

07

Расслоение монокристаллов $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ и синтерование полученных микро- и наноразмерных пластин

© Н.С. Петрова,^{1,2} В.А. Данилов,¹ Ю.А. Бойков,¹ В.С. Кузнецова,^{1,2} С.В. Новиков¹

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский Академический университет РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: nataljapetrova27@gmail.com

(Поступило в Редакцию 12 декабря 2017 г.)

Использование поверхностно активных жидкостей способствует интенсивному расслоению механически напряженных кристаллитов $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$. Формирование термоэлемента $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ с заданной толщиной и конфигурацией осуществляется путем послойного нанесения „термоэлектрических чернил“ на его свободную поверхность. Термообработка сформированного термоэлектрического элемента в атмосфере аргона при температуре 800 К позволяет кардинально минимизировать электросопротивление введенных в его объем межзеренных границ.

DOI: 10.21883/JTF.2018.07.46177.2593

Введение

Твердые растворы на основе халькогенидов висмута и сурьмы обладают при температурах, близких к комнатной, наивысшей термоэлектрической эффективностью $Z = \frac{\alpha^2 \sigma}{\kappa}$, где α — коэффициент термоэдс, σ — электропроводность, κ — теплопроводность [1]. Это обусловило их широкое применение в термоэлектрических преобразователях энергии, используемых на базовых узлах связи, в системах катодной защиты магистральных трубопроводов, в бытовой технике и т.д.

Повышение термоэлектрической эффективности твердых растворов $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$, также как и использование современных высокопроизводительных технологий при формировании термоэлементов с заданным составом и структурой, является актуальной задачей, поскольку это способствует увеличению коэффициента полезного действия термоэлектрических преобразователей энергии, созданных на их основе, и приводит к удешевлению последних. Увеличение эффективности термоэлектрического материала может быть обеспечено за счет повышения параметра термоэлектрической мощности ($\alpha^2 \times \sigma$) и/или понижения его решеточной теплопроводности (k_L). Вследствие рассеяния на точечных дефектах вклад коротковолновых фононов в k_L твердых растворов $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ существенно подавлен. Минимизировать вклад длинноволновых фононов в теплоперенос в указанных соединениях позволяет введение в их объем двумерных дефектов (межкристаллитных границ) [2,3].

Эксперимент

В качестве исходного материала для приготовления шихты с эффективным размером зерен порядка

одного микрона использовались объемные кристаллы $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$, выращенные методом зонной плавки. На начальном этапе исходные кристаллы подвергались механическому деструктурированию с использованием агатовой ступки. Эффективный размер зерен в полученной шихте $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ находился в пределах 10–50 μm . Для дальнейшего расслоения зерен шихты они помещались в смесь пирролидона с пропанолом и подвергались механической деформации в течение 60 h при 40°C, для чего использовалась магнитная мешалка ММ-5. В процессе расслоения с использованием химических методов эффективный размер зерен $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ уменьшался примерно на порядок величины. Капли приготовленной взвеси использовались в качестве „термоэлектрических чернил“. Они наносились на подложки (слода мусковит) таким образом, что на поверхности последних формировался сплошной, примерно однородный по толщине ($d \approx 80\text{--}120 \mu\text{m}$), слой взвеси прямоугольной формы с латеральными размерами $4 \times 12 \text{ mm}$.

Приготовленные структуры подвергались сушке в атмосфере воздуха при комнатной температуре. После высыхания первого слоя на его поверхность наносился второй слой, третий и т.д., причем процедура сушки повторялась после каждого нанесения взвеси. Таким образом можно увеличивать толщину термоэлектрического слоя. Каких-либо ограничений на количество наносимых слоев выявлено не было. Морфология свободной поверхности сформированного слоя $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ до термообработки в атмосфере инертного газа показана на рис. 1, а.

Процесс синтерования кристаллитов в сформированных слоях проводился в атмосфере аргона при температурах до 800 К.

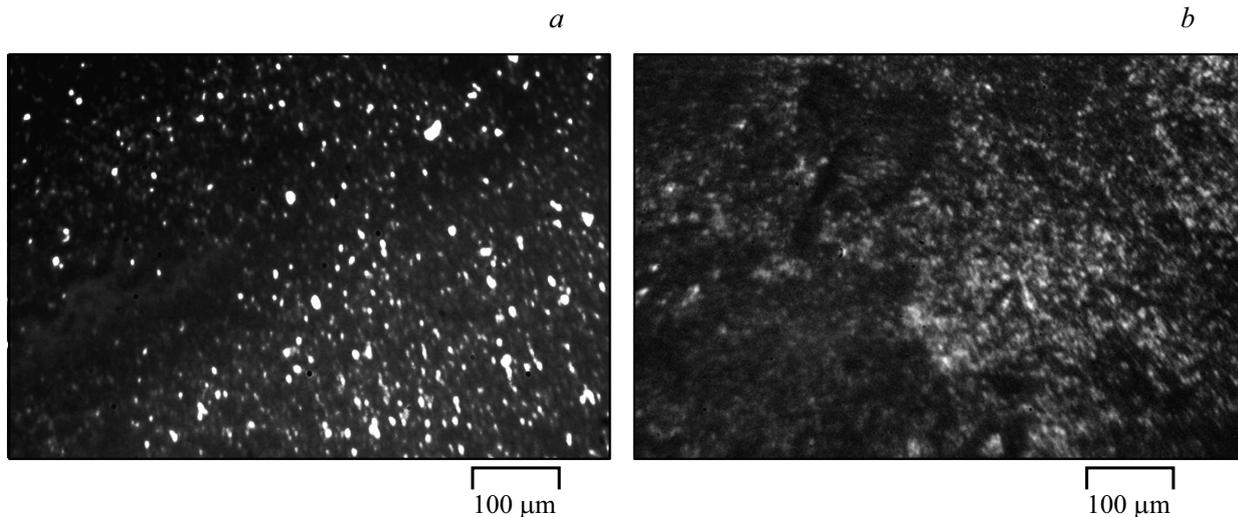


Рис. 1. *a* — морфология свободной поверхности сформированного на слюде слоя $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ после просушки при комнатной температуре. *b* — морфология свободной поверхности сформированного на слюде слоя $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ после сушки и синтерования в атмосфере инертного газа при $T_S = 800$ К.

Полученные результаты и их обсуждение

Одной из отличительных особенностей халькогенидов висмута и сурьмы является слоистый характер их структуры [4]. В гексагональной элементарной ячейке $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ можно выделить три квинтета, включающих по пять простых атомных слоев, плоскость которых нормальна к оси третьего порядка. На границах квинтетов находятся атомы халькогена, связь между квинтетами слабая [1], типа ван-дер-ваальсовой. Кристаллы $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ механически легко расщепляются по границам квинтетов. Применение наряду с механической деформацией поверхностно активных жидкостей позволяет существенно углубить и ускорить процесс дезинтеграции зерен шихты халькогенидов висмута и сурьмы [5].

После просушки сформированные слои $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ имели высокое сопротивление ($R > 10^7 \Omega$), что обусловлено наличием плохо проводящих прослоек в области межзеренных границ. Чтобы уменьшить влияние межкристаллитных прослоек на электронный транспорт в сформированных слоях $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$, последние были подвергнуты термообработке в атмосфере аргона. Морфология свободной поверхности термообработанного термоэлектрического слоя показана на рис. 1, *b*. Средний латеральный размер кристаллических зерен в слое $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ незначительно увеличивался в процессе его отжига в атмосфере инертного газа.

Термообработка в атмосфере аргона ($T_S = 350\text{--}800$ К, $P_{\text{Ar}} \approx 300$ мбар) способствовала спеканию зерен в сформированных слоях, т.е. появлению между ними кристаллических мостиков. Это индуцировало формирование проводящих каналов в объеме полученных слоев

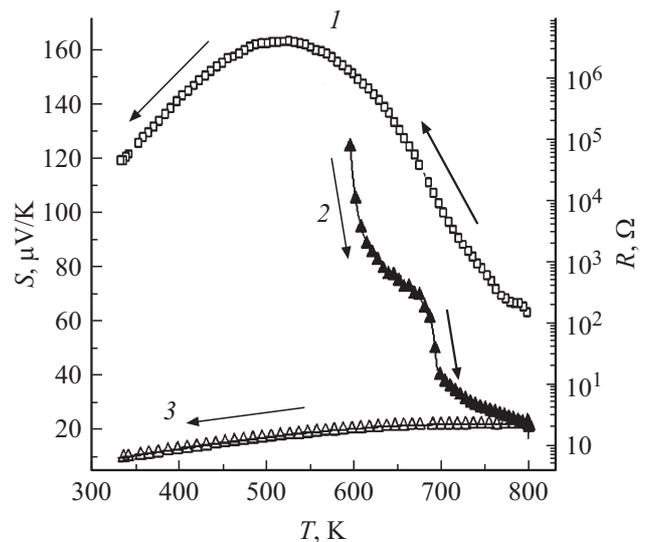


Рис. 2. *1* — изменение сопротивления слоя $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ в процессе синтерования в атмосфере инертного газа. T_S повышалась в интервале 330–800 К со скоростью 10 deg/min, *2* и *3* — изменение коэффициента термоэдс и сопротивления слоя $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ в процессе его охлаждения после синтерования при температуре 800 К.

$\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$, эффективная длина и плотность которых возрастали с T_S и с продолжительностью термообработки. Появление сплошного канала протекания между измерительными электродами сопровождалось резким падением R при $T_S \approx 600$ К (рис. 2). Дальнейшее увеличение T_S способствовало возрастанию интенсивности спекания зерен в термоэлектрическом слое, формированию сетки проводящих каналов, что индуцировало дальнейшее уменьшение R и приводило к квазисплошной

латеральной проводимости термоэлектрического слоя. Одной из причин наблюдавшегося резкого падения R при температурах, близких к 700 К (рис. 2), является собственная проводимость в объеме кристаллических зерен. Повторная термообработка слоя $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ при тех же условиях практически не оказывала влияния на его электронные параметры (R и α).

Температурные зависимости электросопротивления и коэффициента термоэдс термоэлектрического слоя, измеренные в процессе его охлаждения после термообработки, показаны на рис. 2. В интервале 330–700 К сопротивление термоэлектрического слоя монотонно уменьшалось с температурой вследствие увеличения подвижности носителей заряда (дырок). Коэффициент термоэдс в указанном интервале температуры изменялся не монотонно. Четкий максимум наблюдался на визуализированной температурной зависимости α при T порядка 550 К. Коэффициент термоэдс практически линейно уменьшался с температурой в интервале 330–480 К (рис. 2). В указанном интервале наклон графика на зависимости α от $\ln T$ составлял примерно $120 \mu\text{V}/\text{K}$, что хорошо согласуется с соответствующим значением, полученным для объемных монокристаллов теллурида висмута в [1].

При термообработке сформированных слоев в атмосфере инертного газа помимо спекания кристаллических зерен происходит частичное испарение легколетучего компонента (халькогена) из кристаллитов, расположенных на свободной поверхности, причем интенсивность испарения теллура максимальна в области межкристаллитных границ. В результате межкристаллитные границы обогащаются атомами сурьмы, это приводит к увеличению концентрации основных носителей заряда (дырок) в области межкристаллитных прослоек и резко минимизирует вклад последних в электросопротивление термоэлектрического слоя.

Заключение

Применение используемых в технологии 3D-печати приемов выглядит привлекательным и перспективным при формировании наноструктурированных термоэлементов на основе слоистых халькогенидов висмута и сурьмы с заданной конфигурацией и геометрическими размерами. Использование смеси пирролидона с пропанолом интенсифицирует процесс расслоения механически напряженных зерен шихты $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$. Послойное формирование термоэлектрических элементов позволяет варьировать их толщину, структуру и конфигурацию. Эффективная проводимость сформированных термоэлементов существенно зависит от условий их термообработки в атмосфере инертного газа, а коэффициент термоэдс в значительной степени определяется величиной α исходного кристалла $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$.

Исследования выполнены частично при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 16-42-01067).

Список литературы

- [1] Гольцман Б.М., Кудинов В.А., Смирнов И.А. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 . М.: Наука, 1972.
- [2] Goldsmid H.J., Penn F.W. // Phys. Lett., 1968. Vol. 27A. P. 523.
- [3] Бойков Ю.А., Гольцман Б.М., Синенко С.Ф. // ФТТ, 1975. Т. 17. С. 3086.
- [4] Francombe M.H. // Brit. J. Appl. Phys., 1958. Vol. 9. P. 415.
- [5] Coleman J.N., Lotya M., O'Neill A., Bergin S.D., King P.J., Khan U., Young K., Gaucher A., De S., Smith J.R., Shvets I.V., Arora S.K., Stanton G., Kim H.Y., Lee K., Kim G.T., Duesberg G.S., Hallam T., Boland J.J., Wang J.J., Donegan J.F., Grunlan J.C., Moriarty G., Shmeliov A., Nicholls R.J., Perkins J.M., Grieveson E.M., Theuwissen K., McComb D.W., Nellist P.D., Nicolosi V. // Science. 2011. Vol. 331. P. 568–571.