

Термоэлектрические свойства нанокompозитов Sb_2Te_3 с графитом

© В.А. Кульбачинский¹, В.Г. Кытин¹, Д.А. Зиновьев¹, Н.В. Маслов¹, Р. Singha², S. Das,² A. Banerjee²

¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, (физический факультет),
119991 Москва, Россия

² Department of Physics, University of Calcutta,
92 A P C Road, Kolkata 700009, India

E-mail: kulb@mig.phys.msu.ru

(Поступила в Редакцию 20 декабря 2018 г.
В окончательной редакции 24 декабря 2018 г.
Принята к публикации 28 декабря 2018 г.)

Синтезированы и исследованы образцы нанокompозитов $\text{Sb}_2\text{Te}_3 + x\%$ графит с различным весовым содержанием графита ($x = 0.0, 0.5, 1.0$ и 2.5%), приготовленные методом твердотельной реакции с использованием шаровой мельницы. Рентгеновская дифракция показала наличие фазы Sb_2Te_3 . Все пики идентифицированы как соответствующие ромбоэдрической структуре с симметрией $R\bar{3}m$. Дополнительных пиков от графита не наблюдается ввиду его малого количества. Более того, рентгеновские данные показывают нерастворимость графита в Sb_2Te_3 , так как пики не изменяются при его добавлении. Были исследованы теплопроводность, термоэдс и сопротивление образцов в температурном интервале $80 \leq T \leq 320$ К. Теплопроводность k нанокompозита уменьшается в несколько раз по сравнению с монокристаллом Sb_2Te_3 до $k \approx 0.95$ Вт/м·К при $x = 0.5\%$ и немонотонно зависит от содержания графита. Термоэдс нанокompозитов с графитом при $x = 1.0\%$ возрастает по сравнению с наноструктурированным Sb_2Te_3 .

DOI: 10.21883/FTP.2019.05.47555.13

1. Введение

Термоэлектрические материалы могут быть использованы для реализации твердотельных устройств для генерации энергии без движущихся частей, что делает их идеальными как для портативной электроники, так и для крупномасштабных технологических установок [1,2]. Кроме того, элементы Пельтье, которые являются элементами охлаждения и нагрева, могли бы заменить системы охлаждения и системы отопления на основе ископаемого топлива. Термоэлектрическое преобразование энергии из отработанного тепла является альтернативным способом получения зеленой энергии без образования побочных продуктов.

Сплавы на основе теллуридов висмута и сурьмы являются очень привлекательными термоэлектрическими материалами из-за их высокой эффективности преобразования тепловой энергии в электричество при комнатной температуре. Термоэлектрическая эффективность определяется выражением $ZT = S^2\sigma T/k$, здесь S — коэффициент Зеебека, σ — электрическая проводимость, k — коэффициент теплопроводности, а T — температура. Многие исследования сконцентрировались на получении пониженной теплопроводности для повышения значений ZT . Одним из методов понижения теплопроводности является наноструктурирование термоэлектриков и создание нанокompозитов. На данный момент существует много публикаций на эту тему, в том числе по нанокompозитам на основе теллуридов висмута и сурьмы [3–8]. Цель настоящей работы — исследование влияния наноструктурирования и добавления графита на термоэлектрические свойства нанокompозитов теллурида сурьмы — $\text{Sb}_2\text{Te}_3 + x\%$ графит.

2. Образцы и методика эксперимента

Исходные образцы Sb_2Te_3 синтезировались методом твердотельной реакции. Компоненты в стехиометрическом соотношении (чистота 99.999%; фирма AlfaAesar, UK) запаивались в кварцевую ампулу при давлении $\sim 10^{-3}$ Па, чтобы избежать окисления. Ампула отжигалась при температуре 1083 К в течение 24 ч и охлаждалась до 863 К. Далее происходило спекание при 863 К для гомогенизации и закалка в жидком азоте. Для синтеза наноструктурированного материала или нанокompозита $\text{Sb}_2\text{Te}_3 + x\%$ графит с разными весовыми долями графита ($x = 0.0, 0.5, 1.0$ и 2.5%) порошок графита смешивался с Sb_2Te_3 и размалывался в шаровой мельнице [модель Pulverisette 6 (Fritsch, Germany)] в течение 10 ч отношением объемов шаров к образцу $\sim 10:1$. Размалывание делалось в атмосфере аргона, чтобы избежать окисления материала.

Структура полученных образцов проверялась при комнатной температуре рентгеновской дифрактометрией. Для получения параметров использовался метод Ритвелда для всех образцов. В дифрактограммах никаких дополнительных пиков от графита не наблюдается ввиду его малого количества. Получено, что средний размер кристаллитов Sb_2Te_3 во всех исследованных композитах одинаков и составляет ~ 15 нм. Установлено, что структура Sb_2Te_3 в композитах ромбоэдрическая с группой симметрии $R\bar{3}m$. Кроме того, никаких сдвигов пиков, соответствующих структуре Sb_2Te_3 в нанокompозитах нет, т.е. нанокompозиты представляют собой две устойчивые нерастворимые друг в друге фазы.

В работе были измерены температурные зависимости электрического сопротивления, термоэдс, теплопровод-

ности нанокompозитов. Электрическое сопротивление образцов определялось четырехконтактным методом на постоянном токе. Коэффициент Зеебека для всех образцов измерялся зондовым методом. Теплопроводность измерялась в специальной вакуумированной вставке методом сравнения с эталонным образцом с известной теплопроводностью [9]. Для монокристаллов измерения проводились в плоскости скола в направлении оси C_2 .

3. Результаты измерений и их обсуждение

На рис. 1 приведены зависимости теплопроводности k нанокompозитов $Sb_2Te_3 + x\%$ графит с различным содержанием графита и монокристалла Sb_2Te_3 . В образце без графита теплопроводность составляет порядка $k = 1.6 \text{ Вт/м} \cdot \text{К}$, в то время как в монокристалле $k = 5 \text{ Вт/м} \cdot \text{К}$. Как видно из рис. 1, теплопроводность k нанокompозита уменьшается в несколько раз по сравнению с монокристаллом Sb_2Te_3 до $k \approx 0.95 \text{ Вт/м} \cdot \text{К}$ при $x = 0.5\%$ графита и далее растет с увеличением содержания графита.

Резкое уменьшение теплопроводности связано с падением решеточной теплопроводности при наноструктурировании в связи с ростом рассеяния фононов и уменьшением длины их свободного пробега. В композитах с графитом из-за наличия двух фаз (двух компонент с различным фононным спектром) длина свободного пробега еще уменьшается. Теплопроводность k нанокompозита с графитом падает до $k \approx 0.95 \text{ Вт/м} \cdot \text{К}$ при $x = 0.5\%$. Однако увеличение содержания графита приводит в дальнейшем к росту теплопроводности, так как графит хорошо проводящий тепло материал.

На рис. 2 приведены температурные зависимости коэффициента Зеебека S в исследованных образцах нанокompозитов и для сравнения монокристалла Sb_2Te_3 . Как

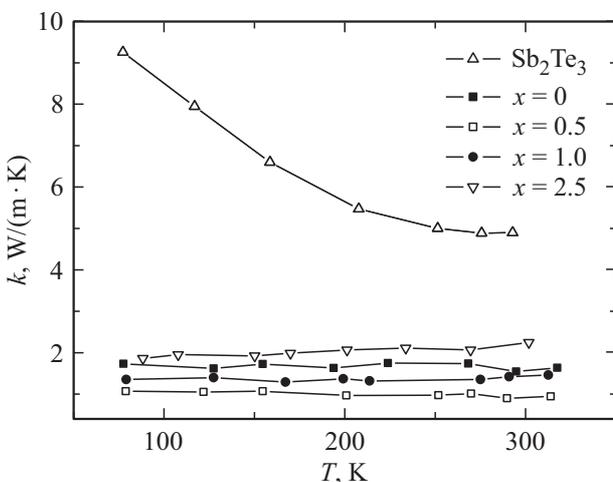


Рис. 1. Температурные зависимости теплопроводности нанокompозитов $Sb_2Te_3 + x\%$ графит с различным содержанием графита и монокристалла Sb_2Te_3 .

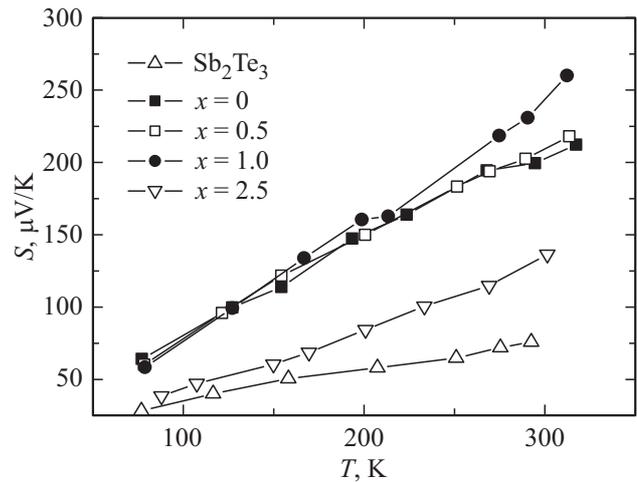


Рис. 2. Температурные зависимости термоэдс S нанокompозитов $Sb_2Te_3 + x\%$ графит с различным содержанием графита и монокристалла Sb_2Te_3 .

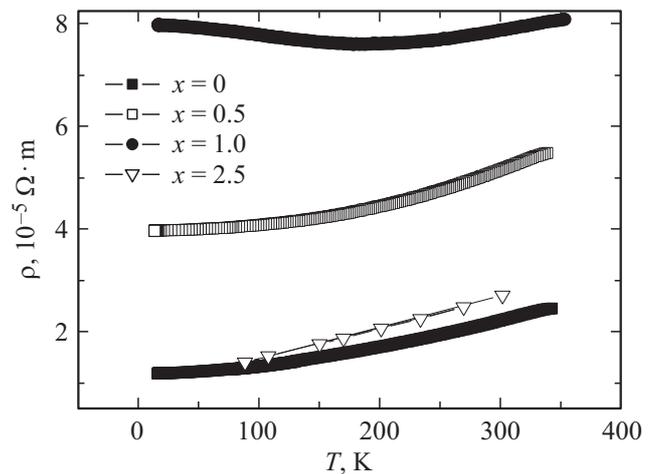


Рис. 3. Температурные зависимости сопротивления ρ для образцов нанокompозитов p -типа $Sb_2Te_3 + x\%$ графит.

видно из рисунка термоэдс в нанокompозитах существенно больше, чем в монокристалле. Максимальное значение наблюдается при содержании графита $x = 1.0$ вес%.

На рис. 3 показаны температурные зависимости сопротивления ρ для образцов p -типа $Sb_2Te_3 + x\%$ графит (для монокристалла Sb_2Te_3 данные сопротивления на графике не приведены, так как находятся вне использованной шкалы, значения могут быть найдены в работе [9]). Видно, что вначале сопротивление понижается при добавлении графита, затем растет, а при максимальном содержании графита $x = 2.5\%$ опять понижается. Такое немонотонное поведение может быть связано как с высокой проводимостью графита (при большом его содержании), так и с возможным легированием композита графитом, как это наблюдалось в композитах с фуллереном [8,10].

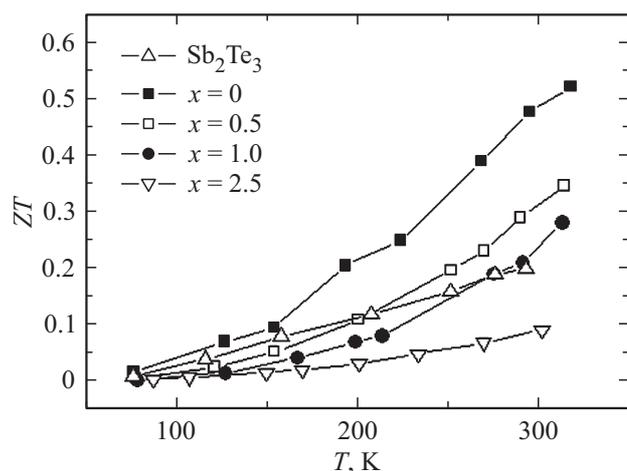


Рис. 4. Температурные зависимости термоэлектрической эффективности ZT в образцах композитов p -типа $Sb_2Te_3 + x\%$ графит и монокристалла Sb_2Te_3 .

Полученные данные позволяют рассчитать безразмерную термоэлектрическую эффективность ZT в исследованных нанокompозитах, температурная зависимость которой при различном содержании графита в образцах приведена на рис. 4. Как следует из приведенных данных, величина ZT существенно возрастает в нанокompозитах $Sb_2Te_3 + x\%$ графит при $x = 0$ и 0.5 по сравнению с монокристаллом Sb_2Te_3 . Некоторое уменьшения ZT при дальнейшем росте концентрации графита в нанокompозитах кроется в увеличении сопротивления образцов. Это может быть связано с увеличением дефектности образцов при увеличении x при приготовлении нанокompозитов.

4. Заключение

Исследованы теплопроводность, термоэдс и сопротивление образцов нанокompозитов $Sb_2Te_3 + x\%$ графит с различным весовым содержанием графита ($x = 0.0, 0.5, 1.0$ и 2.5%), приготовленные твердотельной реакцией. Показано существенное снижение решеточной части теплопроводности в нанокompозитах. Коэффициент Зеебека достигает максимального значения при $x = 0.5\%$. Сопротивление образцов изменяется немонотонно, что может быть связано с различной дефектностью образцов.

Список литературы

- [1] G.J. Snyder, E.S. Toberer. *Nature Materials*, **7**, 105 (2008).
- [2] F.J. DiSalvo. *Science*, **285**, 703 (1999).
- [3] X.B. Zhao, X.H. Ji, Y.H. Zhang, T.J. Zhu, J.P. Tu, X.B. Zhang. *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 062111 (2005).
- [4] Y.Q. Cao, X.B. Zhao, T.J. Zhu, X.B. Zhang, J.P. Tu. *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 143106 (2008).

- [5] W. Xie, X. Tang, Y. Yan, Q. Zhang, T.M. Tritt. *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 102111 (2009).
- [6] B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma. *Science*, **320**, 634 (2008).
- [7] D. Das, K. Malik, A.K. Deb, V.A. Kulbachinskii, V.G. Kytin, S. Chatterjee, S. Dhara, S. Bandyopadhyay, A. Banerjee. *EPL*, **113**, 47004 (2016).
- [8] V.A. Kulbachinskii, V.G. Kytin, M.Yu. Popov, S.G. Buga, P.B. Stepanov, V.D. Blank. *J. Sol. St. Chem.*, **193**, 64 (2012).
- [9] В.А. Кульбачинский, А.А. Кудряшов, В.Г. Кытин. *ФТП*, **49**, 786 (2015) [*Semiconductors*, **49**, (6), 767 (2015)].
- [10] В.А. Кульбачинский, В.Г. Кытин, В.Д. Бланк, С.Г. Буга, М.Ю. Попов. *ФТП*, **45** (9), 1241 (2011). [*Semiconductors*, **45** (9), 1194 (2011)].

Редактор А.Н. Смирнов

Thermoelectric properties of Sb_2Te_3 nanocomposites with graphite

V.A. Kulbachinskii¹, V.G. Kytin¹, D.A. Zinoviev¹, N.V. Maslov¹, P. Singha², S. Das², A. Banerjee²

¹ Lomonosov Moscow State University, 119991 Moscow, Russia

² Department of Physics, University of Calcutta, 92 A P C Road, Kolkata 700009, India

Abstract We synthesized by solid state reaction and investigated Sb_2Te_3 nanocomposites with $x\%$ graphite ($x = 0.0, 0.5, 1.0$ and 2.5%). The structure of samples was investigated by X-ray diffraction. The estimated grain size is around 15 nm. All the XRD peaks can be indexed with rhombohedral crystal structure of Sb_2Te_3 phase having space group symmetry. No additional peaks due to graphite are observed in $Sb_2Te_3 + x\%$ graphite nanocomposite samples. The reason is that the amount of graphite is quite small and beyond the detection limit of XRD. Further, XRD results confirm the solid state insolubility of graphite phases in Sb_2Te_3 as no shift was observed in the peaks corresponding to Sb_2Te_3 in the composite samples. We investigated thermal conductivity, thermopower and resistance of samples in the temperature range $80 \leq T \leq 320$ K. Adding of graphite in nanocomposite non-monotonically decreases the thermal conductivity in some times as compared with single crystal Sb_2Te_3 down to $k \approx 0.95$ W/m · K at $x = 0.5$. Thermopower in nanocomposites with graphite at $x = 1.0\%$ increases as compared with nanostructured Sb_2Te_3 .