

#### IV. Термоэлектрическое материаловедение

50

##### МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ТВЕРДОГО РАСТВОРА $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3$ , ПОЛУЧЕННЫЕ СПИННИНГОВАНИЕМ РАСПЛАВА

Иванова Л.Д.<sup>1</sup>, Петрова Л.И.<sup>1</sup>, Гранаткина Ю.В.<sup>1</sup>, Кичик С.А.<sup>2</sup>,  
Маракушев И.С.<sup>2</sup>, Мельников А.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им.А.А. Байкова  
Российской академии наук, Москва,

<sup>2</sup> ОАО НПО «Кристалл», Москва

E-mail: [ivanova@imet.ac.ru](mailto:ivanova@imet.ac.ru)

Материалы на основе твердых растворов  $\text{Sb}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Te}_3$  ( $p$ -тип проводимости) и  $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3$  ( $n$ -тип проводимости) широко применяются в промышленности для термоэлектрических устройств (холодильников и генераторов) различного назначения. В настоящее время на первом месте стоит задача повышения термоэлектрической добротности этих материалов ( $ZT = \alpha^2 \sigma T / \kappa$ , где  $\alpha$ ,  $\sigma$ ,  $\kappa$  и  $T$  - коэффициент Зеебека, электропроводность, теплопроводность и температура в градусах Кельвина, соответственно), которую, как показали теоретические [1] и экспериментальные [2,3] исследования, можно решить с помощью наноразмерной структуры. Объектами экспериментальных исследований в этом направлении в основном выбираются материалы  $p$ -типа проводимости, т.к. на их термоэлектрическую добротность влияет концентрация носителей заряда и почти не влияет кристаллографическое направление. Твердый раствор  $n$ -типа проводимости, где за счет разных факторов анизотропии электропроводности и теплопроводности в направлениях параллельном и перпендикулярном главной кристаллографической оси можно получить изменение величины термоэлектрической добротности материала почти в два раза, более сложен для таких исследований. Поэтому, чтобы получить материал  $n$ -типа проводимости с наиболее высокой термоэлектрической добротностью, используют методы направленной кристаллизации. В последнее время появились публикации [4,5], в которых представлены экспериментальные данные по материалам твердого раствора  $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3$   $n$ -типа проводимости с наноразмерной структурой с  $ZT = 0.9 - 1$ . В работе [4] такие образцы получали экструзией порошка, приготовленного механохимическим методом и имеющего частицы от 5 до 20 нм. Этот материал имел  $ZT = 0.97$  и зерна микронных размеров. В работе [5] на образцах с размером зерен несколько микрон, полученных

плазменно-искровым спеканием порошка из спиннингованного расплава, термоэлектрическая добротность  $ZT = 1.05$ .

В данной работе исследованы сплавы на основе твердого раствора  $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3$   $n$ -типа проводимости, изготовленные горячим вакуумным прессованием из порошка, полученного спиннингованием расплава. Эти образцы получали аналогично образцам твердого раствора  $\text{Sb}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Te}_3$   $p$ -типа проводимости, способ изготовления которых описан в работе [6]. Горячим прессованием в вакууме при температуре 730-760 К и давлении 50 МПа в течение 10-15 мин. получали шайбы толщиной 5 мм, диаметром 15 мм, из которых вырезали образцы размером 5×5×12 мм для измерения термоэлектрических свойств. Термообработку проводили в вакууме при температуре 600 К в течение 10 часов. Методами оптической и растровой электронной микроскопии, микрорентгеноспектрального анализа исследовали морфологию и размеры частиц порошка, а также структуру зерен горячепрессованных образцов. Коэффициент Зеебека, электропроводность и теплопроводность образцов измеряли при комнатной температуре и в интервале 100–700 К. Решеточную составляющую теплопроводности  $\kappa_p$  определяли как разницу между общей  $\kappa$  и электронной  $\kappa_{el}$  составляющей теплопроводности по формуле  $\kappa_p = \kappa - \kappa_{el}$ , где  $\kappa_{el} = A\sigma T$  ( $A$  – число Лоренца,  $T$  – температура окружающей среды). Температурные зависимости  $\kappa_p$  для горячепрессованных образцов в этом интервале температур рассчитывали, учитывая ранее проведенные прямые измерения  $\alpha(T)$ ,  $\sigma(T)$  и  $\kappa(T)$  на экструдированных и монокристаллических образцах  $n$ -типа проводимости, имеющих близкие значения концентрации носителей заряда при комнатной температуре и аналогичные характеры зависимостей  $\alpha(T)$  и  $\sigma(T)$ . Оценка наклонов этих кривых показала, что при температурах ниже 300 К  $\kappa_p \sim T^{-0.6}$ , после перегиба кривых  $\alpha(T)$  и  $\sigma(T)$  в области собственной проводимости  $\kappa_p \sim T^{0.9}$ . Для расчетов  $\kappa_p(T)$  использовали значения  $\kappa_p$ , вычисленные из общей теплопроводности, измеренной при комнатной температуре.

На рис.1 представлены РЭМ изображения порошка, полученного спиннингованием расплава, и скола образца твердого раствора  $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3$   $n$ -типа проводимости, полученного горячим прессованием этого порошка. Частицы порошка имеют вид пластинок, которые в свою очередь формируются из чешуек, перпендикулярных охлаждаемой поверхности диска. Толщина чешуек составляет от единиц до сотен нанометров. Пластинки были разных размеров, имели площади до 1 мм<sup>2</sup>, но толщины пластинок (высота чешуек) были примерно одинаковые порядка 10 – 15 мкм (рис.1а, б).

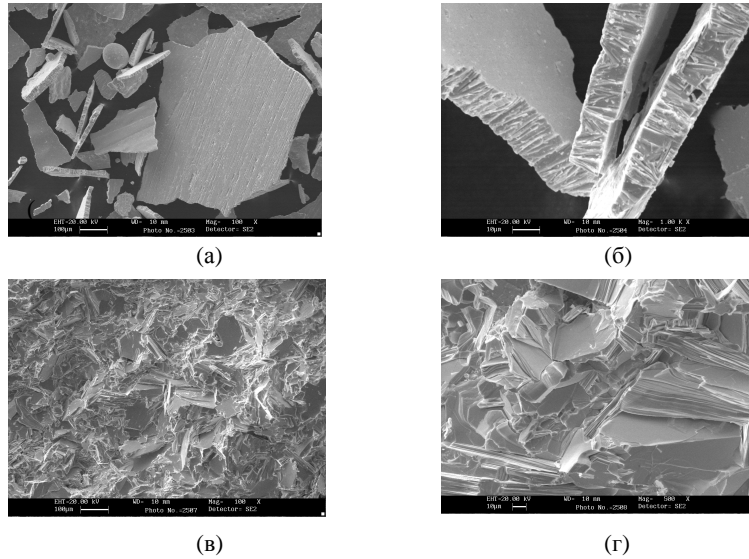


Рис. 1. РЭМ-изображения порошка твердого раствора  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$   $n$ -тип проводимости, полученного спиннингованием расплава (а,б) и скола образца, полученного горячим прессованием этого порошка (в,г)

При горячем прессовании пластинки порошка распадаются на эти мелкие чешуйки, из которых и формируются образцы с зернами пластинчатой формы. Размеры зерен в плоскости скола образца не превышали нескольких микрон (рис.1в,г). Подобные структуры наблюдалась нами ранее для образцов и порошков, полученных спиннингованием расплава твердого раствора  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$   $p$ -типа проводимости [6].

Термоэлектрические свойства при комнатной температуре материалов  $n$ -типа проводимости твердого раствора  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ , полученных горячим вакуумным прессованием порошков из спиннингованного расплава и образца с близкой концентрацией носителей заряда (коэффициентом Зеебека), полученного экструзией механически измельченного порошка, приведены в таблице 1. Видно, что горячепрессованные образцы имеют более низкие значения общей и решеточной теплопроводности, чем экструдированный образец. Коэффициенты термоэлектрической эффективности исследованных образцов составляют величину  $Z = (2,3\text{-}2,5)\times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ .

Таблица 1.

Термоэлектрические свойства при 300 К образцов твердого раствора  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$   $n$ -типа проводимости, полученных горячим прессованием порошка из спиннингованного расплава (1,2) и экструзией (3)

№ обр.	$\alpha$ , мкВ/К	$\sigma$ , См/см	$\kappa \times 10^3$ , Вт/см К	$\kappa_{\text{р}} \times 10^3$ , Вт/см К	$\kappa_{\text{л}} \times 10^3$ , Вт/см К	$Z \times 10^3$ , $\text{K}^{-1}$
1	-206	570	10.4	2.7	7.7	2.3
2	-202	705	11.1	3.4	7.8	2.5
3	-188	1086	15.5	5.3	10.2	2.5

Зависимости термоэлектрических свойств в интервале температур 100–700 К исследованных образцов представлены на рис. 2.

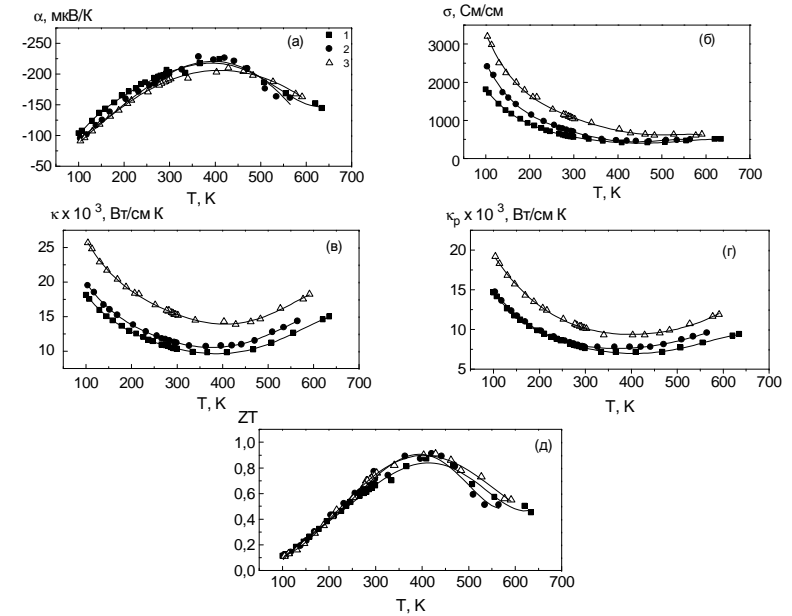


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента Зеебека (а), электропроводности (б), общей (в) и решеточной (г) теплопроводностей термоэлектрической добротности (д) образцов твердого раствора  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$   $n$ -типа проводимости (номера кривых соответствуют номерам образцов таблицы 1)

Перегиб кривых  $\alpha(T)$  для этих материалов наступает при температурах 350–400 К (рис.2а), а электропроводность начинает возрастать при более высоких температурах (выше 500 К) (рис.2б). Такой характер изменения свойств является типичным для вырожденных полупроводников, у которых в области примесной проводимости с увеличением температуры за счет уменьшения подвижности носителей заряда уменьшается электропроводность вплоть до начала собственной проводимости, которая для этих материалов наступает при температурах выше 500 К, когда электропроводность растет благодаря увеличению концентрации носителей заряда. В таблице 2 приведены параметры степеней температурных зависимостей  $\alpha$  ( $A$ ) и  $\sigma$  ( $r$ ), а также значения экстремумов  $\alpha_{\max}$ ,  $\sigma_{\min}$  и  $(ZT)_{\max}$  и соответствующие им температуры  $T_1, T_2, T_3$ .

Таблица 2

Параметры температурных зависимостей коэффициента Зеебека ( $A$ ) и электропроводности ( $r$ ), значения экстремумов  $\alpha_{\max}$ ,  $\sigma_{\min}$ ,  $(ZT)_{\max}$ , температуры экстремумов ( $T_1, T_2, T_3$ ) для образцов  $n$ -типа проводимости (номера образцов соответствуют номерам таблице 1)

№№ обр.	$\alpha_{\max}$ , мкВ/К	$T_1$ , К	$A$ , мкВ/К	$\sigma_{\min}$ , См/см	$T_2$ , К	$r$	$(ZT)_{\max}$	$T_3$ , К
1	-217	400	97	390	460	1.16	0.85	420
2	-225	410	105	450	470	1.13	0.9	420
3	-207	400	109	635	525	1.16	0.9	400

Оценку тангенсов угла наклона ( $A$ ) температурных зависимостей  $\alpha=f \ln(T)$  проводили в интервале от температуры Дебая (155.5 К для  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) до температуры на 50 К ниже температуры  $\alpha_{\max}$ . В том же температурном интервале были оценены и тангенсы угла наклона ( $r$ ) зависимостей  $\ln(\sigma) = f \ln(T)$ . Теоретические значения этих показателей при допущениях параболической зонной структуры, акустического механизма рассеяния, когда эффективная масса носителей не зависит от температуры, должны составлять:  $A= 129$  мкВ/К,  $r = 1.5$ . Для исследованных горячепрессованных образцов мы получили меньшие наклоны кривых в этой области температур. Такое несоответствие наклонов экспериментальных кривых  $\alpha(T)$  и  $\sigma(T)$  их теоретическим значениям возможно связано с влиянием примесей и границ зерен на подвижность носителей заряда, а также зависимостью эффективной массы носителей от температуры [7].

Температурные зависимости общей и решеточной теплопроводности образцов представлены на рис. 2 в,г. Более низкой

теплопроводностью как общей, так и решеточной во всем температурном интервале, по сравнению с экструдированным образцом, обладают горячепрессованные образцы из порошков, полученных спиннингованием расплава. На рис. 2 д приведены значения термоэлектрической добротности  $ZT$  исследованных образцов. Образцы твердого раствора  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$   $n$ -типа проводимости, спрессованные из порошка, полученного спиннингованием расплава, имеют максимальные значения  $(ZT)_{\max} \sim 0.9$ , близкие к значениям  $ZT$  экструдированного образца, имеющего зерна, ориентированные в направлении с наиболее высокой термоэлектрической эффективностью.

Дальнейшее увеличение  $ZT$  этих материалов возможно за счет оптимизации состава и получения направленной структуры образцов при компактировании порошка, полученного спиннингованием расплава, методом горячей экструзии, а не горячего прессования.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 13-08-00041 а.*

## ЛИТЕРАТУРА

- Hicks L.D., Dresselhaus M.S. Phys. Rev. B, 1993, v.47, N19, p. 12727–12731.
- Hicks L.D., Harman T.C., Sun X., Dresselhaus M.S. Phys. Rev. B, 1996. v.52, p.10493–1096.
- Harman T.C., Taylor P.J., Spears D.L., Walsh M.P. J. Electron Mater., 2000, v.29, L.1.
- Vasilevskiy D., Dawood M.S., Masse J.-P., Turenne S., Masut R.A. J.of Electronic Mat., 2010, v.39, N 9, p. 1890–1896.
- Shanyu Wang, Wenjie Xie, Han Li, Xinfeng Tang. Intermetallics, 2011, v. 19, p. 1024–1031.
- Иванова Л.Д., Петрова Л.И., Гранаткина Ю.В. и др. Неорган. материалы. 2013, т.49, с.110–117.
- Гольцман Б.М., Кудинов В.А., Смирнов И.А. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . М., Наука, 1972, 320 с.