

УДК 621.315.592

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ

© 2012 г. И. А. Драбкин¹, В. В. Каратаев¹, В. Б. Освенский¹, Ю. Н. Пархоменко¹, А. И. Сорокин¹, Л. П. Булат¹, Г. И. Пивоваров², В. Т. Бублик³, Н. Ю. Табачкова³

¹ОАО «Гиредмет»,

²ФГБНУ «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов,

³ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Исследована зависимость термоэлектрических свойств наноструктурированного объемного материала $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ от состава и температуры SPS-спекания T_{SPS} . Обнаружено, что твердый раствор $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3$, спеченный при температуре 450–500 °С, имеет термоэлектрическую эффективность $ZT = 1,25 \pm 1,28$. Зависимость термоэлектрических свойств от температуры спекания T_{SPS} выше 400 °С коррелирует с изменением тонкой структуры материала, которое определяется перераспределением донорных точечных дефектов вакансионного типа в процессе повторной рекристаллизации. Установлено, что точечные структурные дефекты вносят существенный вклад в формирование термоэлектрических свойств наноструктурированного материала.

Ключевые слова: искровое плазменное спекание, наноструктурированный материал, теллурид висмута, термоэлектрические свойства, структурные дефекты, метод Хармана.

Введение

Несмотря на отсутствие заметных практических результатов, интерес к работам в направлении получения объемных наноструктурированных материалов на основе $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ с высокой термоэлектрической эффективностью не ослабевает, а выявленные значения термоэлектрической эффективности объемного материала с годами даже возрастают от $ZT = 1,4$ [1] до $ZT = 1,8$ [2]. Однако за последующий период времени ни в одной лаборатории мира не удалось подтвердить эти результаты.

Настоящая работа тесно связана с работой [3], логическим продолжением которой она является. Объемный наноструктурированный материал на основе твердых растворов $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ различного состава получали методом искрового плазменного спекания (SPS). Исследована зависимость электропроводности σ , термоЭДС α , теплопроводности κ и термоэлектрической эффективности Z при комнатной температуре от состава твердого раствора и температуры спекания, а также температурная зависимость термоэлектрических свойств. Анализ полученных результатов проведен с учетом особенностей формирования структуры, приведенных в работе [3].

Образцы и методы исследования

Методика получения компактных наноструктурированных образ-

цов, включая получение исходного порошка, подробно приведена в работе [3].

Измерение термоэлектрических свойств объемных наноструктурированных материалов при комнатной температуре проводили шестипроводным методом Хармана на образцах размером $2,5 \times 2,5 \times 4$ мм³ [4]. Характерной особенностью этого метода является то, что термоэлектрическую эффективность, как и термоЭДС и электропроводность, определяют непосредственно из эксперимента, а теплопроводность рассчитывают по формуле $Z = \alpha^2 \sigma / \kappa$. При этом электро- и теплопроводность определяли на одном образце в направлении, перпендикулярном к направлению сжатия.

Измерение температурных зависимостей термоэлектрических свойств в интервале температур 30–150 °С проводили на разных образцах, вырезанных из одной таблетки. Электропроводность и термоЭДС измеряли на установке ZEM 3 (ULVAC, Япония) на образцах размером $2,5 \times 2,5 \times 10$ мм³ в направлении, перпендикулярном к направлению сжатия; температуропроводность D_m — методом лазерной вспышки на установке LFA 457 (NETZSCH, Германия). В этом методе используются образцы в форме пластин размером $10 \times 10 \times 2,5$ мм³, а измерения проводятся в направлении, перпендикулярном их поверхности. Поэтому для того, чтобы измерить температуропроводность также в направлении,

перпендикулярном направлению сжатия, пластины вырезали вдоль оси сжатия. Удельную теплоемкость C_p измеряли на образцах размером $0,7 \times 2 \times 4$ мм³ на установке DSC-404C (NETZSCH, Германия). Плотность образцов d измеряли методом Архимеда. Теплопроводность рассчитывали по формуле $\kappa = D_m C_p d$.

Результаты и их обсуждение

Поскольку в литературе рассмотрены наноструктурированные объемные материалы на основе $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ различного состава, прежде всего была исследована зависимость термоэлектрических свойств образцов, полученных методом SPS, от содержания Bi и Sb в твердом растворе. На рис. 1 представлены результаты измерения при комнатной температуре методом Хармана для образцов, спеченных при температуре 450 °С и давлении 50 МПа. Содержание Bi в $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ варьировали в интервале x от 0,3 до 0,5.

Наблюдается монотонное увеличение электропроводности и падение термоЭДС по мере уменьшения содержания Bi. Это указывает на то, что при уменьшении x происходит возрастание concentra-

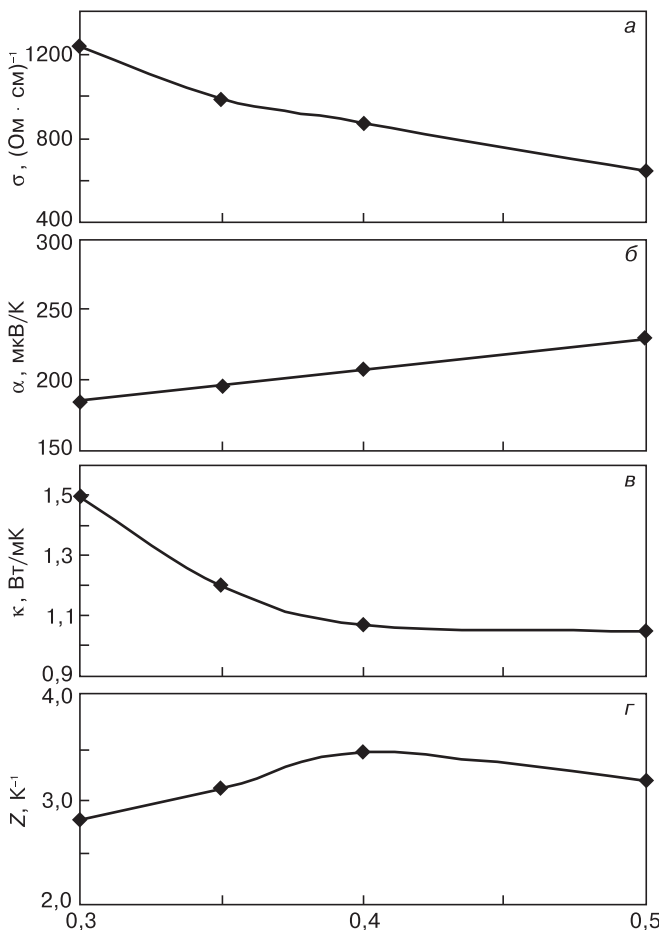


Рис. 1. Зависимости электрофизических свойств образцов, спеченных методом SPS при температуре 450 °С и давлении 50 МПа, от состава твердого раствора $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$: а — электропроводность; б — термоЭДС; в — теплопроводность; г — термоэлектрическая эффективность

ции дырок. Обнаруженное при этом возрастание теплопроводности связано с повышением как решеточной теплопроводности, так и электронного вклада в теплопроводность.

Для монокристаллических термоэлектрических материалов на основе $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ оптимальные свойства достигаются при $x = 0,5$ и $\alpha = 200$ мкВ/К. Как следует из рис. 1, максимальной термоэлектрической эффективностью ($\alpha = 207$ мкВ/К) обладает спеченный методом SPS наноструктурированный материал состава $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3$. Смещение оптимального состава в сторону уменьшения x , по-видимому, связано с различием структуры и технологией получения образцов.

Возрастание концентрации дырок при уменьшении x обусловлено увеличением концентрации антиструктурных дефектов металла в позициях Te, являющихся основными акцепторами. Это, в свою очередь, связано с тем, что энергия образования антиструктурного дефекта Sb_{Te} меньше, чем у Bi_{Sb} .

Для образцов состава $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3$ исследована зависимость термоэлектрических свойств от температуры спекания в диапазоне от 250 до 550 °С. Полученные результаты приведены на рис. 2. Максимальное значение термоэлектрической эффектив-

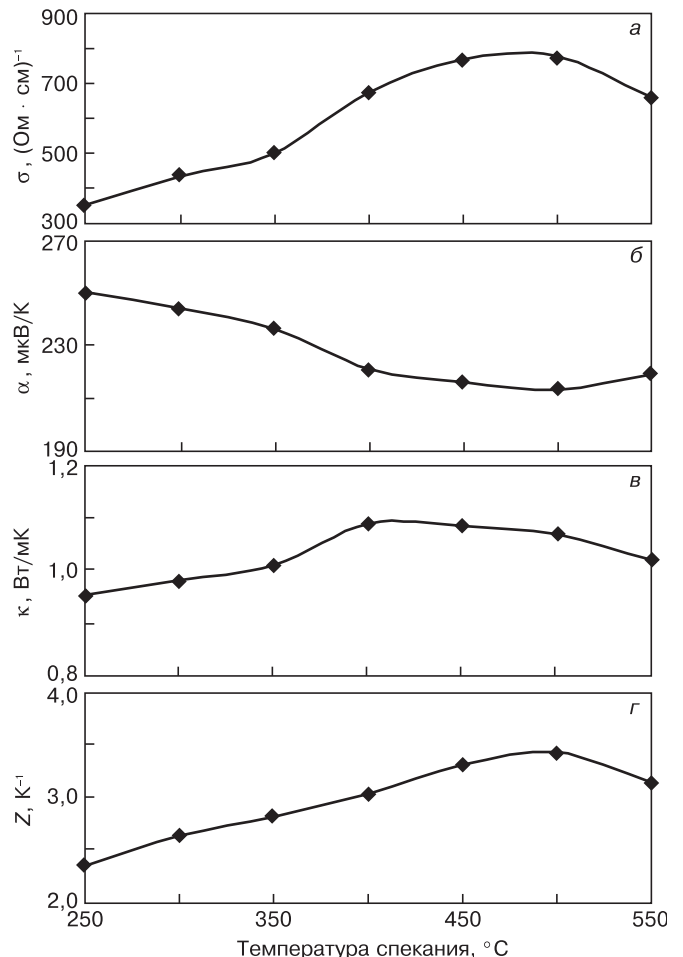


Рис. 2. Зависимости электрофизических свойств образцов $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3$ от температуры SPS-спекания: а — электропроводность; б — термоЭДС; в — теплопроводность; г — термоэлектрическая эффективность

ности при комнатной температуре наблюдается при температуре спекания 450—500 °С, после чего оно несколько снижается.

Качественно аналогичные результаты были получены для образцов состава $(\text{Bi}_{0,24}\text{Sb}_{0,76})_2\text{Te}_3$, спеченных методом SPS при температурах от 350 до 500 °С из порошков с размером частиц до 210 мкм [5]. В этих образцах при комнатной температуре наблюдали увеличение σ с возрастанием температуры спекания до 500 °С, а значение κ имело максимум при температуре спекания 400 °С. Максимальная термоэлектрическая эффективность $Z = 3,1 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ была достигнута при температуре спекания ~470 °С.

На рис. 3 представлены температурные зависимости электропроводности, термоЭДС, теплопроводности κ и безразмерной термоэлектрической эффективности ZT для наноструктурированных образцов состава $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3$, полученных при температуре спекания 450 °С. Максимум $ZT = 1,25$ находится в области температур 90—100 °С. При температуре спекания 500 °С $ZT_{\text{max}} = 1,28$ при температуре ~80—90 °С. Некоторое различие значений σ , α и κ при комнатной температуре на рис. 2 и 3 связано с различием методов измерения, о чем было сказано ранее, хотя значения ZT для обоих методов практически совпадают.

Рассмотрим возможную связь термоэлектрических свойств материала, полученного методом SPS при различных температурах, с соответствующими изменениями структуры, представленными в работе [3].

Возрастание электропроводности с повышением температуры спекания (см. рис. 2, а) может быть обусловлено двумя факторами. Во-первых, при низких T_{SPS} (по крайней мере, до 350 °С) образцы являются недоспеченными, о чем свидетельствует низкая относительная плотность, которая возрастает по мере повышения T_{SPS} . Максимальная плотность 99,5 % от теоретического значения достигается при температуре спекания 400 °С. С дальнейшим повышением температуры спекания, начиная с 450 °С, происходит уменьшение плотности до 99 %, что связано с возникновением пор в материале. С увеличением T_{SPS} до 350—400 °С уменьшается доля межзеренных границ с высоким электрическим сопротивлением. Во-вторых, отжиг собственных точечных дефектов (СТД) донорного типа, образующихся при помолоте материала, также приводит к возрастанию электропроводности. Особенно интенсивно отжиг дефектов происходит при возрастании температуры выше 350 °С, в результате чего на кривых зависимости электропроводности наблюдается перегиб при $T_{\text{SPS}} \sim 350$ °С.

При температуре спекания до 400 °С теплопроводность возрастает в результате увеличения электронного вклада $\kappa_{\text{эл}}$ (рис. 2, в). Однако при температурах спекания выше 400 °С, при которых происходит повторная рекристаллизация [3], наблюдается

уменьшение теплопроводности κ . Такое снижение κ при продолжающемся возрастании электропроводности может быть обусловлено только уменьшением решеточной (фононной) теплопроводности $\kappa_{\text{реш}}$. Согласно работе [6], средняя длина свободного пробега фононов в твердом растворе $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ составляет ~5 нм. Вероятно, центрами зарождения новых нанозерен при этих температурах являются ассоциаты СТД, размер которых сопоставим с длиной пробега фононов. Рассеяние фононов на этих ассоциатах может быть причиной уменьшения решеточной теплопроводности.

На основании результатов, полученных в данной работе и работе [3], можно сделать вывод, что основным типом дефектов в объеме зерен являются донорные СТД вакансионного типа. Можно также предположительно представить схему образования указанных СТД.

Ромбоэдрическая структура Bi_2Te_3 состоит из слоев $\text{Te}(1)\text{—Bi—Te}(2)\text{—Bi—Te}(1)$, перпендикулярных к оси C . При любой механической обработке, в том числе механоактивационной, легко происходит образование вакансий V_{Te}^{2+} из-за слабых вандерваальсовых связей между слоями $\text{Te}(1)\text{—Te}(1)$. Эти вакансии могут заполняться атомами Bi из-за малой разности электроотрицательностей между Bi и Te .

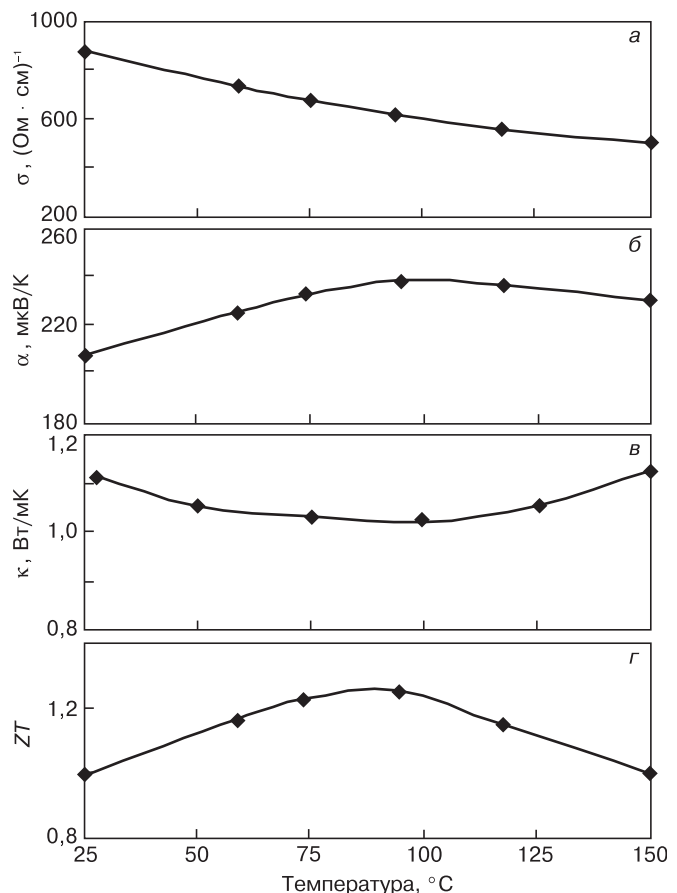
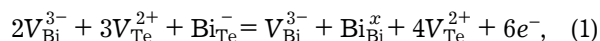


Рис. 3. Температурные зависимости термоэлектрических свойств образцов $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3$, спеченных методом SPS при температуре 450 °С: а — электропроводность; б — термоЭДС; в — теплопроводность; г — термоэлектрическая эффективность

В результате возникают антиструктурные дефекты Bi_{Te}^- , что сопровождается образованием вакансий $\text{V}_{\text{Bi}}^{3-}$ в катионной подрешетке. В работе [7] рассмотрена следующая схема взаимодействия между вакансиями и антиструктурными дефектами Bi_{Te}^- :



где e^- — созданный электрон. В результате в материале p -типа проводимости концентрация носителей заряда в холоднопрессованной таблетке уменьшается, а при последующем спекании возрастает вследствие отжига донорных дефектов.

В литературе устоялось мнение, что доминирующую роль в повышении термоэлектрической эффективности в наноструктурированном материале играет рассеяние фононов на границах нанозерен. Даже с учетом того, что полученное в работе [6] значение пробега фононов является приблизительным, поскольку не учитывает реальный фононный спектр, заметный вклад в уменьшение решеточной теплопроводности могут вносить нанозерна размером не более 10—20 нм.

Согласно полученным в работе [3] данным, размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) совпадают с размерами нанозерен только при их значении в несколько десятков нанометров. Так, в области ОКР размером до 300 нм количество ОКР размером до 20 нм в образцах, спеченных при 450 °С, составляет всего 17 %, а при $T_{\text{SPS}} = 500$ °С — еще меньше [3]. Даже в наноструктурированном материале с высокой термоэлектрической эффективностью ($ZT = 1,4$), по данным работы [8], количество нанозерен размером до 20 нм составляет 45 % в области размеров до 200 нм и ~11 % от общего количества зерен. Объемная доля нанозерен в наноструктурированном материале еще существенно меньше.

Не отрицая роли зернограничного рассеяния фононов в уменьшении решеточной теплопроводности и, следовательно, в увеличении термоэлектрической эффективности, представляется сомнительным, что она является доминирующей.

Как было показано выше, следует учитывать существенный вклад СТД в формирование термоэлектрических свойств наноструктурированного материала. Ранее такой вывод был сделан авторами в работах [6, 9].

Заключение

Показано, что максимальной термоэлектрической эффективностью при комнатной температуре

обладает полученный методом SPS материал состава $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3$.

Установлено, что в материале состава $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3$, спеченном при $T_{\text{SPS}} = 450+500$ °С, наблюдается максимальная термоэлектрическая эффективность ZT , которая в температурном интервале 80—100 °С составляет 1,25—1,28.

Обнаружено, что зависимость термоэлектрических свойств от температуры спекания выше 400 °С коррелирует с изменением тонкой структуры материала, которое определяется перераспределением донорных точечных дефектов вакансионного типа в процессе повторной рекристаллизации.

Анализ полученных результатов показал, что существенный вклад в формирование термоэлектрических свойств наноструктурированного материала вносят электрически активные точечные дефекты структуры.

Библиографический список

1. Poudel, B. High-thermoelectric performance of nanostructured bismuth antimony telluride bulk alloys / B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma, X. Y. Lan, A. Minnich, B. Yu, X. Yan, D. Z. Wang, A. Muto, D. Vashaee, X. Y. Chen, J. M. Liu, M. S. Dresselhaus, G. Chen, Z. F. Ren // Science. – 2008. – V. 320, N 5876. – P. 634—638.
2. Fan, S. J. P-type $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3$ nanocomposites with enhanced figure of merit / S. J. Fan, J. Zhao, J. Guo, Q. Yan, J. Ma, H. Hong // Appl. Phys. – 2010. – V. 96, N 182104. – P. 456—459.
3. Бублик, В. Т. Структура объемного термоэлектрического материала на основе $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$, полученная методом искрового плазменного спекания / В. Т. Бублик, И. А. Драбкин, В. В. Каратаев, М. Г. Лаврентьев, В. Б. Освенский, Ю. Н. Пархоменко, Г. И. Пивоваров, А. И. Сорокин, Н. Ю. Табачкова // Изв. вузов. Материалы электрот. техники. – 2012. – № 3. – С. 10—17.
4. Абриотин, В. Н. Измерение термоэлектрических образцов методом Хармана / В. Н. Абриотин, И. А. Драбкин, И. И. Марончук, В. Б. Освенский // IX Межгосударств. семинар «Термоэлектрики и их применения». – СПб: ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, 2004. – С. 303—308.
5. Keawprak, N. Effect of sintering temperature on the thermoelectric properties of pulse discharge sintered $(\text{Bi}_{0,24}\text{Sb}_{0,76})_2\text{Te}_3$ alloy / N. Keawprak, Z. M. Suna, H. Hashimoto, M. W. Barsoum // J. Alloys and Compounds. – 2005. – V. 397, N 2. – P. 236—244.
6. Булат, Л. П. Влияние рассеяния на границах на теплопроводность наноструктурированного полупроводникового материала на основе твердого раствора $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ / Л. П. Булат, И. И. Драбкин, В. В. Каратаев, В. Б. Освенский, Д. А. Пшеная-Северин // ФТТ. – 2010. – Т. 52, № 9. – С. 1712—1716.
7. Zhao, D. Enhanced thermoelectric and mechanical properties in textured n-type Bi_2Te_3 prepared by spark plasma sintering / D. Zhao, B. P. Zhang, J. F. Li, H. L. Zhang, W. S. Liu // Solid State Sciences. – 2008. – N 10. – P. 651—658.
8. Lan, Y. Structure study of bulk nanograined thermoelectric bismuth antimony telluride / Y. Lan, B. Poudel, Y. Ma, M. S. Dresselhaus, G. Chen, Z. Ren // Nano Lett. – 2009. – V. 9, N 4. – P. 1419—1422.
9. Бублик, В. Т. Транспортные свойства в области температур 10—300 К наноструктурированного p - $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$, полученного методом искрового плазменного спекания / В. Т. Бублик, З. М. Дашевский, И. А. Драбкин, В. В. Каратаев, В. Б. Освенский, Г. И. Пивоваров, Д. А. Пшеная-Северин, Н. Ю. Табачкова // XII Межгосударств. семинар «Термоэлектрики и их применения». – СПб: ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН, 2010. – С. 250—252.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России (государственный контракт от 31 мая 2011 г. №16.523.11.3002).

Структурные исследования выполнены на оборудовании ЦКП «Материаловедение и металлургия» на базе НИТУ «МИСиС».