

# Термоэлектрические свойства твердого раствора $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ различного гранулометрического состава

© Л.Д. Иванова<sup>1</sup>, Ю.В. Гранаткина<sup>1</sup>, Л.И. Петрова<sup>1</sup>, И.Ю. Нихезина<sup>1</sup>,  
А.Г. Мальчев<sup>1</sup>, В.В. Аленков<sup>2</sup>, С.А. Кичик<sup>2</sup>, А.А. Мельников<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,  
119334 Москва, Россия

<sup>2</sup> Научно-производственное объединение „Кристалл“,  
141060 Королев, Россия

E-mail: ivanova@imet.ac.ru

(Получена 31 января 2017 г. Принята к печати 8 февраля 2017 г.)

Исследованы термоэлектрические свойства твердого раствора  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$   $n$ -типа проводимости, приготовленного горячим вакуумным прессованием из смесей порошков различного гранулометрического состава. Порошки получены механическим измельчением слитков и сверхбыстрым охлаждением расплава (спиннингованием). С помощью растровой электронной и оптической микроскопии изучены микроструктура и фрактограммы поверхности сколов образцов. Термоэлектрические характеристики (коэффициент Зеебека, электропроводность и теплопроводность) измерены при комнатной температуре и в интервале температур 100–700 К.

DOI: 10.21883/FTP.2017.08.44784.53

## 1. Введение

Основными материалами для термоэлектрических охладителей и генераторов, работающих в области температур 200–600 К, являются твердые растворы халькогенидов висмута и сурьмы. В последнее время, используя мелкозерновые структуры, удалось повысить термоэлектрическую эффективность материалов на основе твердого раствора  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ – $\text{Bi}_2\text{Te}_3$   $p$ -типа проводимости в 1.3–1.5 раза, по сравнению с материалами, получаемыми методами направленной кристаллизации [1]. Однако такого прогресса не достигнуто для материалов  $n$ -типа проводимости на основе твердого раствора  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ – $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . В этом случае наибольшая термоэлектрическая эффективность составляет  $(ZT)_{\max} \sim 1$  как для мелкокристаллических образцов, так и для структур с направленными зёрнами [2]. В работе [3] при добавлении 10% по массе частиц  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , полученных спиннингованием расплава, в образцы  $n$ -типа проводимости наблюдалось некоторое увеличение  $(ZT)_{\max}$ , до 1.18 при 42°С.

## 2. Экспериментальные результаты

В настоящей работе исследовано влияние добавок (10 и 20% по массе) порошка, полученного спиннингованием расплава, на структуру и термоэлектрические свойства материалов  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$   $n$ -типа проводимости, легированных  $\text{CdCl}_2$ , приготовленных горячим прессованием в вакууме порошков различного гранулометрического состава, полученных измельчением слитков, сплавленных в ампуле или направленной кристаллизацией. Термообработку образцов осуществляли при 290°С в течение 10 ч в вакууме. Исследование

сколов образцов в растровом электронном микроскопе показало наличие частиц основной фазы, имеющих разную кристаллографическую ориентацию, с размерами до сотен микрометров, и мелких (< 1 мкм) частиц, которые образуются при прессовании в результате разрушения пластинок из фракции спиннингованного порошка (рис. 1, а). Микроструктурный анализ на оптическом микроскопе шлифов, протравленных в смеси  $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1$ , показал, что в некоторых образцах происходит распад твердого раствора  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$  с выделением тройного соединения  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$  в виде полос внутри зёрен (рис. 1, б).

Измерены коэффициент Зеебека ( $\alpha$ ), электропроводность ( $\sigma$ ) и теплопроводность ( $\kappa$ ) образцов при комнатной температуре,  $T = 300$  К, и в интервале  $T = 100$ –700 К.

Полученные данные и вычисленные значения эффективности  $ZT$  при 300 К и максимальной эффективности  $(ZT)_{\max}$  при  $T_{\max}$  приведены в таблице. Исследованные образцы при 300 К имели коэффициенты Зеебека от –159 до –120 мкВ/К, электропроводность 974–1593 См/см, теплопроводность от  $14.6 \cdot 10^{-3}$  до  $17.5 \cdot 10^{-3}$  Вт/(см · К) и  $ZT = 0.4$ –0.5.

Температурные зависимости термоэлектрических характеристик в интервале температур 100–700 К представлены на рис. 2, 3. Электропроводность всех образцов в этом температурном интервале уменьшается с ростом температуры. Температурные зависимости коэффициента Зеебека имеют вид кривых с максимумом, положение которого определяется концентрацией носителей заряда образца. Перегиб кривых  $\alpha(T)$  наступает при 460–505 К (рис. 2, а). Такой характер зависимостей типичен для выродженных полупроводников.

Термоэлектрические параметры ( $\alpha$ ,  $\sigma$ ,  $\kappa$ ,  $ZT$ ) при 300 К и  $(ZT)_{\max}$  при  $T_{\max}$  горячепрессованных образцов твердого раствора  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$  различного гранулометрического состава

Номер образца	Массовая доля фракции, %	Размер частиц, мкм	$\alpha$ , мкВ/К	$\sigma$ , См/см	$\kappa \cdot 10^3$ , Вт/(см · К)	$ZT$	$T_{\max}$ , К	$(ZT)_{\max}$
1	100*	94–315	–159	974	15.5	0.47	480	0.9
2	90*	40–94	–156	1054	14.6	0.52	460	0.8
	10**	40–94						
3	80*	40–315	–150	1250	17.5	0.48	500	0.9
	20**	40–94						
4	80***	40–315	–150	1298	15.5	0.56	505	1.1
	20**	40–94						
5	80***	94–1000	–156	1195	14.9	0.58	460	0.94
	20**	40–94						
6	80***	94–500	–122	1593	17.4	0.40	505	0.76
	20**	40–315						

Примечание. \* — порошок из слитков, сплавленных в ампуле; \*\* — частицы, полученные спиннингованием расплава; \*\*\* — порошок из слитков, полученных направленной кристаллизацией.

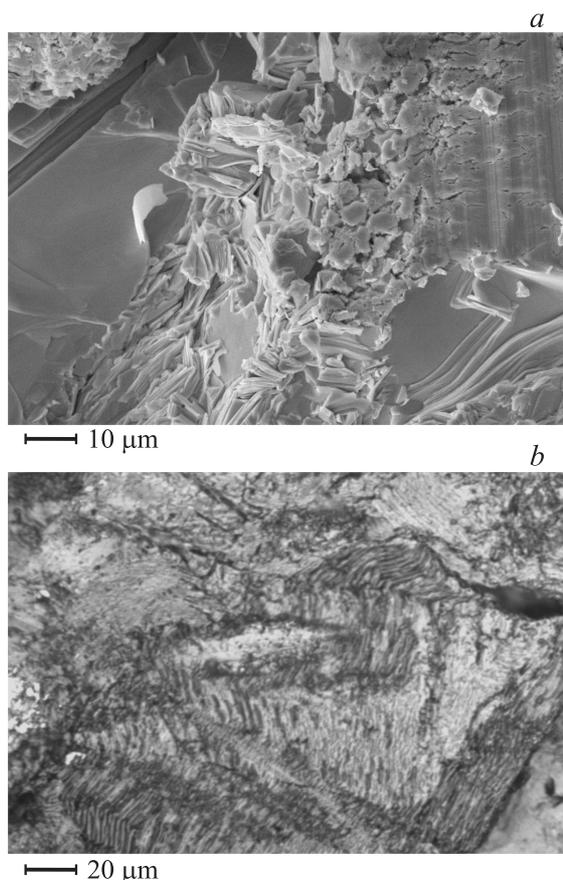


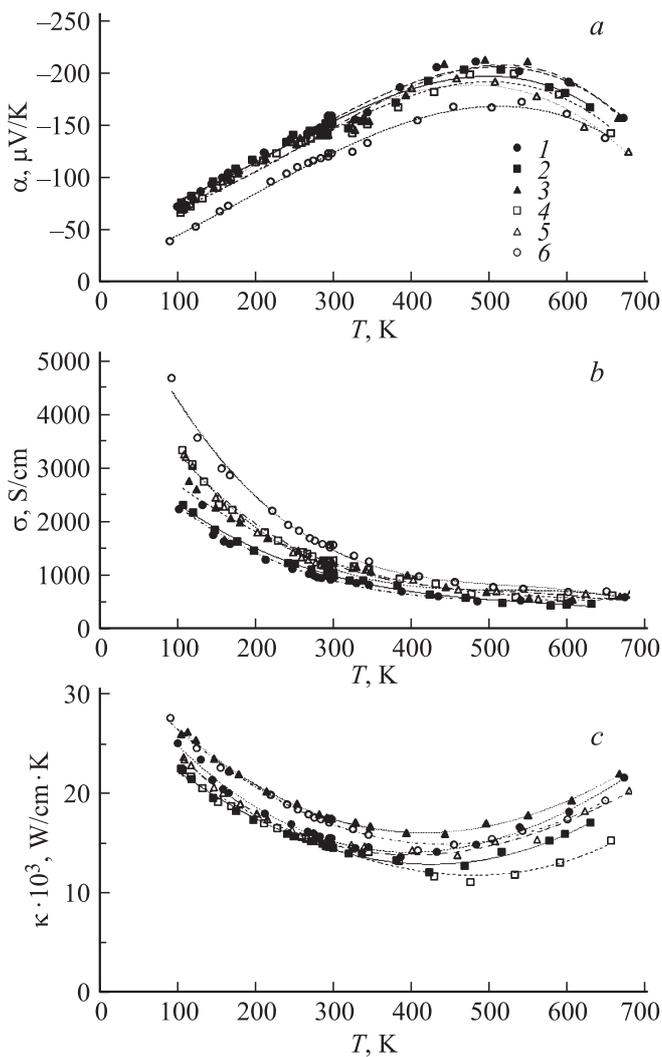
Рис. 1. Изображение, полученное в растровом электронном микроскопе (а), и микроструктура, полученная на оптическом микроскопе (б), образца 3 (см. таблицу) с 20% по массе спиннингованного порошка.

Для классической статистики газа свободных носителей в случае рассеяния на акустических колебаниях решетки

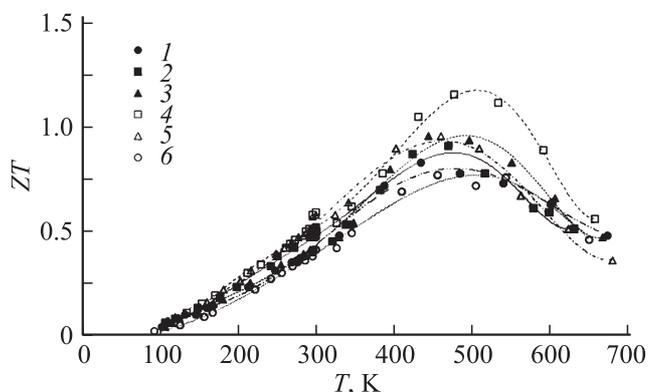
$$|\alpha| = \frac{k_0}{e} \left[ r + 5/2 + \ln \frac{2(2\pi m^* k_0 T)^{3/2}}{h^3 n} \right],$$

$$\sigma \propto (m^*)^{-5/2} T^{-3/2}.$$

Здесь  $k_0$ ,  $e$ ,  $r$ ,  $m^*$  — постоянная Больцмана, заряд электрона, параметр рассеяния, эффективная масса соответственно. В реальных материалах эффективная масса может изменяться с температурой, а рассеяние на границах кристаллитов в наноструктурных материалах может давать дополнительные зависимости от температуры вклады, поэтому электропроводность зависит от температуры:  $\sigma \propto T^y$ . Показатель степени  $y$  можно оценить по тангенсу угла наклона экспериментальных кривых  $\ln \sigma$  от  $\ln T$  в области от температуры Дебая (155 К) до температуры на 50 К ниже температуры  $\alpha_{\max}$ . В том же температурном интервале оценен тангенс угла наклона ( $A$ ) линейных зависимостей  $\alpha$  от  $\ln T$  (если эффективная масса не зависит от температуры, то  $A = (3/2)(k_0/e) = 129$  мкВ/К). Для материалов  $n$ -типа проводимости получены более слабые зависимости  $\alpha(T)$  и  $\sigma(T)$ , чем предсказывает теория для параболической зонной структуры и акустического механизма рассеяния. Когда эффективная масса носителей заряда не зависит от температуры, тогда  $y = -1.5$ ,  $A = 129$  мкВ/К [4]. Для исследованных образцов  $y = -(0.8-1.1)$ ,  $A = 78-88$  мкВ/К. Возможно, это связано с зависимостью эффективной массы носителей заряда от температуры [4]. Такие же величины  $y$



**Рис. 2.** Температурные зависимости коэффициента Зеебека (а), удельной электропроводности (b) и удельной теплопроводности (с) образцов *n*-типа проводимости, полученных горячим прессованием порошков, с различным содержанием фракций. Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице.



**Рис. 3.** Температурные зависимости термоэлектрической эффективности образцов *n*-типа проводимости, полученных горячим прессованием порошков, с различным содержанием фракций. Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице.

и А были получены для мелкокристаллических материалов на основе твердого раствора  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  и в работе [2].

Зависимости удельной теплопроводности от температуры для данных материалов приведены на рис. 2, с. При температурах, близких к началу собственной проводимости, теплопроводность начинает расти.

Расчеты показали, что максимальная термоэлектрическая эффективность  $(ZT)_{\text{max}}$  изменяется от 0.76 (образец 6) до 1.1 (образец 4) при температурах 460–505 К (см. таблицу, рис. 3).

### 3. Заключение

Для образцов твердого раствора  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$  *n*-типа проводимости, полученных горячим прессованием в вакууме смеси порошков, состоящих из 80% по массе измельченного слитка, приготовленного направленной кристаллизацией, и 20% по массе фракции порошка, полученного спиннингованием расплава, максимальная термоэлектрическая эффективность  $(ZT)_{\text{max}} = 1.1$  при 550 К.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-08-00033а).

### Список литературы

- [1] Л.Д. Иванова, Л.И. Петрова, Ю.В. Гранаткина, В.Г. Леонтьев, А.С. Иванов, С.А. Варламов, Ю.П. Прилепо, А.М. Сычев, А.Г. Чуйко, И.В. Башков. Неорг. матер., **49** (2), 110 (2013).
- [2] Л.Д. Иванова, Л.И. Петрова, Ю.В. Гранаткина, С.А. Кичик, И.С. Маракушев, А.А. Мельников. Неорг. матер., **51** (7), 808 (2015).
- [3] S. Fan, J. Zhao, Q. Yan, J. Ma, H. Hoon Hng. J. Electron. Mater., **40** (5), 1018 (2011).
- [4] Б.М. Гольдман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (М., Наука, 1972).

Редактор Л.В. Шаронова

## Thermoelectric properties of $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ solid solution of different particle size composition

*L.D. Ivanova<sup>1</sup>, Yu.V. Granatkina<sup>1</sup>, L.I. Petrova<sup>1</sup>,  
I.Yu. Nikhezina<sup>1</sup>, A.G. Malchev<sup>1</sup>, V.V. Alenkov<sup>2</sup>,  
S.A. Kichik<sup>2</sup>, A.A. Melnikov<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, 119334 Moscow, Russia

<sup>2</sup> Scientific-Production Association „Crystal“, 141060 Korolev, Russia

**Abstract** We have studied thermoelectric properties of *n*-type  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$  solid solution prepared by hot pressing in vacuum of powder mixtures with differing particle size. The powders were prepared by mechanical grinding of ingots or by ultrarapid melt cooling (melt spinning). Using scanning electron and optical microscopy we studied the microstructure and the fractography of the samples surface. The thermoelectric characteristics (Seebeck coefficient, electrical conductivity and thermal conductivity) were measured at the room temperature and in the 100–700 K temperature range.