

Термоэлектрические свойства нанокompозитного $\text{Bi}_{0.45}\text{Sb}_{1.55}\text{Te}_{2.985}$ с микрочастицами SiO_2

© А.А. Шабалдин, П.П. Константинов, Д.А. Курдюков, Л.Н. Лукьянова,
А.Ю. Самулин, Е.Ю. Стовяга, А.Т. Бурков

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: berrior@rambler.ru

Поступила в Редакцию 7 февраля 2019 г.

В окончательной редакции 10 февраля 2019 г.

Принята к публикации 14 февраля 2019 г.

Нанокompозитные термоэлектрики на основе $\text{Bi}_{0.45}\text{Sb}_{1.55}\text{Te}_{2.985}$ p -типа проводимости получены методом горячего прессования нанопорошков этого соединения с добавлением микрочастиц SiO_2 . Исследования термоэлектрических свойств показали, что термоэдс нанокompозитов возрастает в широком интервале температур 80–420 К, а теплопроводность значительно снижается при температурах 80–320 К, что, несмотря на снижение проводимости, приводит к повышению термоэлектрической эффективности в наноструктурированном материале без добавления SiO_2 почти на 50% (при 300 К). При добавлении SiO_2 эффективность снижается. При температурах выше 350 К наиболее эффективным является исходный термоэлектрик, полученный без наноструктурирования, в котором максимальная термоэлектрическая эффективность $ZT_{\text{max}} = 1$ при 390 К.

DOI: 10.21883/FTP.2019.06.47721.30

1. Введение

Термоэлектрики на основе халькогенидов висмута и сурьмы известны как лучшие низкотемпературные термоэлектрические материалы, которые обладают высокой эффективностью для интервала температур 120–500 К и широко используются в термоэлектрических преобразователях энергии [1–5]. Эти термоэлектрики относятся к новому классу квантовых материалов — к трехмерным (3D) топологическим изоляторам (ТИ) с инвертированным спектром носителей заряда, которые интенсивно исследуются [6–12], поскольку обладают уникальными свойствами, связанными с нетривиальной зонной структурой поверхностных состояний с линейной дисперсией. Есть основания полагать, что термоэлектрическая эффективность этих материалов может увеличиваться в нанокompозитах с включением изоляторов или проводников с топологически тривиальной электронной структурой [13–18]. Целью настоящей работы является приготовление и исследование термоэлектрических и гальваномагнитных свойств нанокompозитных термоэлектриков из нанопорошков твердого раствора $\text{Bi}_{0.45}\text{Sb}_{1.55}\text{Te}_{2.985}$ p -типа проводимости с включениями микросфер SiO_2 . Термоэлектрические свойства и коэффициент Холла этих композитов были исследованы в интервале температур 80–500 К.

2. Методика эксперимента

2.1. Приготовление материала

Поликристаллический слиток твердого раствора p -типа проводимости $\text{Bi}_{0.45}\text{Sb}_{1.55}\text{Te}_{2.985}$ нестехиометри-

ческого состава с избытком Bi был изготовлен в компании „Криотерм“ методом вертикального зонного выращивания (ВЗВ). Отклонение от стехиометрии в сторону увеличения Bi позволяет получить состав с высокой концентрацией дырок без внесения дополнительных дефектов за счет легирующих добавок. Из этого слитка были вырезаны образцы серии 1 и приготовлены другие образцы с разной микроструктурой и составом. Образцы серии 2 были получены измельчением исходного состава до размера зерен не более 0.5 мкм с последующим горячим прессованием порошка на воздухе при температуре $T = 653$ К и давлении $P = 500$ МПа. Условия, при которых проходило горячее прессование для всех серий образцов, не изменялись. Образцы серии 3 были изготовлены после измельчения порошка, из которого были получены образцы серии 2, в шаровой мельнице фирмы FRITSCHE в атмосфере аргона до получения наноразмерного порошка, с последующим брикетированием и горячим прессованием. Образцы серий 4, 5 были изготовлены из нанопорошка с добавлением частиц SiO_2 в виде микросфер диаметром 250 нм, методика изготовления которых описана в [19]. Объемное содержание микросфер SiO_2 в этих образцах приведено в таблице.

2.2. Измерение характеристик

Для измерения термоэлектрических характеристик и коэффициента Холла использовались 3 различные экспериментальные установки. Коэффициент Холла и электропроводность измерялись одновременно на автоматизированной установке двухчастотным методом с переменным магнитным полем амплитудой 0.15 Тл (50 Гц) и переменным током (72 Гц) [20]. Коэффициент термоэдс и

Свойства образцов при 300 К

Номер образца	Размер зерна	Объемная доля SiO ₂ , %	S, мкВ/К	σ , Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	κ , мВт·К ⁻¹ ·см ⁻¹	Концентрация, 10 ¹⁹ см ⁻³
1	Исходный материал	0	144.7	2104	20	
2	< 0.5 мкм	0	149.1	1887	18	4.47
3	Нанопорошок	0	211.4	844	11	1.98
4	Нанопорошок	3.3	201.8	739	12	1.55
5	Нанопорошок	14.4	217.9	446	12	1.44

электропроводность измерялись одновременно, электропроводность 4-зондовым методом на постоянном токе, а термоэдс дифференциальным методом [21]. Наконец, термоэдс, электропроводность и теплопроводность измерены одновременно, электропроводность — 4-зондовым методом на постоянном токе, термоэдс — дифференциальным методом, теплопроводность — классическим стационарным методом [22].

2.3. Определение объемной доли микросфер SiO₂ в образцах

Для правильного определения объемной доли микросфер SiO₂ в композите (v) необходимо знать плотность материала матрицы (ρ_m) и плотность микросфер (ρ_i) в композите. Плотность материала матрицы (Bi_{0.45}Sb_{1.55}Te_{2.985}) была определена по массе и объему образца, полученного прессованием нанопорошка (без микросфер): $\rho_m = 6.65$ г/см³. Для определения плотности микросфер был изготовлен поликристаллический образец из смеси порошка Bi_{0.45}Sb_{1.55}Te_{2.985} и микросфер, массы компонент были определены взвешиванием. Порошок Bi_{0.45}Sb_{1.55}Te_{2.985} и смесь с микросферами были приготовлены ручным перетираем материалов в агатовой ступке, чтобы избежать изменения масс компонент (m_m и m_i) в процессе смешивания. Образец был спрессован при тех же условиях, что и другие образцы. Плотность микросфер в композите определяется соотношением: $\rho_i = \rho m_i / (m_i + m_m - m_m \rho / \rho_m) = 1.12$ г/см³. Объемная доля микросфер в наноструктурированных образцах определялась по измеренной плотности ρ этих образцов: $v = V_i/V = (\rho - \rho_m) / (\rho_i - \rho_m)$.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Исследования эффекта Холла, выполненные в слабых магнитных полях, при $B = 0.15$ Тл, показали (рис. 1), что коэффициент Холла R_H возрастает в наноструктурированном образце 3 более чем в 2.5 раза по сравнению с поликристаллическим образцом 2, а добавление 14% микросфер SiO₂ (образец 5) приводит к значительному дополнительному увеличению R_H . Отчасти изменения коэффициента Холла и электропроводности, для

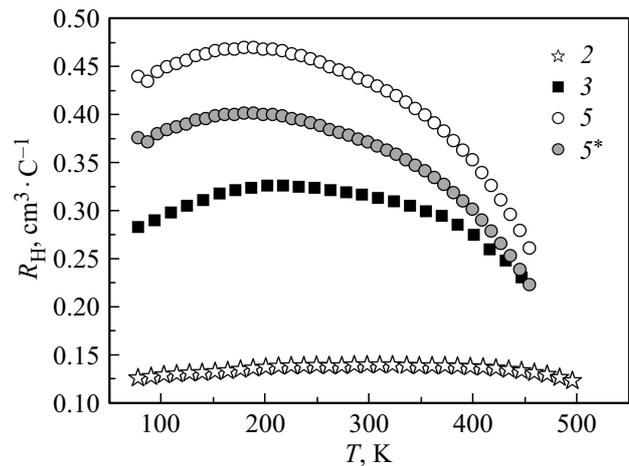


Рис. 1. Температурные зависимости коэффициента Холла. Номера кривых соответствуют номерам образцов. 5* — пересчитанная кривая 5 с учетом геометрического фактора.

экспериментального определения которых необходимо учитывать геометрические размеры образца (сечение, расстояние между потенциальными контактами), могут быть связаны с чисто геометрическими факторами: при добавлении изолятора уменьшается эффективное сечение образца и может увеличиваться эффективное расстояние между потенциальными электродами. Учет этого фактора в первом приближении можно сделать в рамках теории эффективной среды [23,24]. В простейшем приближении, для композита из диэлектрика в проводящей матрице, электропроводность композита σ определяется простым выражением: $\sigma = \sigma_i(1 - 3v/2)$, здесь σ_i — электропроводность матрицы (Bi_{0.45}Sb_{1.55}Te_{2.985}) [24]. Поскольку электропроводность композита определяется экспериментально, используя это выражение, можно определить электропроводность матрицы композита σ_i . В случае, если включение микрочастиц SiO₂ приводит только к изменению эффективных размеров образца, определенная таким образом электропроводность должна быть близка к электропроводности образца без SiO₂. Аналогичный вывод справедлив и для постоянной Холла [23]. Если считать, что полное число носителей в образце с диэлектрическими включениями сохраняется,

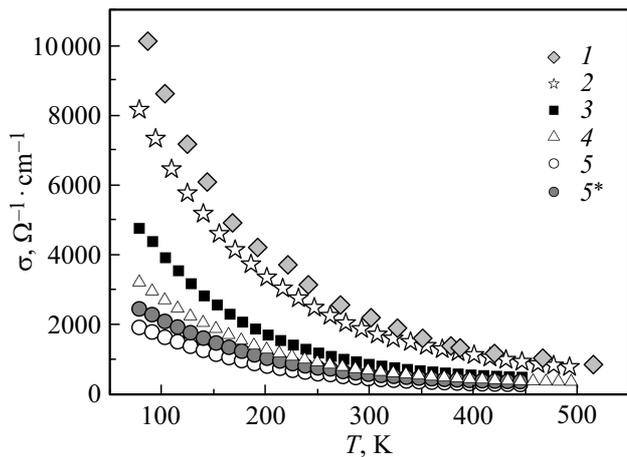


Рис. 2. Температурные зависимости проводимости образцов 1–5. Номера кривых соответствуют номерам образцов. 5* — пересчитанная кривая для образца 5 с учетом геометрического фактора.

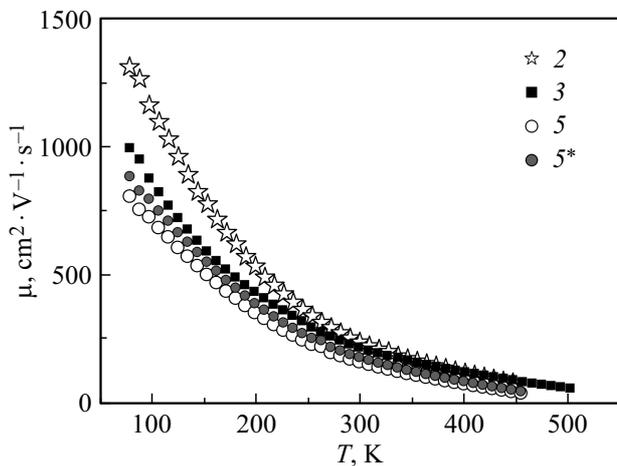


Рис. 3. Температурные зависимости подвижности. Номера кривых соответствуют номерам образцов. 5* — пересчитанная кривая для образца 5 с учетом геометрического фактора.

эффективная концентрация дырок будет $p = p_i(1-\nu)$, а эффективная подвижность — $\mu = \mu_i(1-3\nu/2)/(1-\nu)$.

Учет объемной доли добавки SiO₂ (кривая 5*) снижает коэффициент Холла, однако величина R_H остается выше, чем в образце 3 без добавки SiO₂. Рост коэффициента Холла наблюдался также в образце 4 с меньшим количеством SiO₂ (таблица, на рис. 1 не показан), причем увеличение R_H пропорционально доле введенных микросфер. Рост коэффициента Холла с введением микросфер SiO₂ значительно снижает холловскую концентрацию носителей заряда (таблица; рис. 1, кривые 3, 5*, 5), при этом, чем больше доля микросфер SiO₂, тем ниже концентрация дырок. Снижение концентрации дырок также не объясняется геометрическим фактором и связано с особенностями механизма рассеяния носителей заряда вследствие наноструктурирования по сравнению с исходным материалом.

На рис. 2 представлены температурные зависимости проводимости для образцов 1–5. Проводимость образцов убывает во всем температурном диапазоне с повышением температуры, и чем совершеннее структура образца, тем проводимость выше: самую высокую проводимость имеет образец 1 (получен методом ВЗВ), а самую низкую — образец 5 с наибольшим количеством введенных микросфер. Быстрое уменьшение электропроводности композита с увеличением объемной доли SiO₂ не связано, так же как в случае постоянной Холла, с геометрическим фактором (ср. зависимости 3, 5 и 5* на рис. 3). Результаты измерений температурных зависимостей коэффициента Холла и проводимости дают возможность провести оценки подвижности в исследованных образцах. Холловская концентрация была определена в виде $p = 1/R_H e$, т.е. без учета вырождения, изменения механизма рассеяния носителей заряда и зависимости величины R_H от магнитного поля, которая характерна для материалов на основе теллурида висмута. Поэтому абсолютные величины подвижностей, приведенные на рис. 3, носят оценочный характер. Как следует из рис. 3, наиболее высокая подвижность была получена в поликристаллическом образце 2. Наноструктурирование и введение микросфер SiO₂ в основной состав снижает подвижность вследствие увеличения дополнительно введенных дефектов (рис. 3, кривые 3, 5*, 5). Подвижность в образце 5, рассчитанная с учетом геометрического фактора (кривая 5*), оказалась ниже, чем в наноструктурированном образце 3 без добавления микросфер SiO₂, в котором концентрация дырок была выше, чем в образце 5. Такое соотношение подвижностей указывает на крайне слабое влияние поверхностной составляющей подвижности по сравнению с объемной в исследованных образцах из-за наличия большого количества объемных дефектов.

Термоэдс S(T) наноструктурированных образцов 3–5, как содержащих микросферы SiO₂, так и без их включений, значительно превосходит термоэдс поликристал-

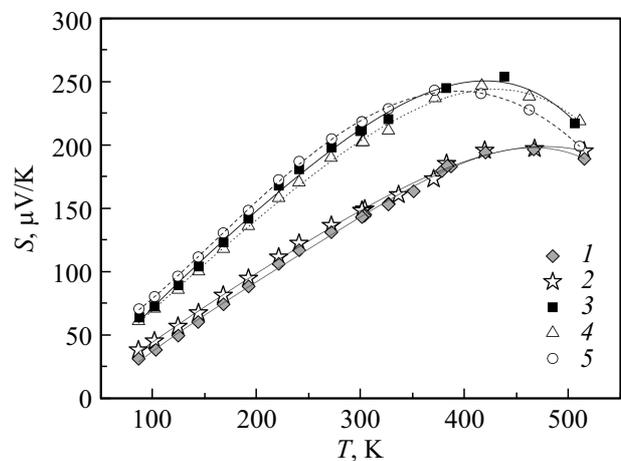


Рис. 4. Температурные зависимости термоэдс. Номера кривых соответствуют номерам образцов.

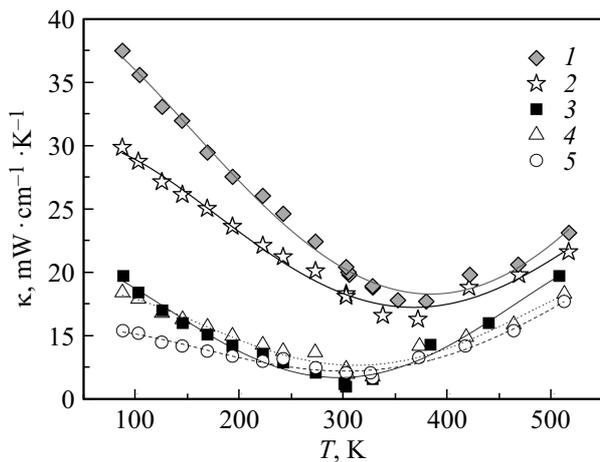


Рис. 5. Температурные зависимости коэффициента теплопроводности. Номера кривых соответствуют номерам образцов.

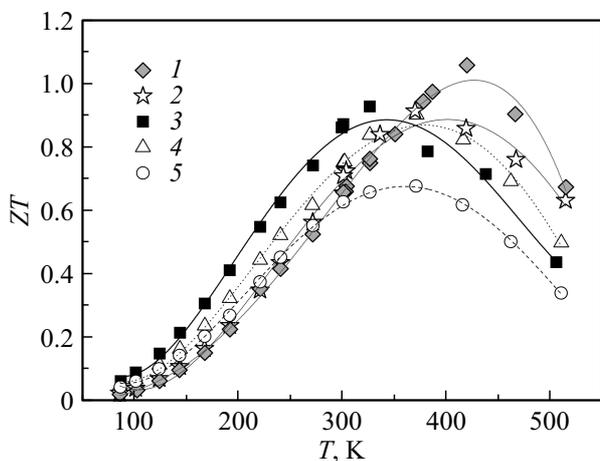


Рис. 6. Температурные зависимости термоэлектрической эффективности ZT . Номера кривых соответствуют номерам образцов.

лических образцов 1 и 2. Увеличение термоэдс в образцах 3–5 коррелирует со снижением концентрации дырок при наноструктурировании и согласуется с результатами измерений коэффициента Холла в зависимости от температуры (рис. 1). Для наноструктурированных образцов 3–5 максимум термоэдс находится в области 400 К, а для образцов 1, 2, полученных без наноструктурирования, — вблизи 450 К (рис. 4).

Измерения теплопроводности κ в зависимости от температуры (рис. 5) показали, что наноструктурирование приводит к значительному снижению κ (образцы 3–5) для всего исследованного интервала температур и к ослаблению температурных зависимостей $\kappa(T)$ при $T < 300$ К. Наименьшая теплопроводность была получена при введении в объем образца 14% SiO_2 (образец 5). При температурах $T > 300$ К для наноструктурированных образцов 3–5 и при $T > 370$ К для образцов 1, 2, приготовленных без наноструктурирования, теплопроводность возрастает за счет биполярной

диффузии, причем в образцах 4, 5, содержащих микросферы SiO_2 , теплопроводность остается ниже вследствие ослабления биполярной диффузии.

Из полученных результатов следует, что в области температур 80–320 К наиболее эффективным является нанокompозитный термоэлектрик без включений микросфер SiO_2 (образец 3), в котором максимальная термоэлектрическая эффективность $ZT_{\text{max}} \approx 0.9$ при 320 К, а среднее значение $\langle ZT \rangle$ выше примерно на 50%, чем в исходном материале в интервале температур 85–320 К (см. рис. 6). Добавление микросфер SiO_2 и увеличение их объемной доли снижает эффективность (образцы 4, 5), однако среднее значение параметра ZT образца 4, в котором содержится 3.3% SiO_2 , в интервале $T = 85$ –320 К на 13% выше по сравнению с исходным составом (образец 1). При более высоких температурах наиболее эффективным является исходный твердый раствор $\text{Bi}_{0.45}\text{Sb}_{1.55}\text{Te}_{2.985}$ (образец 1), в котором $ZT_{\text{max}} = 1$ при 390 К.

На термоэлектрические свойства в нанокompозитных материалах, относящихся к ТИ, оказывают влияние процессы рассеяния, которые приводят к изменениям энергетических зависимостей времени релаксации и длины свободного пробега как электронов, так и фононов. В частности, увеличение коэффициента термоэдс возможно за счет усиления энергетической зависимости вероятности рассеяния электронов с квазилинейным законом дисперсии, когда длина свободного пробега ограничивается размерами нанозерен или нановключений [25]. Температурные зависимости проводимости в нанокompозитных топологических термоэлектриках определяются соотношением между объемной и поверхностной проводимостью, которое зависит от наличия объемных дефектов. Пока повысить проводимость композита за счет вклада поверхностных состояний с высокой подвижностью не удастся. Тем не менее эффективность наноструктурированных образцов при температурах < 320 К значительно выше эффективности исходного сплава. Дальнейшее повышение термоэлектрической эффективности возможно при увеличении электропроводности нанокompозита путем оптимизации состава, концентрации носителей заряда в исходном материале, размеров наноструктурированных зерен, количества и типа второй фазы.

4. Заключение

В результате исследований термоэлектрических свойств в нанокompозитных термоэлектриках $\text{Bi}_{0.45}\text{Sb}_{1.55}\text{Te}_{2.985}$ было получено увеличение термоэдс в широком интервале температур 80–420 К, как в образцах с микросферами, так и без них, что можно объяснить влиянием спектрального распределения длин свободного пробега электронов, когда размеры наноструктурированных зерен и включений становятся сравнимыми с длиной свободного пробега электронов.

Значительное снижение теплопроводности в нанокompозитных образцах, в которых наблюдался рост термоэдс, определяется влиянием спектрального распределения длин свободного пробега фононов на величину теплопроводности. Уменьшение проводимости, связанное с рассеянием электронов на объемных дефектах в нанокompозитном материале, компенсируется ростом термоэдс и снижением теплопроводности, что приводит к росту термоэлектрической эффективности. Увеличение среднего значения термоэлектрической эффективности $\langle ZT \rangle$ в интервале температур 80–320 К в нанокompозитном термоэлектрике достигало 60%, а при добавлении микросфер SiO₂ увеличение $\langle ZT \rangle$ составляло ~ 13% по сравнению с исходным материалом. При более высоких температурах термоэлектрическая эффективность становится выше в исходном материале, в котором $ZT_{\max} \approx 1$ при 390 К. В нанокompозитном термоэлектрике без нановключений $ZT_{\max} \approx 0.9$ при 320 К.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 16-42-01067.

Список литературы

- [1] *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano*, ed. by D.M. Rowe (CRC Press, Boca Raton, 2006).
- [2] T. Tritt, M. Annu. Rev. Mater. Res., **41**, 433 (2011).
- [3] G.S. Nolas, J. Sharp, H.J. Goldsmid. *Thermoelectrics: Basic Principles and New Materials Developments* (Springer, N.Y., 2001).
- [4] *Modules, Systems, and Applications in Thermoelectrics*, ed. by D.M. Rowe (CRC Press, Boca Raton, 2012).
- [5] B. Kamran. *Fundamentals of Thermoelectricity* (Oxford, University, 2015) p. 256.
- [6] L. Fu, C.L. Kane. Phys. Rev. B, **76**, 045302 (2007).
- [7] M.Z. Hasan, C.L. Kane. Rev. Mod. Phys., **82** (4), 3045 (2010).
- [8] D.X. Qu, Y.S. Hor, J. Xiong, R.J. Cava, N.P. Ong. Science, **329** (5993), 821 (2010).
- [9] A. Taskin, Z. Ren, S. Sasaki, K. Segawa, Y. Ando. Phys. Rev. Lett., **107**, 016801 (2011).
- [10] R. Takahashi, S. Murakami. Semicond. Sci. Technol., **27** (12), 124005 (2012).
- [11] S.K. Mishra, S. Satpathy, O. Jepsen. J. Phys. Condens. Matter, **9**, 461 (1997).
- [12] Yu.V. Ivanov, A.T. Burkov, D.A. Pshenay-Severin. Phys. Status Solidi B, **255**, 1800020 (2018).
- [13] B. Madavali, H.S. Kim, K.H. Lee, S.J. Hong. J. Appl. Phys., **121** (22), 225104 (2017).
- [14] E.B. Kim, P. Dharmaiiah, D.W. Shin, K.H. Lee, S.J. Hong. J. Alloys Compd., **703**, 614 (2017).
- [15] B. Madavali, H.S. Kim, K.H. Lee, S.J. Hong. Intermetallics, **82**, 68 (2017).
- [16] C. Li, X.Y. Qin, Y. Li, D. Li, J. Zhang, H. Guo, H. Xin, C. Song. J. Alloys Compd., **661** (6), 389 (2016).
- [17] Y.Y. Li, X.Y. Qin, D. Li, J. Zhang, C. Li, Y.F. Liu, C.J. Song, H.X. Xin, H.F. Guo. Appl. Phys. Lett., **108**, 062104 (2016).
- [18] T. Zhang, Q.S. Zhang, J. Jiang, Z. Xiong, J.M. Chen, Y.L. Zhang, W. Li, G.J. Xu. Appl. Phys. Lett., **98** (2), 022104 (2011).
- [19] Е.Ю. Трофимова, А.Е. Алексенский, С.А. Грудинкин, И.В. Коркин, Д.А. Курдюков, В.Г. Голубев. Коллоидный журн., **73** (4), 535 (2011).
- [20] M.V. Vedernikov, P.P. Konstantinov, A.T. Burkov. Proc. VIII Intern. Conf. Thermoelectric Energy Conversion (Nancy, France, 1989) p. 45.
- [21] A.T. Burkov, A. Heinrich, P.P. Konstantinov, T. Nakama, K. Yagasaki. Meas. Sci. Technol., **12**, 264 (2001).
- [22] А.В. Петров. В кн.: *Термоэлектрические свойства полупроводников* (М., АН СССР, 1963) с. 27.
- [23] M.H. Cohen, J. Jortner. Phys. Rev. Lett., **30**, 696 (1973).
- [24] D.S. McLachlan, M. Blaszkiewicz, R.E. Newnham. J. Am. Ceram. Soc., **73**, 2187 (1990).
- [25] T.-H. Liu, J. Zhou, M. Li, Z. Ding, Q. Song, B. Liao, L. Fu, G. Chen. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, **115**, 879 (2018).

Редактор Л.В. Шаронова

Thermoelectric properties of nanocomposite Bi_{0.45}Sb_{1.55}Te_{2.985} with SiO₂ microparticles

A.A. Shabaldin, P.P. Konstantinov, D.A. Kurdyukov, L.N. Lukyanova, A.Yu. Samunin, E.Yu. Stovpiaga, A.T. Burkov

Ioffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract Nanocomposite thermoelectrics of *p*-type Bi_{0.45}Sb_{1.55}Te_{2.985} were obtained by hot pressing of nanopowders with addition of SiO₂ microparticles. Thermoelectric measurement results show that the thermopower increases over a wide temperature range of 80–420 K while thermal conductivity significantly decreases at the temperatures of 80–320 K, what, despite a decrease of conductivity, leads to increase of thermoelectric efficiency up to 50% (at 300 K) in the nanostructured composition without addition of SiO₂. However, the efficiency decreases with addition of SiO₂ microparticles. The thermoelectric obtained without nanostructuring is more effective at elevated temperatures, its thermoelectric figure of merit $ZT_{\max} = 1$ at 390 K.