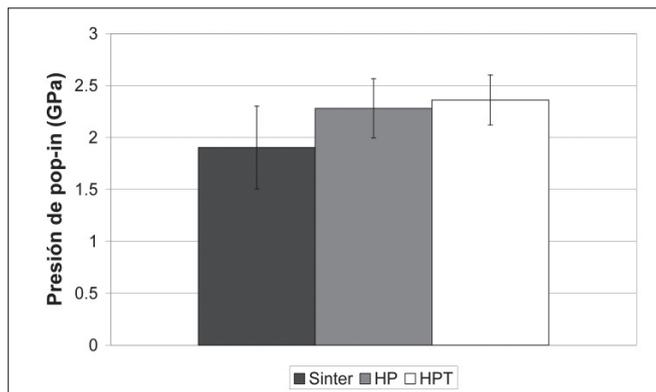


Figura 9. Dureza en el primer evento de *pop-in* ocurrido en nanoindentación para las muestras (sinter.), (HP) y (HPT).

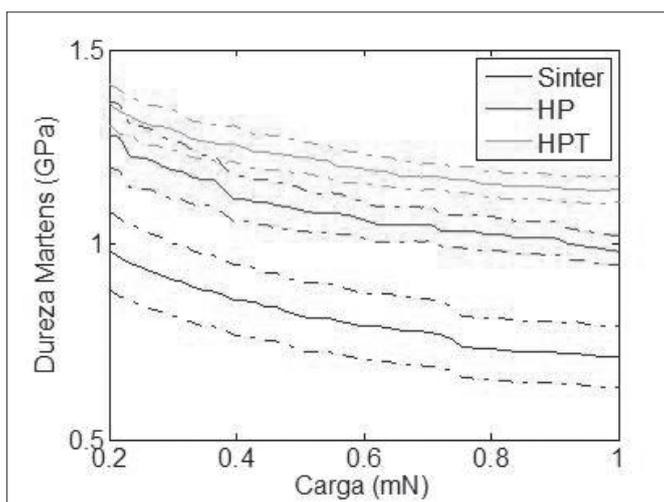


Figura 10. Dureza Martens de las muestras Sinter., HP y HPT con su intervalo de confianza del 95% correspondiente.

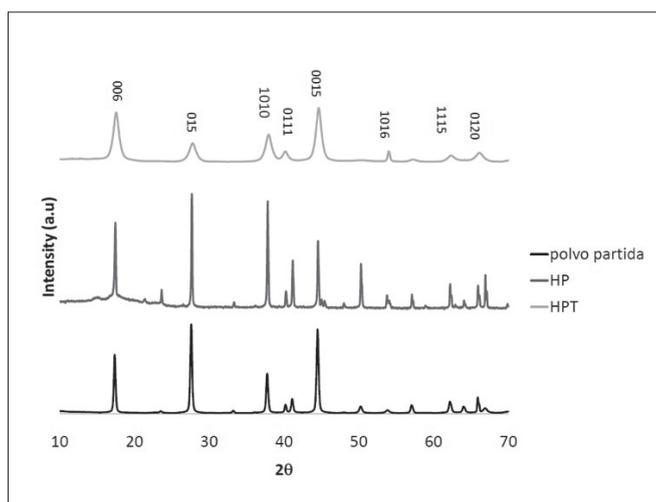


Figura 11. Difractogramas obtenidos mediante DRX para el polvo de partida, HP y HPT.

ensayo de nanoindentación. Como era de esperar, la dureza Martens es ligeramente menor que la calculada mediante el método de Oliver y Pharr debido a que no se tiene en cuenta la recuperación elástica de la huella de indentación. Los resultados muestran una dureza mayor en la muestra (HPT) respecto de las muestras (HP) y (sinter.). Además, la muestra (HP) y (HPT) muestran una dispersión similar.

La medida de dureza de *pop-in* es una medida estimada de la tenacidad, ya que la aparición de saltos (*pop-in*) en la curva de carga de nanoindentación está, probablemente, asociada a la aparición de grietas bajo la huella del indentador.

El menor módulo de Young observado en la muestra (sinter.) es muy probablemente derivado de la baja tenacidad y densidad relativa de esa muestra. Se observa que en todos los casos el módulo de Young es menor que el módulo de Young isotrópico (promedio de Hill) 50.4 GPa a 300 K, calculado con las constantes elásticas medidas por ultrasonidos por Jenkins (11). El módulo de la muestra HPT es el que más se acerca a ese valor, seguramente debido a su baja porosidad.

Difracción de rayos X

Por último, analizando los difractogramas obtenidos mediante DRX, se observa una clara textura cristalográfica de la muestra HPT (fig.11), ya que la intensidad relativa

difractada por los planos tipo (00l) es mayor en esa muestra. Esto es debido a que por HPT, al ser sometidos a torsión, los granos de Bi₂Te₃ tienden a deslizar preferentemente sobre el plano basal y el eje c tiende a alinearse con la dirección normal al plano de cortadura.

Comentario

La calidad y el tamaño de las muestras obtenidas no permiten realizar a partir de ellas ensayos mecánicos macroscópicos válidos, por lo que, a la espera de conseguir muestras sin grietas (ensayos de HPT por encima de temperatura ambiente están en curso), este estudio debe quedarse por ahora a este nivel cualitativo en lo que concierne a la tenacidad.

CONCLUSIONES

Se ha utilizado la técnica HPT a temperatura ambiente para procesar discos de Bi₂Te₃. Se comprueba que, debido al afino de grano obtenido, la dureza aumenta considerablemente respecto a la de muestras obtenidas por métodos más convencionales. En cambio, la tenacidad no mejora tanto como se esperaba, debido a la aparición de una fase rica en telurio durante la deformación bajo alta presión.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo corresponde al desarrollo del proyecto MAT2010-17958 (subprograma MAT), Plan Nacional I+D+I, Ministerio de Ciencia e Innovación, Gobierno de España. J.A. Santamaría agradece también la beca FPI recibida del mismo programa. Se agradece también el apoyo recibido del Proyecto ACTIMAT (Programa ETORTEK - Gobierno Vasco).

REFERENCIAS

1. D.M.Rowe (Ed), Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano, CRC Press, London; New York, Tokyo, 2006, pp 1-5.
2. Z.H.Dughai, Lead telluride as a thermoelectric material for thermoelectric power generation, *Physica B* 322 (2002) 205-223.
3. Yu Tong, Fajun Yi, Lisheng Liu, Pengcheng Zhai, Qingjie Zhang, Molecular dynamics study on thermo-mechanical properties of bismuth telluride bulk, *Comput. Mater. Sci.* 48 (2010) 343-348.
4. Maki Ashida, Takashi Hamachiyo, Kazuhiro Hasezaki, Hiroataka Matsunoshita, Masaaki Kai, Zenji Horita, texture of bismuth telluride-based thermoelectric semiconductors processed by high-pressure torsion, *J. Phys. Chem. Solids* 70 (2009) 1089-1092.
5. H.J. Goldsmid, A.W. Penn, Boundary scattering of phonons in solid solutions *Phys. Lett.* 27, 523 (1968).
6. N. Savvides, H.J. Goldsmid, The effect of boundary scattering on the high-temperature thermal conductivity of silicon *J. Phys. C* 6, 1701 (1973).
7. H. Julian Goldsmid, *Introduction to Thermoelectricity*, Springer, London, New York 2010, (ch.5).
8. R.Z. Valiev, R.K. Islamgaliev, I.V. Alexandrov, Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation. *Prog. Mater. Sci.* 45 (2000) 103-189.
9. W.C. Oliver, An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, *J. Mater. Res.* 7, (1992) 1564-1583.
10. Metallic materials Instrumented indentation test for hardness and material parameters, ISO 14577.
11. J. O. Jenkins, J.A. Rayne, R. W. Ure, Elastic moduli of Bi_2Te_3 from 4.2 ° K to 300 ° K. *Phys. Lett.*, 30A (1969) 349-350.=

Recibido: 04/07/2012

Recibida versión corregida: 15/01/2013

Aceptado: 22/01/2013

