

Драбкін І.А.¹, Освенський В.Б.¹, Пархоменко Ю.М.¹, Сорокін А.І.¹,
Пивоваров Г.І.², Булат Л.П.³

¹ВАТ Державний науково-дослідний інститут рідкометалічної промисловості
«ГРЕДМЕТ», Б. Толмачевський пер., 5, Москва, 119017, Росія;

²ФГБНУ Технологічний інститут надтвердих і нових вуглецевих матеріалів «ТИСНУМ»,
вул. Центральна, 7а, Москва, Троїцьк, 142190, Росія;

³Національний дослідницький університет інформаційних технологій, механіки й оптики
«НІУ ІТМО», вул. Ломоносова 9, Санкт Петербург 191002, Росія

АНИЗОТРОПИЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНЫХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НАНОСТРУКТУРОВАНОГО МАТЕРИАЛУ P – ТИПУ НА ОСНОВИ $(Bi, Sb)_2Te_3$

Досліджено анізотропію термоелектричних властивостей наноструктурованого матеріалу $Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$, отриманого методом спікання в іскровому плазмовому розряді - SPS, у діапазоні температур від 245 до 420 К. Встановлено, що величина анізотропії збільшується з підвищенням тиску й зниженням температури спікання. Коефіцієнт анізотропії електропровідності перевищує коефіцієнт анізотропії теплопровідності. З експериментальних значень електро- і теплопровідності в різних напрямках розраховані коефіцієнти текстури в спресованому матеріалі. Отримані розрахункові температурні залежності термоЕРС задовільно узгоджуються з експериментальними даними. Для монокристалічного зерна в домішковій області провідності наведено результати розрахунків температурної залежності граткової теплопровідності в перпендикулярному й паралельному напрямку до тригональної осі. Починаючи з деякої температури, що залежить від умов одержання зразків, величина термоелектричної ефективності ZT у напрямку, паралельному осі пресування, стає більшою, ніж у перпендикулярному напрямку, що пов'язано з появою неосновних носіїв і відмінністю величин відношення рухливостей дірок і електронів у монокристалічному матеріалі для напрямків, паралельних і перпендикулярних тригональній осі. Зроблено порівняння похибок визначення термоелектричних параметрів матеріалу для методів Хармана й роздільного вимірювання електропровідності, термоЕРС і теплопровідності на різних зразках. В останньому випадку вимірювання електро- і теплопровідності без урахування анізотропії може призвести до одержання завищених значень ZT.

Ключові слова: наноструктурований монокристал, коефіцієнт анізотропії, електропровідність, теплопровідність

Anisotropy of thermoelectric properties of nanostructured $Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$, material obtained by spark plasma sintering (SPS) method in the temperature range of 245 to 420 K has been investigated. It has been established that anisotropy value is increased with sintering pressure increase and temperature reduction. Electric conductivity anisotropy coefficient is higher than thermal

conductivity anisotropy coefficient. Based on the experimental values of electric and thermal conductivity in different directions, texture coefficients in compacted material have been calculated. The resulting calculated temperature dependences of thermoEMF are in reasonable agreement with the experimental data. The results of calculation of temperature dependence of lattice thermal conductivity in perpendicular and parallel directions with respect to trigonal axis are given for a single-crystal grain in the extrinsic conduction region. Starting from some temperature depending on sample manufacturing conditions, the value of thermoelectric figure of merit ZT in a direction parallel to compaction axis, becomes higher than in a perpendicular direction, which is due to the emergence of minor carriers and the difference in the values of hole-electron mobility ratios in single-crystal material for parallel and perpendicular directions with respect to trigonal axis. Comparison of errors in determination of material thermoelectric parameters with Harman's method and the method of separate measurement of electric conductivity, thermoEMF and thermal conductivity on different samples has been made. In the latter case measurement of electric and thermal conductivity without regard to anisotropy can yield overrated ZT values.

Key words: nanostructured single crystal, the anisotropy coefficient, electrical conductivity, thermal conductivity

Вступ

Сполука Bi_2Te_3 і тверді розчини на її основі мають шарувату кристалічну структуру, у якій моноатомні шари чергуються в послідовності $Te^{(1)} - Bi - Te^{(2)} - Bi - Te^{(1)}$ у напрямку осі c . Ці квадратні шари пов'язані між собою слабкими ван-дер-Ваальсовими силами. Така анізотропна структура визначає анізотропію термоелектричних властивостей вздовж і поперек шарів. В об'ємному полікристалічному зразку анізотропія властивостей виражена тим сильніше, чим вища ступінь текстури, тобто переважна кристалографічна орієнтація зерен.

Добре відомо, що монокристали, полікристали, отримані методами направлена кристалізація розплаву (наприклад, зонною плавкою) або екструзією, мають 100-процентну або близьку до цього текстуру і як наслідок яскраво виражену анізотропію термоелектричних властивостей. У полікристалічному матеріалі, отриманому гарячим пресуванням порошків, імовірність виникнення текстури й анізотропії термоелектричних властивостей зростає зі збільшенням розміру зерен. Починаючи з роботи [1], у якій уперше був отриманий об'ємний наноструктурований матеріал з високими термоелектричними властивостями ($ZT=1.4$), існувала думка, що зразки з безладно орієнтованими нанорозмірними зернами є ізотропними. Тому в більшості наступних робіт, у яких повідомлялося про одержання матеріалу p -типу з високими значеннями ZT , можливість анізотропії термоелектричних властивостей не враховувалася.

Однак при більш ретельному і цілеспрямованому дослідженні, заснованому на вимірюванні термоелектричних властивостей у перпендикулярному й паралельному до осі пресування напрямках, виявлена анізотропія електро- і теплопровідності спресованого матеріалу на основі Bi_2Te_3 , у тому числі отриманого з нанопорошків. Анізотропія, пов'язана з наявністю текстури, більш сильно виражена в матеріалі n -типу [2].

Величина анізотропії, що характеризується коефіцієнтом анізотропії, залежить від сукупності факторів: сполуки твердого розчину [3], морфології часток вихідного порошку [4], а також умов пресування – тиску й температури. Цим пояснюється кількісна відмінність коефіцієнтів анізотропії, що спостерігається в зразках, отриманих за різних умов.

У пропонованій роботі проведено дослідження анізотропії термоелектричних властивостей

наноструктурованого матеріалу $Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$ р-типу, отриманого методом іскрового плазмового спікання (SPS), залежно від температури й тиску пресування. На відміну від більшості робіт визначення електропровідності, термоЕРС, теплопровідності й термоелектричної ефективності здійснювали двома способами: методом Хармана на одному зразку й роздільним вимірюванням електропровідності, термоЕРС, теплопровідності на різних зразках.

Методика експерименту

Наноструктуровані зразки одержували з нанопорошків синтезованого матеріалу заданої сполуки. Як вихідну сировину використовували Bi (99.999), Sb (99.999), Te (99.999). Синтез здійснювали прямим сплавленням компонентів у запаєних кварцових ампулах. Отримані злитки піддавали механоактиваційній обробці в захисній атмосфері у високоенергетичному планетарному кульовому млині РМ 400 (Retsch, Німеччина). Компактні наноструктуровані зразки матеріалу сполуки $Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$ одержували методом іскрового плазмового спікання (spark plasma sintering – SPS) в установці SPS-511S (SPS Syntex, Японія). Цей метод має низку переваг порівнянно із традиційним методом гарячого пресування [5]. Попередньо з нанопорошка одержували холоднопресовану таблетку, яку переносили в установку SPS. Усі операції з нанопорошком здійснювали в рукавичному боксі у захисній атмосфері з контролем вмісту вологи й O_2 . Концентрація O_2 підтримувалася на рівні нижче 10 ppm для запобігання окислення порошку.

Спечені в графітовій прес-формі зразки мали товщину від 3 до 10 мм і діаметр 20 мм. Спікання здійснювали за температур 450 і 500°C під тиском 30 і 50 МПа упродовж 5 хв. З отриманих таблеток на станку електроерозійного різання АРТА-151 (Дельта-Тест, Росія) вирізали зразки різного розміру залежно від методу вимірювання властивостей.

Визначення термоелектричних властивостей об'ємного наноструктурованого матеріалу здійснювали двома способами.

У температурному інтервалі 245–355 К виміри здійснювали шестипровідниковим методом Хармана [6] на зразках розміром $2.5 \times 2.5 \times 4$ мм³. Характерною рисою цього методу є те, що термоелектричну ефективність (Z), термоЕРС (α) і електропровідність (σ) визначають прямим вимірюванням на одному зразку, а теплопровідність κ розраховують із формули $Z = \alpha^2 \sigma / \kappa$. При цьому електро- і теплопровідність вимірюють в одному напрямку, перпендикулярному або паралельному до осі стискування.

Врахування теплових втрат за рахунок теплових потоків через провідники, що підводять до зразка й теплового випромінювання зі зразка й проводів, дає можливість суттєво зменшити похибки у вимірюванні Z . Розраховані значення відповідних поправок наведено в роботі [7]. Точність визначення Z методом Хармана набагато вища порівняно з методом роздільного вимірювання α , σ і κ , тому що є часткою від ділення двох електричних напруг, отриманих у процесі експерименту. Перевагою методу Хармана є незалежність результатів від форми зразка й можливість робити вимірювання на зразках малого розміру. Недолік методу Хармана – наявність паяних електричних контактів до зразка, що автоматично додає контактні опори до опору зразка.

Виміри здійснювали на автоматизованому стенді (Гіредмет, Росія) й установці DX-8080 (РМТ, Росія). За нашими оцінками, в методі Хармана похибка вимірювання становить: термоЕРС ± 1.5 %, електропровідності ± 2 %, термоелектричної ефективності ± 3 %, теплопровідності, одержаної розрахунковим шляхом, ± 5 %.

Вимірювання температурних залежностей термоелектричних властивостей в інтервалі температур 300–420 К здійснювали також методом роздільного вимірювання електропровідності, термоЕРС і теплопровідності на різних зразках з наступним розрахунком термоелектричної ефективності. Цим методом, у якому використовується стандартне устаткування, отримані практично всі результати в закордонних роботах останніх років з термоелектрики. Електропровідність і термоЕРС вимірювали на установці ZEM 3 (Ulvac, Японія) на зразках розміром $2.5 \times 2.5 \times 10 \text{ мм}^3$. Теплопровідність розраховували за формулою $\kappa = Dt \times C_p \times d$, де Dt – температуропровідність, C_p – питома теплоємність, d – густина. Кожний із цих параметрів вимірюється на різних зразках, що збільшує похибку визначення κ і, отже, Z . Температуропровідність вимірювали методом лазерного спалаху на установці LFA 457 (Netzsch, Німеччина). Питому теплоємність вимірювали калориметричним методом на зразках розміром $0.7 \times 2 \times 4 \text{ мм}^3$ на установці DSC-404C (Netzsch, Німеччина). Густину зразків вимірювали методом Архімеда.

За нашими оцінками, в методі роздільного вимірювання α , σ і κ похибка становить: термоЕРС $\pm 7 \%$, електропровідність $\pm 4 \%$, теплопровідність $\pm 12 \%$ (з урахуванням похибок вимірювання Dt , C_p і d), термоелектрична ефективність – мінімум $\pm 20 \%$.

Відзначимо, що в зазначеному способі відносна більша похибка вимірювання σ і α у першу чергу пов'язана з невеликою точністю фіксації відстані між термопарами, які одночасно є зондами. При вимірюванні температуропровідності нестационарним методом лазерного спалаху не зовсім ясно, з якою температурою зіставляти вимірювану величину, тому що теплова хвиля, особливо в початковий момент після теплового імпульсу, поширюється в умовах сильного перегріву щодо вихідної температури зразка. Крім того, при вимірюванні на зразках, спресованих з порошків з великою анізотропією теплових властивостей теплова хвиля поширюється не по найкоротшій відстані, а відповідно до локального теплового опору. Це може позначитися на часі проходження теплової хвилі й на вимірюваному значенні температуропровідності.

Таким чином, зазначені вище точності визначення припустимі для вивчення температурних залежностей α , σ і κ , але дають досить приблизну оцінку величини термоелектричної ефективності.

З метою визначення величини анізотропії термоелектричних властивостей за різних температур вимірювання обома способами проводилися як у перпендикулярному, так і паралельному напрямках щодо осі пресування зразка.

Експериментальні результати й обговорення

Спресований полікристалічний матеріал, утворений анізотропними кристалами, локально неоднорідний, тому що складові його монокристалічні зерна мають різну орієнтацію. Результатом будь-яких електричних вимірів на такому матеріалі є якісь ефективні значення вимірюваних величин. Коефіцієнт анізотропії ефективної електропровідності $K_{ep\sigma}$ в спресованому матеріалі будемо характеризувати відношенням

$$K_{ep\sigma} = \frac{\sigma_{ep\perp}}{\sigma_{ep\parallel}}, \quad (1)$$

де $\sigma_{ep\parallel}$ – електропровідність, вимірювана уздовж осі пресування, а $\sigma_{ep\perp}$ – електропровідність у поперечному напрямку. Аналогічним способом можна визначити й анізотропію ефективної

теплопровідності K_{epk} як відношення теплопровідності уздовж і поперек осі пресування.

Експериментальні значення коефіцієнтів анізотропії електропровідності й теплопровідності за кімнатної температури для зразків, отриманих у різних умовах SPS-спікання, наведено в таблиці 1.

Поява анізотропії електропровідності й теплопровідності в спресованих полікристалічних зразках природно зв'язати з виникаючою під час пресування текстурою [3,8]. Ступінь текстури зростає зі збільшенням тиску. Однак з підвищенням температури в результаті рекристалізації текстура слабшає, що призводить до зменшення коефіцієнтів анізотропії.

Тому навіть у відносно невеликому інтервалі зміни тиску й температури SPS спостерігається тенденція до зростання K_{σ} і K_{κ} зі збільшенням тиску й зниженням температури. Згідно із цим, як впливає з результатів, наведених в [3], у зразках р-типу, отриманих SPS-спіканням за 380 °С і тиску 50 МПа, за кімнатної температури $K_{\sigma} = 1.36$, $K_{\kappa} = 1.25$. При цьому анізотропія електропровідності виражена сильніше, ніж анізотропія теплопровідності. Цей ефект особливо сильно проявляється в отриманому методом SPS матеріалі на основі Bi_2Te_3 р-типу, де коефіцієнт анізотропії електроопору за кімнатної температури становить від 1.4 [4] до 1.7 [2].

Таблиця 1

Коефіцієнти анізотропії електропровідності й теплопровідності, виміряні методом Хармана в зразках $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$ за кімнатної температури

Режими SPS			$K_{ep\sigma}$	t	$K_{ep\kappa}$	$n \times 10^{-19}$, см ⁻³
Час, хв	Тиск, МПа	Температура, °С				
5	50	450	1.17–1.18	0.20–0.21	1.075–1.09	1.75
5	30	450	1.13–1.145	0.16–0.18	1.07–1.075	
5	50	500	1.12–1.13	0.15–0.16	1.05–1.07	
5	30	500	1.09–1.105	0.11–0.13	1.035–1.05	1.64

У монокристалічному матеріалі є анізотропія електропровідності уздовж тригональної осі $\sigma_{p\parallel}$ й у перпендикулярному напрямку $\sigma_{p\perp}$. Позначимо коефіцієнт анізотропії електропровідності в монокристалі $K_{p\sigma}$

$$K_{p\sigma} = \frac{\sigma_{p\perp}}{\sigma_{p\parallel}}. \quad (2)$$

Для монокристалів сполуки $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$ $K_{p\sigma} = 2.5$ [9]. Якщо у спресованому полікристалічному матеріалі розподіл орієнтації зерен повністю хаотичний, то він має однорідні властивості у всіх напрямках. Для таких матеріалів є наближені формули для розрахунків ефективних значень електропровідності, теплопровідності, ефекту Холла [10-13]. Однак за наявності текстури в спресованому матеріалі виникає анізотропія ефективних значень електропровідності. Для спресованого матеріалу обмежимося лінійним наближенням і припустимо

$$\sigma_{ep\perp} = \frac{2\sigma_{p\perp} + \sigma_{p\parallel}}{3} + t \frac{\sigma_{p\perp} - \sigma_{p\parallel}}{3}, \quad (3)$$

$$\sigma_{ep\parallel} = \frac{2\sigma_{p\perp} + \sigma_{p\parallel}}{3} - t \frac{2(\sigma_{p\perp} - \sigma_{p\parallel})}{3}, \quad (4)$$

де t – коефіцієнт текстури в напрямку, перпендикулярному осі пресування. Множник два перед $\sigma_{p\perp}$ пов'язаний з тим, що перпендикулярних напрямків 2, а паралельних – один.

За відсутності текстури $t = 0$ і $\sigma_{ep\perp} = \sigma_{ep\parallel} = 2\sigma_{p\perp} + \sigma_{p\parallel} / 3$. За ідеальної текстури (монокристал) $t = 1$ і $\sigma_{ep\perp} = \sigma_{p\perp}$, а $\sigma_{ep\parallel} = \sigma_{p\parallel}$. За відсутності текстури відмінність між (3) або (4) і виразом для електропровідності в моделі ефективного середовища [11] перебуває в межах похибки вимірювання і становить 3-4 % у бік завищення ефективних значень, тобто цілком порівняна з похибкою вимірювання електропровідності. Тому можна вважати вирази (3) і (4) придатними для аналізу властивостей спресованого полікристалічного матеріалу за невеликих значень коефіцієнта текстури.

Коефіцієнт анізотропії електропровідності в спресованому матеріалі зв'язаний із властивостями монокристала співвідношеннями, одержуваними з (3) і (4):

$$2\sigma_{ep\perp} + \sigma_{ep\parallel} = 2\sigma_{p\perp} + \sigma_{p\parallel} \quad (5)$$

і

$$\sigma_{ep\perp} - \sigma_{ep\parallel} = t(\sigma_{p\perp} - \sigma_{p\parallel}). \quad (6)$$

Розділивши (6) на (5) і користуючись позначеннями (1) і (2), одержуємо

$$t = \frac{(K_{ep\sigma} - 1)(2K_{p\sigma} + 1)}{(2K_{ep\sigma} + 1)(K_{p\sigma} - 1)}. \quad (7)$$

Розраховані з (7) значення коефіцієнта текстури наведено в таблиці 1. Збільшення тиску від 30 МПа до 50 МПа призводить до росту коефіцієнта текстури приблизно на 0.03–0.04, а збільшення температури спікання від 450⁰С до 500⁰С до такого ж зменшення t .

У моделі ефективного середовища зв'язок між концентрацією носіїв заряду й вимірюваним коефіцієнтом Холла R_{eH} дається виразом [12]

$$R_{eH} = \frac{AB_{eH}}{nec}, \quad (8)$$

де n – концентрація носіїв заряду, e – заряд електрона, c – швидкість світла, A – Холл-Фактор, B_{eH} – ефективний фактор анізотропії. Під час відсутності текстури величину B_{eH} з урахуванням значень ефективних мас можна приблизно вважати рівною 0.8 [14]. У монокристалі відмінність у факторі анізотропії для напрямків, паралельного й перпендикулярного до осі третього порядку, становить 10–15 %. Тому слід очікувати, що за невеликих коефіцієнтів текстури відмінність ефективних факторів анізотропії для різних напрямків буде невелика й порівняна з похибкою вимірів. Тому концентрацію носіїв заряду визначали з ефекту Холла, вимірюваного

за температури 77 К, з врахуванням V_{en} . При цьому Холл-Фактор A вважали рівним одиниці, тому що за цієї температури й концентрації носіїв заряду умова виродження дотримується. Значення концентрації дірок у досліджених зразках наведено в таблиці 1.

Особливий інтерес становить дослідження залежності анізотропії термоелектричних властивостей від температури. На рис. 1, як приклад, подано виміряні методом Хармана температурні залежності електропровідності σ , термоЕРС α , теплопровідності κ і термоелектричної ефективності ZT для зразка, отриманого SPS-спіканням за тиску 50 МПа й температури 450°C, а також відповідні температурні залежності коефіцієнтів анізотропії.

Дані з електропровідності, ефекту Холла й термоЕРС дають можливість розрахувати зі знанням зонних параметрів температурні залежності термоелектричних властивостей у рамках параболічних зон і ізотропного розсіювання носіїв заряду. Труднощі розрахунків полягають у тому, що дані по зонних параметрах різних авторів сильно різняться.

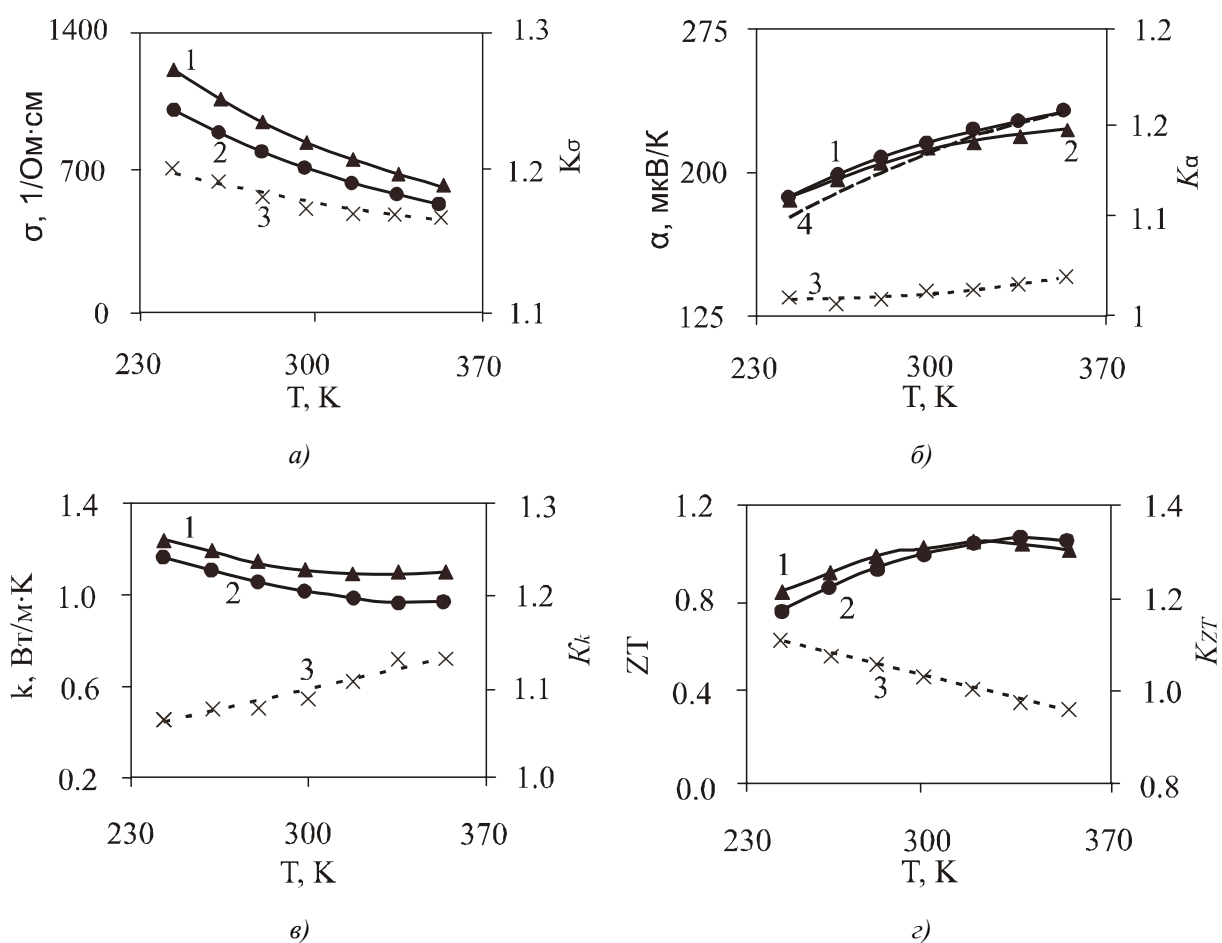


Рис. 1. Температурна залежність електропровідності (а), термоЕРС (б), теплопровідності (в), безрозмірної термоелектричної ефективності (з) зразків $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$, отриманих SPS-спіканням за тиску 50 МПа, температури 450°C. Вимірювання методом Хармана: 1 – перпендикулярно осі стискування, 2 – паралельно осі стискування, 3 – коефіцієнт анізотропії, 4 – результат розрахунків термоЕРС.

Так, ефективна маса густини станів дірок m_p для сполуки $Bi_{0,45}Sb_{1,55}Te_3$ становить $0.43m_e$ за даними [15], а за даними [16] $0.968 m_e$. У своїх розрахунках ми вважали параметр

розсіювання $r = -0.5$, що відповідає акустичному розсіюванню носіїв заряду. Ефективну масу густини станів підбирали з умови найкращого збігання розрахункової й експериментальної температурної залежності термоЕРС. Співвідношення між масами дірок і електронів, співвідношення рухливостей дірок і електронів, ширину забороненої зони й коефіцієнти температурної залежності ефективних мас густини станів і ширину забороненої зони брали з роботи [17]. Параметр розсіювання електронів r вважали рівним параметру розсіювання дірок. З урахуванням сказаного маса густини станів дірок становила $0.58(T/100)^{0.5}m_e$, маса густини станів електронів $0.5(T/100)^{0.5}m_e$.

Рівень Фермі знаходили з розв'язку рівняння нейтральності

$$n_p - n_n = n, \quad (9)$$

де n_p – концентрація дірок, n_n – концентрація електронів. ТермоЕРС для монокристалічних зерен знаходили з

$$\alpha_{n,p} = \frac{k}{e} \left[\frac{(2r+5)F_{r+3/2}(\mu_{n,p}^*)}{(2r+3)F_{r+1/2}(\mu_{n,p}^*)} - \mu_{n,p}^* \right], \quad (10)$$

де k – постійна Больцмана, e – заряд електрона, r – параметр розсіювання, F_n – інтеграли Фермі, $F_n(\mu^*) = \int_0^\infty \frac{x^n}{1 + \exp(x - \mu^*)} dx$, $\mu_{n,p}^*$ – наведений рівень Фермі для електронів і дірок. Індеси n і p

вказують на електронну або діркову складову. У прийнятих припущеннях діркова й електронна складові термоЕРС ізотропні, однак сумарна термоЕРС в області змішаної провідності може бути анізотропною. Зв'язок між ефективними значеннями термоЕРС у спресованому полікристалічному зразку й у монокристалічних зернах у рамках моделі (2) і (3) дається співвідношеннями

$$\alpha_{ep\perp} = \frac{\alpha_{p\perp}\sigma_{p\perp}(2+t) + \alpha_{p\parallel}\sigma_{p\parallel}(1-t)}{3\sigma_{ep\perp}}, \quad (11)$$

$$\alpha_{ep\parallel} = \frac{2\alpha_{p\perp}\sigma_{p\perp}(1-t) + \alpha_{p\parallel}\sigma_{p\parallel}(1+2t)}{3\sigma_{ep\parallel}}, \quad (12)$$

де $\alpha_{p\perp}$, $\alpha_{p\parallel}$ – значення термоЕРС в окремих зернах.

Отримані розрахункові температурні залежності термоЕРС представлено на рис. 1 і свідчать про їхню задовільну узгодженість з експериментальними даними. У дослідженому інтервалі температур розбіжність між розрахунковими величинами $\alpha_{ep\perp}$ й $\alpha_{ep\parallel}$ з'являється лише за температур, вищих як 350°C і не перевищує $1-2$ мкВ/К. Експериментальні дані (рис. 1) також свідчать про наявність невеликої анізотропії термоЕРС (близько 2 %) у спресованих зразках. Її появу можна зв'язати із впливом анізотропії розсіювання носіїв заряду на границях зерен. Анізотропія електропровідності в монокристалі також пов'язана з анізотропією довжин вільного пробігу носіїв заряду $K_{p\sigma}$. Під час руху носіїв заряду в окремому зерні полікристалічного матеріалу для напрямку, перпендикулярного тригональній осі, довжина вільного пробігу більша, ніж для паралельного напрямку. Тому процеси розсіювання на границях зерен будуть позначатися сильніше для напрямку, перпендикулярного тригональній

осі, що за наявності текстури призведе до анізотропії ефективних термоЕРС для спресованого матеріалу. Однак цей ефект сам по собі дуже малий і не може призводити до істотної зміни величини електропровідності, тому визначення t , що не враховує розсіювання на границях зерен, можна вважати досить коректним.

Співвідношення типу (2) і (3) із заміною індексу σ на κ слушні й для теплопровідності. З них з урахуванням коефіцієнта текстури, визначеного з результатів вимірювання електропровідності, можна обчислити теплопровідність, паралельну й перпендикулярну осі третього порядку в окремому монокристалічному зерні. Знання параметрів зонної структури робить можливим розрахувати електронну складову теплопровідності κ_{el} за формулами [17]

$$\kappa_{el} = T \left(\frac{k}{e} \right)^2 \left\{ A_n \sigma_n + A_p \sigma_p + \frac{\sigma_n \sigma_p}{\sigma_n + \sigma_p} \left[\delta_n + \delta_p + \frac{E_g}{kT} \right] \right\}, \quad (13)$$

$$A_{n,p} = \left[\frac{(r+7/2) F_{r+5/2}(\mu_{n,p}^*)}{(r+3/2) F_{r+1/2}(\mu_{n,p}^*)} - \frac{(r+5/2)^2 F_{r+3/2}^2(\mu_{n,p}^*)}{(r+3/2)^2 F_{r+1/2}^2(\mu_{n,p}^*)} \right], \quad (14)$$

$$\delta_{n,p} = \frac{[(r+5/2) F_{r+3/2}(\mu_{n,p}^*)]}{[(r+3/2) F_{r+1/2}(\mu_{n,p}^*)]}, \quad (15)$$

де T – температура, E_g – ширина забороненої зони, під σ_n і σ_p розуміються відповідні величини електропровідності в напрямку, перпендикулярному й паралельному тригональній осі [18]. Перші два члени у фігурних дужках в (13) характеризують внесок електронів і дірок у теплопровідність, останній член являє собою біполярну теплопровідність.

Зробити повний розрахунок теплопровідності, як це було зроблено для термоЕРС, неможливий через те, що немає даних по ґратковій теплопровідності для монокристалів даної сполуки. Тому можна тільки зробити розрахунки ґраткової теплопровідності в монокристалічному зерні для домішкової області провідності, де можна знехтувати внеском електронів у теплопровідність. Результати розрахунків для окремого зерна показують, що ґраткова теплопровідність, паралельна тригональній осі, має звичайну температурну залежність $\kappa_{L\parallel} \sim 1/T$, що ілюструє рис. 2.

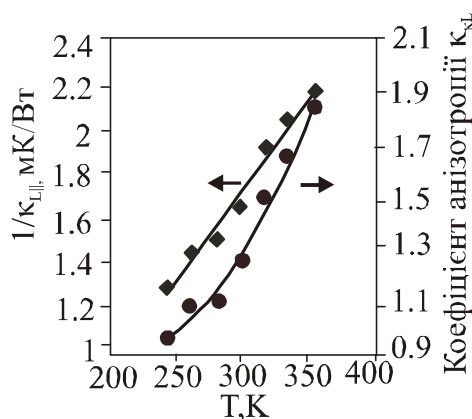


Рис. 2. Температурна залежність ґраткової теплопровідності в окремому зерні для напрямку, паралельного тригональній осі, і коефіцієнта анізотропії ґраткової провідності.

У той же час ґраткова теплопровідність, перпендикулярна тригональній осі, росте з підвищенням температури, у результаті чого зростає з температурою й коефіцієнт анізотропії $K_{k_L} = \kappa_{L_{\perp}} / \kappa_{L_{\parallel}}$ (мал. 2). Така відмінність у механізмах теплопровідності уздовж і поперек тригональної осі важко зрозуміти в рамках розсіювання всередині зерна. Швидше за все це зв'язано не із внутрішньозерновими властивостями, а з розсіюванням фононів на границях зерна. Довжина вільного пробігу фононів усередині зерна більша для напрямку, перпендикулярного тригональній осі. Тому для цього напрямку розсіювання на границях зерна буде позначатися сильніше. При зниженні температури довжина вільного пробігу фононів росте й розсіювання на границях зерен буде позначатися сильніше, що повинно приводити до вирівнювання довжин вільного пробігу (і, як наслідок, теплопровідності) уздовж напрямків, паралельних і перпендикулярних осі третього порядку.

При цьому наближення коефіцієнта анізотропії теплопровідності до коефіцієнта анізотропії електропровідності (рис. 1) повинно сприяти збільшенню Z з підвищенням температури, тому що це буде зменшувати в полікристалічному зразку вихрові струми, що виникають внаслідок різних шляхів для теплового потоку й електричного струму.

З (9) видно, що визначальну роль у біполярній теплопровідності в напівпровіднику р-типу на початковій стадії, коли $\sigma_p \gg \sigma_n$, відіграє електронна електропровідність. У монокристалічному матеріалі відношення рухливостей електронів і дірок залежить від кристалографічної орієнтації. Для напрямку, перпендикулярного осі третього порядку, біполярна теплопровідність більша, ніж відповідна величина для паралельного напрямку. У спресованому матеріалі при наявності текстури це приводить до того, що в напрямку, перпендикулярному осі пресування, теплопровідність із підвищенням температури росте швидше, у результаті чого швидше, ніж для паралельного напрямку, падає термоелектрична ефективність. Це пояснює перетинання кривих термоелектричної ефективності для паралельного й перпендикулярного напрямків при температурах близько 320 К (рис.1). Розрахунки біполярної складової теплопровідності показують, що при температурі 415 К в перпендикулярному напрямку $\kappa_{bip\perp} = 0,208$ Вт/мК, а $\kappa_{bip\parallel} = 0,059$ Вт/мК.

Відзначені вище закономірності впливу режимів SPS на анізотропію термоелектричних властивостей спостерігаються також при роздільному вимірюванні σ , α , κ . На рисунку 3 представлені виміряні цим методом температурні залежності термоелектричних властивостей і відповідних коефіцієнтів анізотропії для зразків, отриманих методом SPS при тиску 30 МПа й 500 °С.

Для режиму SPS-спікання 30 МПа й 500 °С при кімнатній температурі (~297 К) $K_{e\sigma}$ і $K_{e\kappa}$ нижчі, ніж у зразках, отриманих при 50 МПа й 450 °С (рис.1). Спостережувана відмінність у температурах, що відповідають максимальній ZT і перетинанню кривих ZT_{\perp} і ZT_{\parallel} , на рис. 1 і 3, також ймовірно пов'язана з відмінністю умов спікання зразків. У той же час слід зазначити, що, як видно з рисунка 3, при вимірюванні Dt методом лазерного спалаху відмінності у величинах $\kappa_{e\perp}$ і $\kappa_{e\parallel}$ й відповідно розрахованих ZT_{\perp} і ZT_{\parallel} перебувають у межах похибки методики експерименту.

У зв'язку із цим звернемо увагу ще на одну важливу особливість методики виміру коефіцієнта температуропровідності з використанням установки LFA. Як вказувалося вище, у цьому випадку вимірювані зразки у формі тонких пластин повинні мати розміри 10×10 мм² або діаметром 12 мм, а виміри проводяться в напрямку, перпендикулярному поверхні зразків. У більшості випадків, у тому числі в роботах, у яких повідомляється про дуже високі значення $ZT > 1.3$, використовуються отримані методом гарячого пресування або SPS-спікання зразки у формі таблеток товщиною 2–3

мм. З таких таблеток можна вирізати зразки для виміру Dt потрібного розміру тільки перпендикулярно напрямку стиску, а виміри проводити в напрямку осі стиску. У такий спосіб виникає ситуація, коли вимірювання $\kappa_{e\parallel}$ й $\sigma_{e\perp}$, $\alpha_{e\perp}$ проводяться в різних напрямках, що приводить до істотного завищення величини термоелектричної ефективності.

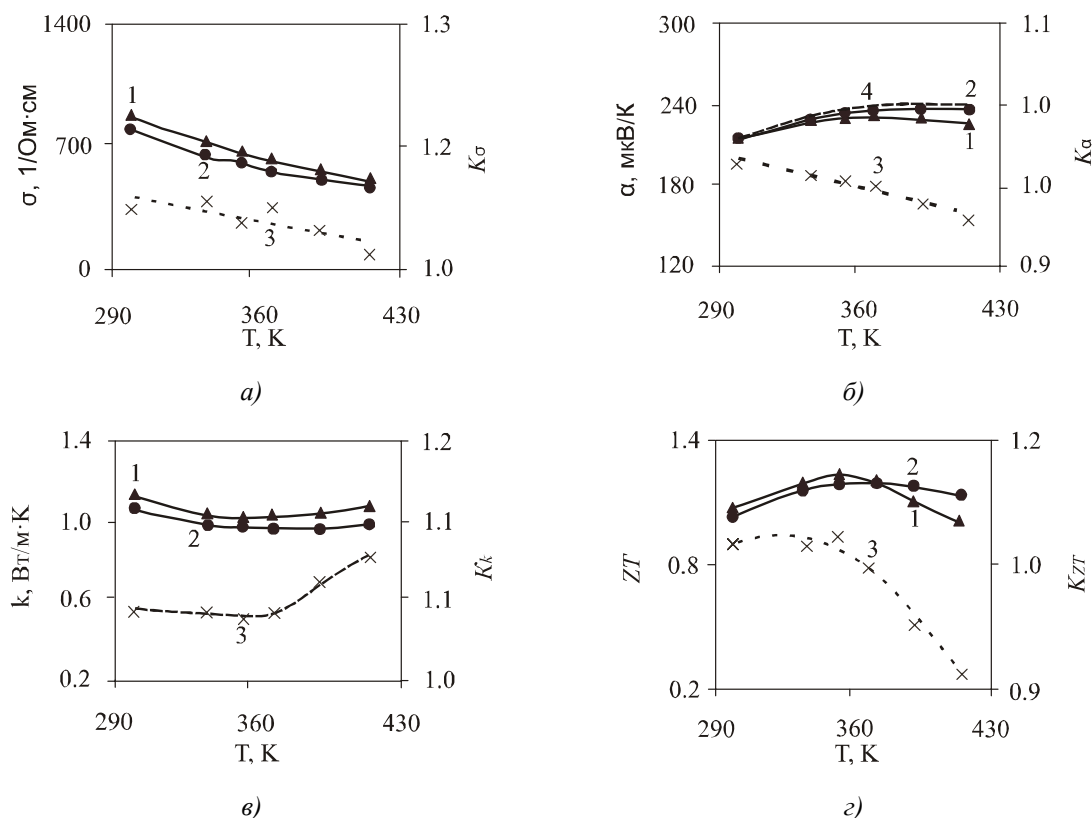


Рис. 3. Температурна залежність електропровідності (а), термоЕРС (б), теплопровідності (в), безрозмірної термоелектричної ефективності (з) зразків $Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$, отриманих SPS-спіканням за тиску 30 МПа, температури 500 К. Метод роздільного вимірювання: 1 – перпендикулярно осі стиснення, 2 – паралельно осі стиснення, 3 – коефіцієнт анізотропії, 4 – результат розрахунку термоЕРС.

Наприклад, у роботі [3], в якій для текстурованої таблетки товщиною 13 мм, отриманої методом SPS в режимі 50 МПа, 380°C, при вимірюванні σ_{\perp} і κ_{\parallel} у різних напрямках $ZT \sim 1.7$, а для $\sigma_{e\perp}$ й $\kappa_{e\perp}$ в одному напрямку $ZT \sim 1.1$.

Таким чином, значення $ZT > 1.3$, отримані на тонких зразках без урахування анізотропії, викликають сумнів.

Висновки

Досліджено анізотропію термоелектричних властивостей наноструктурованого матеріалу $Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$ р-типу, отриманого методом іскрового плазмового спікання залежно від тиску й температури пресування. На відміну від більшості робіт визначення термоелектричних властивостей здійснювали як за методом Хармана, так і роздільним вимірюванням електропровідності (σ), термоЕРС (α) і теплопровідності (κ) на різних зразках. У напрямку, перпендикулярному осі пресування, σ_{\perp} і κ_{\perp} вищі, ніж у паралельному σ_{\parallel} і κ_{\parallel} . Встановлено, що анізотропія електропровідності перевищує анізотропію теплопровідності. Величина

коефіцієнтів анізотропії K_σ і K_κ зростає із збільшенням тиску і зниженням температури SPS. З експериментальних значень електро- і теплопровідності в різних напрямках розраховані коефіцієнти текстури в спресованому матеріалі. Отримані розрахункові температурні залежності термоЕРС задовільно узгоджуються з експериментальними даними. Для монокристалічного зерна в домішковій області провідності наведені результати розрахунку температурної залежності граткової теплопровідності в перпендикулярному й паралельному напрямках до тригональної осі. Починаючи з деякої температури, що залежить від умов одержання зразків, величина термоелектричної ефективності ZT у напрямку, паралельному осі пресування, стає більше, ніж у перпендикулярному напрямку, що пов'язано з появою неосновних носіїв і відмінністю величин відношення рухливостей дірок і електронів у монокристалічному матеріалі для напрямків, паралельних і перпендикулярних тригональній осі. Проведено порівняння похибок визначення термоелектричних параметрів матеріалу для методів Хармана й роздільного вимірювання електропровідності, термоЕРС і теплопровідності на різних зразках. В останньому випадку високі значення $ZT > 1.3$, отримані на тонких зразках без врахування анізотропії, можуть бути завищеними внаслідок специфіки вимірювання температури провідності методом лазерного спалаху.

Література

1. 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 High-Thermoelectric Performance of Nanostructured Bismuth Antimony Telluride Bulk Alloys// Science.– №5876, V. 320. –2008. –P.634.
2. Experimental studies on anisotropic thermoelectric properties and structures of n-type $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$ /Nano Letters. –№10. –2010. –P.3373.
3. J.J. Shen, L.P. Hu, T.J. Zhu and X.B. Zhao The texture related anisotropy of thermoelectric properties in bismuth telluride based polycrystalline alloys// Appl. Phys. Lett.. №124102, V. 99. 2011. P. 356.
4. D. H.Kim, C. Kim, S.H. Neo, H. Kim Influence of powder morphology on thermoelectric anisotropy of spark-plasma-sintered $Bi-Te$ -based thermoelectric materials// ScienceDirect. №5, V. 59. 2011. P. 405.
5. Сопоставление структуры термоэлектрического материала $Bi_{0.5}Sb_{1.6}Te_3$, полученного методами горячего прессования и искрового плазменного спекания / В.Т. Бублик, Д.И. Богомолов, З.М. Дашевский [и др.] Известия ВУЗов. Материалы электронной техники. –№2. –2010.–С. 61.
6. Измерение термоэлектрических образцов методом Хармана / В.Н. Абрютин, И.А. Драбкин, И.И. Марончук [и др.] IX Межгосударственный семинар. Термоэлектрики и их применения. Санкт-Петербург. ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН. –2004. С. 303.
7. V. Abrutin, I. Drabkin, V. Osvenski Corrections used when measuring thermoelectric properties by Harman method. Proc. 2nd conference on thermoelectric// Krakov. 2004. P. 4.
8. W. Xie, J. He, S Zhu, and T. Holgate, S. Wang, X. Tang, Q. Zhang, T.M. Tritt Investigation of the sintering pressure and thermal conductivity anisotropy of melt-spun spark-plasma-sintered $(Bi,Sb)_2Te_3$ thermoelectric materials// J. Mater. Res. No.15, V. 26. 2011. P. 2143.
9. O. Madelung, U. Rössler, M. Schulz, (ed.) Collaboration: Authors and editors. The Landolt-Börnstein Database// Springer Materials (<http://www.springermaterials.com>). V. 41C, №3. 1998.

- 17E-17F.
10. Оделевский В.И. Расчет обобщенной проводимости гетерогенных смесей / В.И. Оделевский // ЖТФ. –№21. –1951. –С.1379.
 11. D. Stroud. Generalized Effective Medium Theory for the Conductivity of an Inhomogeneous Medium// Phys. Rev. B, – №8,V.112. –1975. –P. 3368.
 12. Ting-Kang Xia, D. Stroud. Theory of the Hall Coefficient of Polycrystals: Application to a Simple Model for $La_{2-x}M_xCuO_4$ ($M=Sr,Ba$)// Phys. Rev. B. –№1,V. 37. – 1988. – P. 119.
 13. Дульнев Г.Н. Теплопроводность смесей и композиционных материалов. Справочная книга / Г.Н. Дульнев, Ю.П. Заричняк // Ленинград. «Энергия», –1974. –С. 264.
 14. Транспортные свойства в области температур 190-300 К наноструктурированного *p*- $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$, полученного методом искрового плазменного спекания / В.Т. Бублик, З.М. Дашевский, И.А. Драбкин [и др.] // Термоэлектрики и их применение, С–Петербург. – 2010, –С.47.
 15. Термоэлектрическая эффективность в твердых растворах *p*-типа на основе халькогенидов висмута и сурьмы при температурах выше комнатной / Л.Н. Лукьянова, В.А. Кутасов, П.П. Константинов [и др.] // ФТТ, –Т.52, Вып. 8, –2010. –С.1492.
 16. M. Stordeur, M. Srölzer, H. Sobottam, V. Rieder. Investigation of the Valence Band Structure of Thermoelectric ($Bi_{1-x}Sb_xTe_3$ Single Crystals)// Phys. Stat. Sol.(b). –№1, V.150. –1988. –P.150.
 17. Житинская М.К. Анизотропия термоЭДС в монокристаллах теллурида висмута / М.К. Житинская, В.И. Кайданов, В.П. Кондратьев // ФТП, –Т.10, Вып. 11. –1976. –С. 2185.
 18. Смирнов И.А. Электронная теплопроводность в металлах и полупроводниках / И.А. Смирнов, В.И. Тамарченко // Л Наука. Ленинградское отд. –1977. С. 151

Надійшла до редакції 22.04.2013.