

Драбкин И.А.¹, Освенский В.Б.¹, Пархоменко Ю.Н.¹, Сорокин А.И.¹,
Пивоваров Г.И.², Булат Л.П.³

¹Государственный научно-исследовательский и проектный институт
редкометаллической промышленности (ОАО «ГИРЕДМЕТ»), пер. Б. Толмачевский, 5/1,
Москва, 119017, Россия;

²Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов
(ФГБНУ «ТИСНУМ»), ул. Центральная, 7 а, Москва, Троицк, 142190, Россия;

³Национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и
оптики «НИУ ИТМО», просп. Кронверкский, 49, Санкт-Петербург, 197101, Россия

АНИЗОТРОПИЯ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО МАТЕРИАЛА P-ТИПА НА ОСНОВЕ $(Bi, Sb)_2Te_3$

Исследована анизотропия термоэлектрических свойств наноструктурированного материала $Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$, полученного методом спекания в искровом плазменном разряде – SPS, в диапазоне температур от 245 до 420 К. Установлено, что величина анизотропии увеличивается с повышением давления и снижением температуры спекания. Коэффициент анизотропии электропроводности превышает коэффициент анизотропии теплопроводности. Из экспериментальных значений электро- и теплопроводности в различных направлениях рассчитаны коэффициенты текстуры в спрессованном материале. Полученные расчетные температурные зависимости термоЭДС удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными. Для монокристаллического зерна в примесной области проводимости приведены результаты расчета температурной зависимости решеточной теплопроводности в перпендикулярном и параллельном направлениях относительно тригональной оси. Начиная с некоторой температуры, зависящей от условий получения образцов, величина термоэлектрической эффективности ZT в направлении, параллельном оси прессования, становится больше, чем в перпендикулярном направлении, что связано с появлением неосновных носителей и различием величин отношения подвижностей дырок и электронов в монокристаллическом материале для направлений, параллельных и перпендикулярных тригональной оси. Проведено сравнение погрешностей определения термоэлектрических параметров материала для методов Хармана и отдельного измерения электропроводности, термоЭДС и теплопроводности на разных образцах. В последнем случае измерение электро- и теплопроводности без учета анизотропии может привести к получению завышенных значений ZT.

Ключевые слова: наноструктурированный материал, коэффициент анизотропии, электропроводность, теплопроводность.

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 material, anisotropy coefficient, electric conductivity, thermal conductivity.

Введение

Соединение Bi_2Te_3 и твердые растворы на его основе обладают слоистой кристаллической структурой, в которой моноатомные слои чередуются в последовательности $Te^{(1)} - Bi - Te^{(2)} - Bi - Te^{(1)}$ в направлении оси *c*. Эти квинтетные слои связаны между собой слабыми ван-дер-ваальсовыми силами. Такая анизотропная структура определяет возможность анизотропии термоэлектрических свойств вдоль и поперек слоев. В объемном поликристаллическом образце анизотропия свойств выражена тем сильнее, чем выше степень текстуры, т. е. преимущественная кристаллографическая ориентация зерен.

Хорошо известно, что монокристаллы и поликристаллы, полученные методами направленной кристаллизации расплава (например, зонной плавкой) или экструзией, обладают 100-процентной или близкой к этому текстурой и как следствие ярко выраженной анизотропией термоэлектрических свойств. В поликристаллическом материале, полученном горячим прессованием порошков, вероятность возникновения текстуры и анизотропии термоэлектрических свойств возрастает с увеличением размера зерен. Начиная с работы [1], в которой впервые был получен объемный наноструктурированный материал с высокими термоэлектрическими свойствами ($ZT = 1.4$), существовало мнение, что образцы с беспорядочно ориентированными наноразмерными зёрнами являются изотропными. Поэтому в большинстве последующих работ, в которых сообщалось о получении материала *p*-типа с высокими значениями ZT , возможность анизотропии термоэлектрических свойств не учитывалась.

Однако при более тщательном и целенаправленном исследовании, основанном на измерении термоэлектрических свойств в перпендикулярном и параллельном относительно оси прессования направлениях, обнаружена анизотропия электро и теплопроводности спрессованного материала на основе Bi_2Te_3 , в том числе полученного из нанопорошков. Анизотропия, связанная с наличием текстуры, более сильно выражена в материале *n*-типа [2].

Величина анизотропии, характеризуемая коэффициентом анизотропии, зависит от совокупности факторов: состава твердого раствора [3], морфологии частиц исходного порошка [4], а также условий прессования – давления и температуры. Этим объясняется количественное различие коэффициентов анизотропии, наблюдаемое в образцах, полученных в различных условиях.

В настоящей работе проведено исследование анизотропии термоэлектрических свойств

наноструктурированного материала $Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$ *p*-типа проводимости, полученного методом искрового плазменного спекания (SPS), в зависимости от температуры и давления прессования. В отличие от большинства работ определение электропроводности, термоЭДС, теплопроводности и термоэлектрической эффективности проводилось двумя способами: методом Хармана на одном образце и отдельным измерением электропроводности, термоЭДС, теплопроводности на разных образцах.

Методика эксперимента

Наноструктурированные образцы получали из нанопорошков синтезированного материала заданного состава. В качестве исходного сырья использовали *Bi* (99.999), *Sb* (99.999), *Te* (99.999). Синтез проводили прямым сплавлением компонентов в запаянных кварцевых ампулах. Полученные слитки подвергали механоактивационной обработке в защитной атмосфере в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице РМ 400 (Retsch, Германия). Компактные наноструктурированные образцы материала состава $Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$ получали методом искрового плазменного спекания (spark plasma sintering – SPS) в установке SPS-511S (SPS Syntex, Япония). Этот метод имеет ряд преимуществ по сравнению с традиционным методом горячего прессования [5]. Предварительно из нанопорошка получали холоднопрессованную таблетку, которую переносили в установку SPS. Все операции с нанопорошком проводили в перчаточном боксе в защитной атмосфере с контролем содержания влаги и O_2 . Концентрация O_2 поддерживалась на уровне ниже 10 ppm для предотвращения окисления порошка.

Спеченные в графитовой пресс-форме образцы имели толщину от 3 до 10 мм и диаметр 20 мм. Спекание проводили при температурах 450 и 500 °С под давлением 30 и 50 МПа в течении 5 мин. Из полученных таблеток на станке электроэрозионной резки АРТА-151 (Дельта-Тест, Россия) вырезали образцы различного размера в зависимости от метода измерения свойств.

Определение термоэлектрических свойств объемного наноструктурированного материала проводили двумя способами.

В температурном интервале 245 – 355 К измерения проводили шестипроводным методом Хармана [6] на образцах размером $2.5 \times 2.5 \times 4$ мм³. Характерной особенностью этого метода является то, что термоэлектрическую эффективность (Z), термоЭДС (α) и электропроводность (σ) определяют прямым измерением на одном образце, а теплопроводность κ рассчитывают из формулы $Z = \alpha^2 \sigma / \kappa$. При этом электро- и теплопроводность измеряют в одном направлении, перпендикулярном или параллельном относительно оси сжатия.

Учет тепловых потерь за счет тепловых потоков через подводящие к образцу провода и теплового излучения с образца и проводов позволяет существенно уменьшить погрешности при измерении Z . Рассчитанные значения соответствующих поправок приведены в работе [7]. Точность определения Z методом Хармана намного выше по сравнению с методом отдельного измерения α , σ и κ , т.к. является частным от деления двух электрических напряжений, полученных в процессе эксперимента. Преимуществом метода Хармана является независимость результатов от формы образца и возможность проводить измерения на образцах малого размера. Недостатком метода Хармана является наличие паянных электрических контактов к образцу, что автоматически добавляет контактные сопротивления к сопротивлению образца.

Измерения проводили на автоматизированном стенде (Гиредмет, Россия) и установке DX-8080 (РМТ, Россия). По нашим оценкам в методе Хармана погрешность измерения составляет: термоЭДС ± 1.5 %, электропроводности ± 2 %, термоэлектрической эффективности

$\pm 3 \%$, теплопроводности, определяемой расчетным путем, $\pm 5 \%$.

Измерения температурных зависимостей термоэлектрических свойств в интервале температур 300 – 420 К проводили также методом отдельного измерения электропроводности, термоЭДС и теплопроводности на разных образцах с последующим расчетом термоэлектрической эффективности. Этим методом, в котором используется стандартное оборудование, получены практически все результаты в зарубежных работах последних лет по термоэлектричеству. Электропроводность и термоЭДС измеряли на установке ZEM 3 (Ulvac, Япония) на образцах размером $2.5 \times 2.5 \times 10 \text{ мм}^3$. Теплопроводность рассчитывали по формуле $\kappa = D_t \times C_p \times d$, где D_t – температуропроводность, C_p – удельная теплоемкость, d – плотность. Каждый из этих параметров измеряется на разных образцах, что увеличивает погрешность определения κ и, следовательно, Z . Температуропроводность измеряли методом лазерной вспышки на установке LFA 457 (Netzsch, Германия). Удельную теплоемкость измеряли калориметрическим методом на образцах размером $0.7 \times 2 \times 4 \text{ мм}^3$ на установке DSC-404C (Netzsch, Германия). Плотность образцов измеряли методом Архимеда.

По нашим оценкам в методе отдельного измерения α , σ и κ погрешность составляет: термоЭДС $\pm 7 \%$, электропроводность $\pm 4 \%$, теплопроводность $\pm 12 \%$ (с учетом погрешностей измерения D_t , C_p и d), термоэлектрическая эффективность – минимум $\pm 20 \%$.

Отметим, что в указанном способе относительно большая погрешность измерения σ и α в первую очередь связана с небольшой точностью фиксации расстояния между термодарами, которые одновременно являются зондами. При измерении температуропроводности нестационарным методом лазерной вспышки не совсем ясно, с какой температурой сопоставлять измеренную величину, т.к. тепловая волна, особенно в начальный момент после теплового импульса, распространяется в условиях сильного перегрева относительно исходной температуры образца. Кроме того, при измерении на образцах, спрессованных из порошков с большой анизотропией тепловых свойств, тепловая волна распространяется не по кратчайшему расстоянию, а в соответствии с локальным тепловым сопротивлением. Это может сказаться на времени прохождения тепловой волны и на измеренном значении температуропроводности.

Таким образом, указанные выше точности определения допустимы для изучения температурных зависимостей α , σ и κ , но дают весьма приблизительную оценку величины термоэлектрической эффективности.

С целью определения величины анизотропии термоэлектрических свойств при различных температурах измерения обоими способами проводились как в перпендикулярном, так и параллельном направлениях относительно оси прессования образца.

Экспериментальные результаты и обсуждение

Спрессованный поликристаллический материал, образованный анизотропными кристаллами, локально неоднороден, т.к. составляющие его монокристаллические зерна имеют различную ориентацию. Результатом любых электрических измерений на таком материале являются некие эффективные значения измеренных величин. Коэффициент анизотропии эффективной электропроводности $K_{ep\sigma}$ в спрессованном материале будем характеризовать отношением

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

где $\sigma_{ep\parallel}$ – электропроводность, измеренная вдоль оси прессования, а $\sigma_{ep\perp}$ – электропроводность в

поперечном направлении. Аналогичным образом можно определить и анизотропию эффективной теплопроводности K_{epk} как отношение теплопроводностей вдоль и поперек оси прессования.

Экспериментальные значения коэффициентов анизотропии электропроводности и теплопроводности при комнатной температуре для образцов, полученных в различных условиях SPS-спекания, приведены в таблице 1.

Появление анизотропии электропроводности и теплопроводности в спрессованных поликристаллических образцах естественно связать с возникающей при прессовании текстурой [3, 8]. Степень текстуры возрастает с увеличением давления. Однако при повышении температуры в результате рекристаллизации текстура ослабевает, что приводит к уменьшению коэффициентов анизотропии. Поэтому даже в относительно небольшом интервале изменения давления и температуры SPS наблюдается тенденция к возрастанию K_{σ} и K_{κ} с увеличением давления и понижением температуры. В согласии с этим, как следует из результатов, приведенных в [3], в образцах *p*-типа, полученных SPS спеканием при 380 °С и давлении 50 МПа, при комнатной температуре $K_{\sigma} = 1.36$, $K_{\kappa} = 1.25$. При этом анизотропия электропроводности выражена сильнее, чем анизотропия теплопроводности. Этот эффект особенно сильно проявляется в полученном методом SPS материале на основе Bi_2Te_3 *n*-типа, где коэффициент анизотропии электросопротивления при комнатной температуре составляет от 1.4 [4] до 1.7 [2].

Таблица 1

Коэффициенты анизотропии электропроводности и теплопроводности, измеренные методом Хармана в образцах $Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$ при комнатной температуре

Режимы SPS			$K_{ep\sigma}$	t	$K_{ep\kappa}$	$n \times 10^{-19}$, см ⁻³
Время, мин	Давление, 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

В монокристаллическом материале имеет место анизотропия электропроводности вдоль тригональной оси $\sigma_{p\parallel}$ и в перпендикулярном направлении $\sigma_{p\perp}$. Обозначим коэффициент анизотропии электропроводности в монокристалле $K_{p\sigma}$

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

Для монокристаллов состава $Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$ $K_{p\sigma} = 2.5$ [9]. Если в спрессованном поликристаллическом материале распределение ориентации зерен полностью хаотично, то он имеет однородные свойства во всех направлениях. Для таких материалов есть приближенные формулы расчета эффективных значений электропроводности, теплопроводности, эффекта Холла [10-13]. Однако при наличии текстуры в спрессованном материале возникает анизотропия эффективных значений электропроводности. Для спрессованного материала

ограничимся линейным приближением и предположим:

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

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

где t – коэффициент текстуры в направлении, перпендикулярном оси прессования. Множитель 2 перед $\sigma_{p\perp}$ связан с тем, что перпендикулярных направлений два, а параллельных – одно.

При отсутствии текстуры $t = 0$ и $\sigma_{ep\perp} = \sigma_{ep\parallel} = (2\sigma_{p\perp} + \sigma_{p\parallel})/3$. При идеальной текстуре (монокристалл) $t = 1$ и $\sigma_{ep\perp} = \sigma_{p\perp}$, а $\sigma_{ep\parallel} = \sigma_{p\parallel}$. При отсутствии текстуры различие между (3) или (4) и выражением для электропроводности в модели эффективной среды [11] находится в пределах погрешности измерений и составляет 3–4 % в сторону завышения эффективных значений, т.е. вполне сравнимо с погрешностью измерений электропроводности. Поэтому можно считать выражения (3) и (4) пригодными для анализа свойств спрессованного поликристаллического материала при небольших значениях коэффициента текстуры.

Коэффициент анизотропии электропроводности в спрессованном материале связан со свойствами монокристалла соотношениями, получаемыми из (3) и (4):

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

и

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

Разделив (6) на (5) и пользуясь обозначениями (1) и (2), получаем

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

Рассчитанные из (7) значения коэффициента текстуры приведены в таблице 1. Увеличение давления от 30 МПа до 50 МПа приводит к росту коэффициента текстуры приблизительно на 0.03–0.04, а увеличение температуры спекания от 450 °С до 500 °С – к такому же уменьшению t .

В модели эффективной среды связь между концентрацией носителей заряда и измеряемым коэффициентом Холла R_{eH} дается выражением [12]

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

где n – концентрация носителей заряда, e – заряд электрона, c – скорость света, A – Холл-фактор, B_{eH} – эффективный фактор анизотропии. В отсутствие текстуры величину B_{eH} с учетом значений эффективных масс можно приближенно считать равной 0.8 [14]. В монокристалле различие в факторе анизотропии для направлений, параллельного и перпендикулярного относительно оси третьего порядка, составляет 10–15 %. Поэтому следует ожидать, что при небольших коэффициентах текстуры различие эффективных факторов анизотропии для различных направлений будет не велико и сравнимо с погрешностью измерений. Поэтому концентрацию носителей заряда определяли из эффекта Холла, измеренного при температуре 77 К, с учетом B_{eH} . При этом Холл-фактор A считали равным единице, т.к. при этой температуре и

концентрации носителей заряда условие вырождения соблюдается. Значения концентрации дырок в исследованных образцах приведены в таблице 1.

Особый интерес представляет исследование зависимости анизотропии термоэлектрических свойств от температуры. На рис. 1 в качестве примера представлены измеренные методом Хармана температурные зависимости электропроводности σ , термоЭДС α , теплопроводности κ и термоэлектрической эффективности ZT для образца, полученного SPS-спеканием при давлении 50 МПа и температуре 450 °С, а также соответствующие температурные зависимости коэффициентов анизотропии.

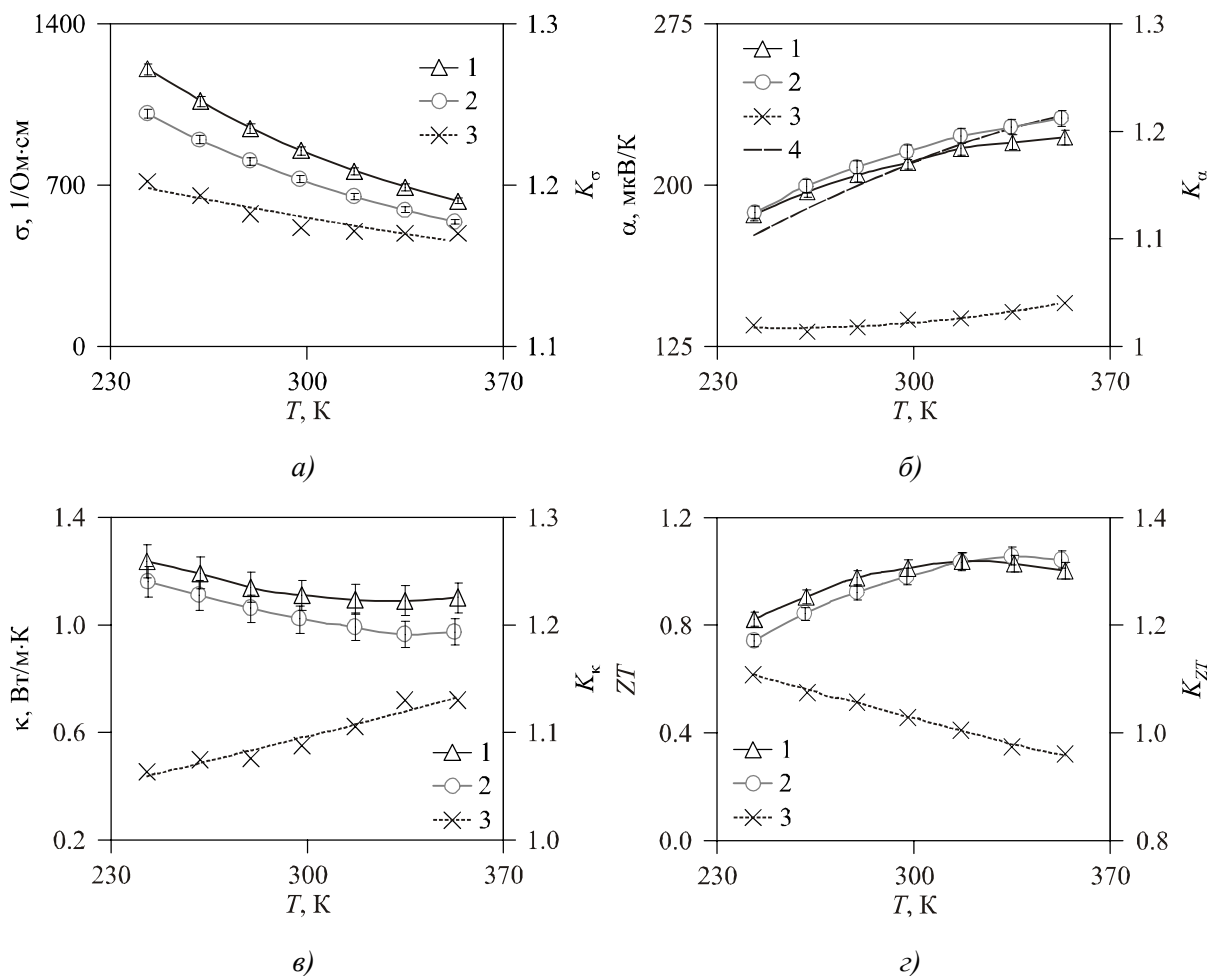


Рис. 1. Температурная зависимость электропроводности (а), термоЭДС (б), теплопроводности (в), безразмерной термоэлектрической эффективности (г) образцов $Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$, полученных SPS-спеканием при давлении 50 МПа, температуре 450 °С.

Измерение методом Хармана: 1 – перпендикулярно оси сжатия, 2 – параллельно оси сжатия, 3 – коэффициент анизотропии, 4 – результат расчета термоЭДС.

Данные по электропроводности, эффекту Холла и термоЭДС позволяют рассчитать при знании зонных параметров температурные зависимости термоэлектрических свойств в рамках параболических зон и изотропного рассеяния носителей заряда. Трудность расчета заключается в том, что данные по зонным параметрам различных авторов сильно различаются. Так эффективная масса плотности состояний дырок m_p для состава $Bi_{0.45}Sb_{1.55}Te_3$ составляет $0.43 m_e$ по данным [15], а по данным [16] $0.968 m_e$. В своих расчетах мы считали параметр рассеяния $r = -0.5$, что соответствует рассеянию на акустических фононах носителей заряда.

Эффективную массу плотности состояний подбирали из условия наилучшего совпадения расчетной и экспериментальной температурных зависимостей термоЭДС. Соотношение между массами дырок и электронов, соотношение подвижностей дырок и электронов, ширину запрещенной зоны и коэффициенты температурной зависимости эффективных масс плотности состояний и ширины запрещенной зоны брали из работы [17]. Параметр рассеяния электронов r считали равным параметру рассеяния дырок. С учетом сказанного масса плотности состояний дырок составляла $0.58(T/100)^{0.5}m_e$, масса плотности состояний электронов $0.5(T/100)^{0.35}m_e$.

Уровень Ферми находили из решения уравнения нейтральности

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

где n_p – концентрация дырок, n_n – концентрация электронов. ТермоЭДС для монокристаллических зерен находили из

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

где k – постоянная Больцмана, e – заряд электрона, r – параметр рассеяния, F_n – интегралы Ферми, $F_n(\mu^*) = \int_0^\infty \frac{x^n}{1 + \exp(x - \mu^*)} dx$, $\mu_{n,p}^*$ – приведенный уровень Ферми для электронов и дырок.

Индексы n и p указывают на электронную или дырочную составляющую. В принятых предположениях дырочная и электронная составляющие термоЭДС изотропны, однако суммарная термоЭДС в области смешанной проводимости может быть анизотропной. Связь между эффективными значениями термоЭДС в спрессованном поликристаллическом образце и в монокристаллических зернах в рамках модели (2) и (3) дается соотношениями

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

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

где $\alpha_{p\perp}$, $\alpha_{p\parallel}$ – значения термоЭДС в отдельных зернах.

Полученные расчетные температурные зависимости термоЭДС представлены на рис. 1 и свидетельствуют об их удовлетворительном согласии с экспериментальными данными. В исследованном интервале температур расхождение между расчетными величинами $\alpha_{ep\perp}$ и $\alpha_{ep\parallel}$ появляется лишь при температурах выше 350°C и не превышает $1-2$ мкВ/К. Экспериментальные данные (рис. 1) также свидетельствуют о наличии небольшой анизотропии термоЭДС (около 2 %) в спрессованных образцах. Ее появление можно связать с влиянием анизотропии рассеяния носителей заряда на границах зерен. Анизотропия электропроводности в монокристалле также связана с анизотропией длин свободного пробега носителей заряда $K_{p\sigma}$. При движении носителей заряда в отдельном зерне поликристаллического материала для направления, перпендикулярного тригональной оси, длина свободного пробега больше, чем для параллельного направления. Поэтому процессы рассеяния на границах зерен будут сказываться сильнее для направления, перпендикулярного тригональной оси, что при наличии текстуры приведет к анизотропии эффективных термоЭДС для спрессованного материала. Однако этот эффект сам по себе очень мал и не может приводить к существенному изменению величины

электропроводности, поэтому определение t , не учитывающее рассеяние на границах зерен, можно считать достаточно корректным.

Соотношения типа (2) и (3), с заменой σ на κ справедливы и для теплопроводности. Из них с учетом коэффициента текстуры, определенного из результатов измерений электропроводности, можно вычислить теплопроводность, параллельную и перпендикулярную оси третьего порядка в отдельном монокристаллическом зерне. Знание параметров зонной структуры позволяет рассчитать электронную составляющую теплопроводности κ_{el} по формулам [17]

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

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

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

где T – температура, E_g – ширина запрещенной зоны, под σ_n и σ_p понимаются соответствующие величины электропроводности в направлении, перпендикулярном и параллельном тригональной оси [18]. Первые два члена в фигурных скобках в (13) характеризуют вклад электронов и дырок в теплопроводность, последний член представляет собой биполярную теплопроводность.

Сделать полный расчет теплопроводности, как это было сделано для термоЭДС, не представляется возможным из-за того, что нет данных по решеточной теплопроводности для монокристаллов данного состава. Поэтому можно только провести расчет решеточной теплопроводности в монокристаллическом зерне для примесной области проводимости, где можно пренебречь вкладом электронов в теплопроводность. Результаты расчета для отдельного зерна показывают, что решеточная теплопроводность, параллельная тригональной оси, имеет обычную температурную зависимость $\kappa_{\parallel} \sim 1/T$, что иллюстрирует рисунок 2.

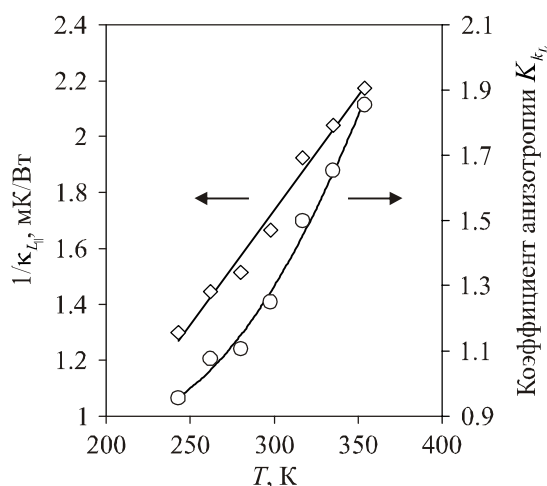


Рис. 2. Температурная зависимость решеточной теплопроводности в отдельном зерне для направления, параллельного тригональной оси, и коэффициента анизотропии решеточной проводимости.

В то же время решеточная теплопроводность, перпендикулярная тригональной оси, растет с повышением температуры, в результате чего возрастает с температурой и коэффициент анизотропии $K_{k_L} = \kappa_{L_{\perp}} / \kappa_{L_{\parallel}}$ (рис. 2). Такое различие в механизмах теплопроводности вдоль и поперек тригональной оси трудно объяснимо в рамках рассеяния внутри зерна. Скорее всего это связано не с внутризеренными свойствами, а с рассеянием фононов на границах зерна. Длина свободного пробега фононов внутри зерна больше для направления, перпендикулярного тригональной оси. Поэтому для этого направления рассеяние на границах зерна будет сказываться сильнее. При понижении температуры длина свободного пробега фононов растет и рассеяние на границах зерен будет сказываться сильнее, что должно приводить к выравниванию длин свободного пробега (и, как следствие, теплопроводности) вдоль направлений, параллельных и перпендикулярных оси третьего порядка.

При этом приближение коэффициента анизотропии теплопроводности к коэффициенту анизотропии электропроводности (рис. 1) должно способствовать увеличению Z с повышением температуры, т.к. это будет уменьшать в поликристаллическом образце вихревые токи, возникающие вследствие разных путей для теплового потока и электрического тока.

Из (9) видно, что определяющую роль в биполярной теплопроводности в полупроводнике p-типа на начальной стадии, когда $\sigma_p \gg \sigma_n$, играет электронная электропроводность. В монокристаллическом материале отношение подвижностей электронов и дырок зависит от кристаллографической ориентации. Для направления, перпендикулярного оси третьего порядка, биполярная теплопроводность больше, чем соответствующая величина для параллельного направления. В спрессованном материале при наличии текстуры это приводит к тому, что в направлении, перпендикулярном оси прессования, теплопроводность с повышением температуры растет быстрее, в результате чего быстрее, чем для параллельного направления, падает термоэлектрическая эффективность. Это объясняет пересечение кривых термоэлектрической эффективности для параллельного и перпендикулярного направлений при температурах около 320 К (рис. 1). Расчет биполярной составляющей теплопроводности показывает, что при температуре 415 К в перпендикулярном направлении $\kappa_{bip_{\perp}} = 0.208$ Вт/мК, а $\kappa_{bip_{\parallel}} = 0.059$ Вт/мК.

Отмеченные выше закономерности влияния режимов SPS на анизотропию термоэлектрических свойств наблюдаются также при отдельном измерении σ , α , κ . На рис. 3 представлены измеренные этим методом температурные зависимости термоэлектрических свойств и соответствующих коэффициентов анизотропии для образцов, полученных методом SPS при давлении 30 МПа и 500 °С.

Для режима SPS-спекания 30 МПа и 500 °С при комнатной температуре (~ 297 К) $K_{ep\sigma}$ и $K_{ep\kappa}$ ниже, чем в образцах, полученных при 50 МПа и 450 °С (рис. 1). Наблюдаемое отличие в температурах, соответствующих максимальной ZT и пересечению кривых ZT_{\perp} и ZT_{\parallel} , на рис. 1 и 3, также по видимому связано с различием условий спекания образцов. В то же время следует отметить, что, как видно из рисунка 3, при измерении D_i методом лазерной вспышки различия в величинах $\kappa_{e\perp}$ и $\kappa_{e\parallel}$ и соответственно рассчитанных ZT_{\perp} и ZT_{\parallel} находятся в пределах погрешности методики эксперимента.

В связи с этим обратим внимание еще на одну важную особенность методики измерения коэффициента температуропроводности с использованием установки LFA. Как указывалось выше, в этом случае измеренные образцы в форме тонких пластин должны иметь размеры 10×10 мм² или диаметром 12 мм, а измерение проводится в направлении, перпендикулярном

поверхности образцов. В большинстве случаев, в том числе в работах, в которых сообщается об очень высоких значениях $ZT > 1.3$, используются полученные методом горячего прессования или SPS-спекания образцы в форме таблеток толщиной 2 – 3 мм. Из таких таблеток можно вырезать образцы для измерения D_i нужного размера только перпендикулярно направлению сжатия, а измерения проводить в направлении оси сжатия. Таким образом возникает ситуация, когда измерения $\kappa_{e\parallel}$ и $\sigma_{e\perp}$, $\alpha_{e\perp}$ проводятся в различных направлениях, что приводит к существенному завышению величины термоэлектрической эффективности.

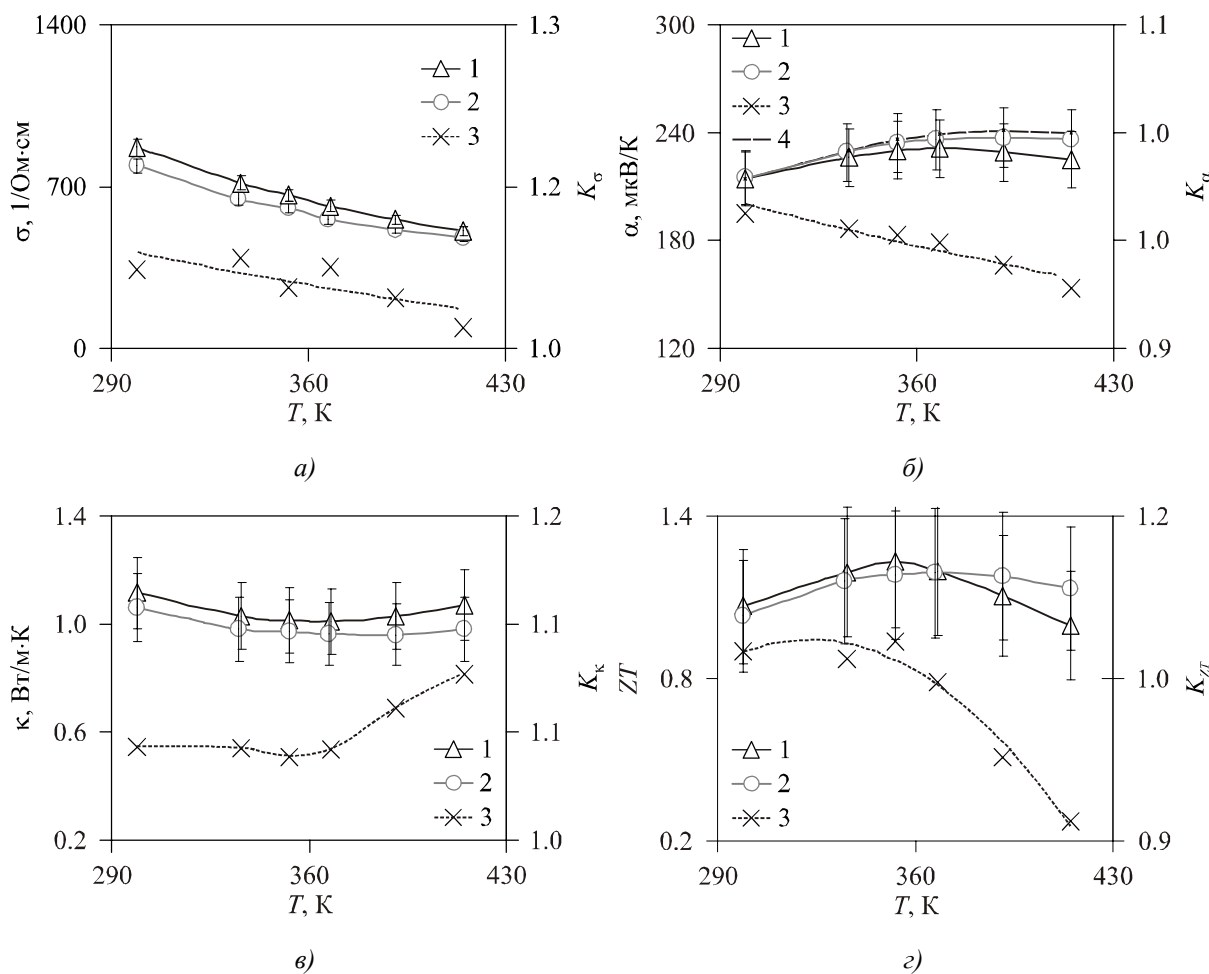


Рис. 3. Температурная зависимость электропроводности (а), термоЭДС (б), теплопроводности (в), безразмерной термоэлектрической эффективности (г) образцов $Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$, полученных SPS-спеканием при давлении 30 МПа, температуре 500 °С.

Метод раздельного измерения: 1 – перпендикулярно оси сжатия,
 2 – параллельно оси сжатия, 3 – коэффициент анизотропии,
 4 – результаты расчета термоЭДС.

Например в работе [3], в которой для текстурированной таблетки толщиной 13 мм, полученной методом SPS в режиме 50 МПа, 380 °С, при измерении σ_{\perp} и κ_{\parallel} в различных направлениях $ZT \sim 1.7$, а для $\sigma_{e\perp}$ и $\kappa_{e\perp}$ в одном направлении $ZT \sim 1.1$.

Таким образом, значения $ZT > 1.3$, полученные на тонких образцах без учета анизотропии, вызывают сомнения.

Выводы

Исследована анизотропия термоэлектрических свойств наноструктурированного материала $Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$ *p*-типа, полученного методом искрового плазменного спекания (SPS), в зависимости от давления и температуры прессования. В отличие от большинства работ определение термоэлектрических свойств проводили как по методу Хармана, так и отдельным измерением электропроводности (σ), термоЭДС (α) и теплопроводности (κ) на разных образцах. В направлении, перпендикулярном оси прессования, σ_{\perp} и κ_{\perp} выше, чем в параллельном σ_{\parallel} и κ_{\parallel} . Установлено, что анизотропия электропроводности превышает анизотропию теплопроводности. Величина коэффициентов анизотропии K_{σ} и K_{κ} возрастает с увеличением давления и понижением температуры SPS. Из экспериментальных значений электро- и теплопроводности в различных направлениях рассчитаны коэффициенты текстуры в спрессованном материале. Полученные расчетные температурные зависимости термоЭДС удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными. Для монокристаллического зерна в примесной области проводимости приведены результаты расчета температурной зависимости решеточной теплопроводности в перпендикулярном и параллельном направлениях относительно тригональной оси. Начиная с некоторой температуры, зависящей от условий получения образцов, величина термоэлектрической эффективности ZT в направлении, параллельном оси прессования, становится больше, чем в перпендикулярном направлении, что связано с появлением неосновных носителей и различием величин отношения подвижностей дырок и электронов в монокристаллическом материале для направлений, параллельных и перпендикулярных тригональной оси. Проведено сравнение погрешностей определения термоэлектрических параметров материала для методов Хармана и отдельного измерения электропроводности, термоЭДС и теплопроводности на разных образцах. В последнем случае высокие значения $ZT > 1.3$, полученные на тонких образцах без учета анизотропии, могут быть завышенными вследствие специфики измерения температуропроводности методом лазерной вспышки.

Литература

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, and Z.F. Ren, High-Thermoelectric Performance of Nanostructured Bismuth Antimony Telluride Bulk Alloys, *Science* 320 (5876), 634 (2008).
2. Experimental Studies on Anisotropic Thermoelectric Properties and Structures of *n*-type $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$, *Nano Letters* 10, 3373 (2010).
3. J. Shen, L.P. Hu, T.J. Zhu, X.B. Zhao, The Texture Related Anisotropy of Thermoelectric Properties in Bismuth Telluride Based Polycrystalline Alloys, *Appl. Phys. Lett.* 99 (124102), 356 (2011).
4. D.H. Kim, C. Kim, S.H. Heo, H. Kim, Influence of Powder Morphology on Thermoelectric Anisotropy of Spark-Plasma-Sintered *Bi-Te*-based Thermoelectric Materials, *ScienceDirect*. 59 (5), 405 (2011).
5. Бублик В.Т. 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. – 2010. – №2. – С. 61 – 65.
6. Абрютин В.Н. Измерение термоэлектрических образцов методом Хармана / В.Н. Абрютин, И.А. Драбкин, И.И. Марончук, В.Б. Освенский // IX Межгосударственный семинар. Термоэлектрики и их применения. Санкт-Петербург. ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН. – 2004. – С. 303.

7. V. Abrutin, I. Drabkin, and V. Osvenski, Corrections Used when Measuring Thermoelectric Properties by Harman method, *Proc. 2nd Conference on Thermoelectrics* (Krakov, 2004), P.4.
8. W. Xie, J. He, S. Zhu, T. Holgate, S. Wang, X. Tang, Q. Zhang, and T. 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.* 26 (15), 2143 (2011).
9. O. Madelung, U. Rössler, M. Schulz (ed.), Collaboration: Authors and editors. The Landolt-Börnstein Database, *Springer Materials* (<http://www.springermaterials.com>) 41C (3), 17E-17F (1998).
10. Оделевский В.И. Расчет обобщенной проводимости гетерогенных смесей / В.И. Оделевский // ЖТФ. – 1951. – №21. – С. 1379.
11. D. Stroud, Generalized Effective Medium Theory for the Conductivity of an Inhomogeneous Medium, *Phys. Rev. B* 112 (8), 3368 (1975).
12. Xia Ting-Kang, 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* 37 (1), 119 (1988).
13. Дульнев Г.Н. Теплопроводность смесей и композиционных материалов. Справочная книга / Г.Н. Дульнев, Ю.П. Заричняк // Ленинград: Энергия, 1974. – 264 с.
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.] // С-Петербург: Термоэлектрики и их применение, 2010, – 47 с.
15. Лукьянова Л.Н. 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, В.В. Попов // ФТТ. – 2010. – Т. 52, Вып. 8. – С. 1492.
16. M. Stordeur, M. Srölzer, H. Sobottam, and V. Rieder, Investigation of the Valence Band Structure of Thermoelectric $(Bi_{1-x}Sb_x)Te_3$ Single Crystals), *Phys. Stat. Sol. (b)* 150 (1), 150 (1988).
17. Житинская М.К. Анизотропия термоЭДС в монокристаллах теллурида висмута / М.К. Житинская, В.И. Кайданов, В.П. Кондратьев // ФТП. – 1976. – Т. 10, Вып. 11. – С. 2185.
18. Смирнов И.А. Электронная теплопроводность в металлах и полупроводниках / И.А. Смирнов, В.И. Тамарченко. – Л.: Наука, 1977. – 151 с.

Поступила в редакцию 22.04.2013.