

УДК 621.315.592

Микроструктура и термоэлектрические свойства среднеэнтропийных соединений $\text{BiSbTe}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$ и PbSnTeSe , полученных реакционным искровым плазменным спеканием

© Е.Н. Япрынцева¹, О.Н. Иванов^{2,¶}, А.Е. Васильев², М.Н. Япрынцев¹

¹ Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, 308012 Белгород, Россия

² Белгородский государственный национальный исследовательский университет, 308015 Белгород, Россия

¶ E-mail: olniv@mail.ru

Поступила в Редакцию 19 сентября 2021 г.

В окончательной редакции 24 сентября 2021 г.

Принята к публикации 24 сентября 2021 г.

Реакционное искровое плазменное спекание было использовано для получения однофазных образцов среднеэнтропийных соединений $\text{BiSbTe}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$ (низкотемпературный термоэлектрик электронного типа проводимости) и PbSnTeSe (среднетемпературный термоэлектрик дырочного типа проводимости) из смеси порошков соответствующих элементарных металлов. Полученные образцы являются поликристаллическими с пластинчатыми зёрнами со средним размером ~ 3.3 мкм в $\text{BiSbTe}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$ и с зёрнами неправильной формы со средним размером ~ 18.9 мкм в PbSnTeSe . Максимальное значение термоэлектрической добротности образцов составляет ~ 0.43 (при 500 К для $\text{BiSbTe}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$) и ~ 0.35 (при 725 К для PbSnTeSe).

Ключевые слова: термоэлектрические материалы, среднеэнтропийные сплавы, реакционное искровое плазменное спекание, микроструктура.

DOI: 10.21883/FTP.2022.02.51950.15

1. Введение

Разработка высоко- и среднеэнтропийных сплавов является одним из эффективных подходов современного физического материаловедения, который применяется для улучшения свойств материалов [1–3]. Для таких сплавов характерны повышенные по сравнению с традиционными многокомпонентными сплавами значения энтропии смешения. Высокоэнтропийные сплавы содержат не менее 5 элементов, количество каждого из которых не должно быть меньше 5 ат% и не должно превышать 35 ат%. В свою очередь среднеэнтропийные сплавы состоят из 3 или 4 основных элементов. Благодаря эффективному рассеянию фононов на неоднородностях структуры, характерных для высоко- и среднеэнтропийных сплавов, эти сплавы обладают низкой теплопроводностью, что важно для повышения термоэлектрической добротности ZT материалов. Термоэлектрическая добротность выражается как $ZT = [S^2/(\rho \cdot k)]T$, где S — коэффициент Зеебека, ρ — удельное электрическое сопротивление, k — полная теплопроводность и T — абсолютная температура. Высокоэнтропийные и среднеэнтропийные сплавы являются новым классом перспективных термоэлектрических материалов с низкой теплопроводностью [4–6]. В настоящее время основной способ создания таких материалов основан на применении известного термоэлектрика, взятого в качестве родительского соединения, которое может быть преобразовано в соответствующий высокоэнтропийный или сред-

неэнтропийный сплав. Для разрабатываемых в настоящей работе среднеэнтропийных сплавов $\text{BiSbTe}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$ и PbSbTeSe такими родительскими соединениями являются теллурид висмута Bi_2Te_3 (низкотемпературный термоэлектрик электронного типа проводимости) и теллурид свинца PbTe (среднетемпературный термоэлектрик дырочного типа проводимости). Основной целью настоящей работы явилось получение с помощью реакционного искрового плазменного спекания (РИПС) поликристаллических образцов среднеэнтропийных соединений $\text{BiSbTe}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$ и PbSnTeSe и определение особенностей микроструктуры и термоэлектрических свойств образцов. Обычно при получении термоэлектрических материалов стадия синтеза исходного порошка необходимого химического состава и стадия спекания исходного порошка проводятся раздельно. В методе РИПС эти стадии совмещены, т.е. в одном процессе происходит как формирование необходимого соединения, так и получение из этого соединения объемного образца, необходимых формы и размеров [7–9]. Очевидным достоинством РИПС является сокращение числа стадий технологического процесса, что в принципе позволяет получать более чистые материалы. Для получения материалов с помощью РИПС смеси порошков элементарных металлов синтез необходимого соединения может происходить как самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), когда в смеси порошков инициируется экзотермический химический процесс типа горения, приводящий к образованию соединения.

Метод СВС самостоятельно (ни как стадия РИПС) используется для синтеза исходных порошков некоторых термоэлектрических материалов, предназначенных для дальнейшего спекания [10–12].

2. Методика эксперимента

Для получения образцов разрабатываемых в настоящей работе материалов исходные порошки Bi, Sb, Pb, Sn, Se и Te, взятые в стехиометрическом соотношении для $\text{BiSbTe}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$ и PbSnTeSe , тщательно перемешивали с помощью шаровой мельницы. Для реализации РИПС смесь порошков засыпали в графитовую пресс-форму, которую помещали в камеру установки SPS 25/10 и подвергали одноосному сжатию при давлении 20 МПа в вакууме. Через пресс-форму в импульсном режиме пропускали ток силой 1500 А в течение 2–3 с. Начало СВС-процесса (первой стадии РИПС) регистрируется по скачкообразному увеличению температуры смеси порошков в пресс-форме и одновременной усадкой синтезируемого материала. Затем синтезированный материал подвергали непосредственному искровому плазменному спеканию (вторая стадия РИПС) без увеличения давления в течение 15 мин при температуре 723 и 823 К для составов $\text{BiSbTe}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$ и PbSnTeSe соответственно.

3. Обсуждение результатов

Согласно результатам рентгенофазового анализа, выполненного с помощью рентгеновского дифрактометра Rigaku SmartLab, образцы, полученные методом РИПС, действительно являются однофазными соединениями $\text{BiSbTe}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$ и PbSnTeSe соответственно (рис. 1). Таким образом, выбранный способ РИПС получения материалов позволяет инициировать СВС-процесс синтеза необходимых химических соединений. Образцы $\text{BiSbTe}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$ имеют гексагональную кристаллическую структуру (пространственная группа симметрии $R\bar{3}m$) с параметрами решетки $a = b = 4.182 \text{ \AA}$ и $c = 29.752 \text{ \AA}$. Такая гексагональная структура характерна для сплавов на основе Bi_2Te_3 . Образцы PbSnTeSe имеют кубическую структуру ($Fm\bar{3}m$) с периодом 6.216 Å. Подобная кубическая структура характерна для сплавов на основе PbTe. Плотность образцов, определенная с помощью метода Архимеда, составляла ~ 6.87 ($\text{BiSbTe}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$) и $\sim 7.07 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ (PbSnTeSe). Согласно данным растровой электронной микроскопии (микроскоп Nova NanoSEM 450), полученные образцы являются поликристаллическими (рис. 2). В $\text{BiSbTe}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$ зерна имеют пластинчатую форму со средним размером ~ 3.3 мкм. Зерна в PbSnTeSe имеют неправильную форму со средним размером ~ 18.9 мкм.

Удельное электрическое сопротивление и коэффициент Зеебека измеряли с использованием установки ZEM-3. Для образцов обоих типов ρ увеличивается с ростом температуры (от ~ 23 при 300 К до ~ 30 мкОм·м

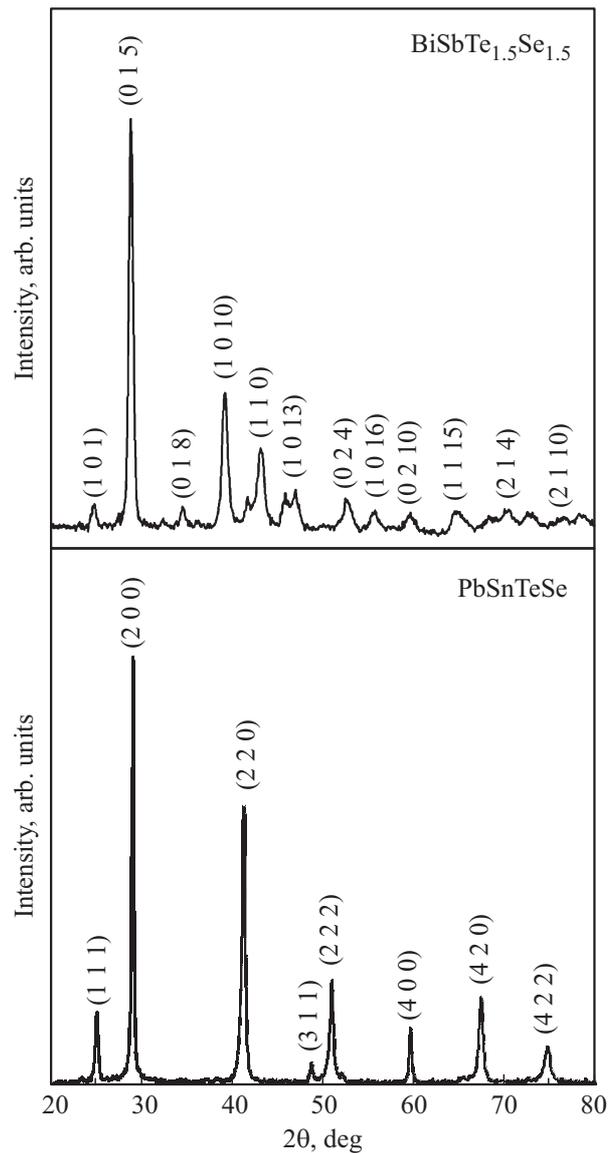


Рис. 1. Дифрактограммы объемных образцов $\text{BiSbTe}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$ и PbSnTeSe .

при 550 К для $\text{BiSbTe}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$, и от ~ 7 при 300 К до ~ 38 мкОм·м при 760 К для PbSnTeSe), демонстрируя поведение, характерное для металлов и вырожденных полупроводников. Такое поведение обусловлено рассеянием основных носителей тока на фонах. Коэффициент Зеебека для $\text{BiSbTe}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$ имеет отрицательный знак (основные носители тока — электроны), а для PbSnTeSe — положительный (дырки). Для образцов обоих типов S монотонно изменяется с ростом температуры (от ~ -108 при 300 К до ~ -130 мкВ·К⁻¹ при 550 К для $\text{BiSbTe}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$, и от ~ 20 при 300 К до ~ 130 мкВ·К⁻¹ при 760 К для PbSnTeSe). Для измерения полной теплопроводности образцов методом лазерной вспышки применяли установку TC-1200. Температурные зависимости k образцов обоих типов приведены на рис. 3. С целью сравнения на этом же рисунке

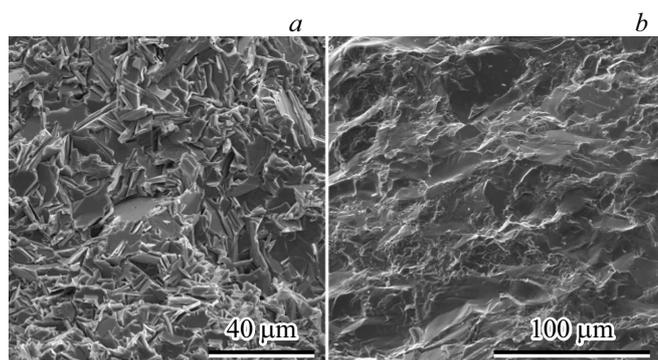


Рис. 2. Изображения поверхности объемных образцов $\text{BiSbTe}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$ (a) и PbSnTeSe (b).

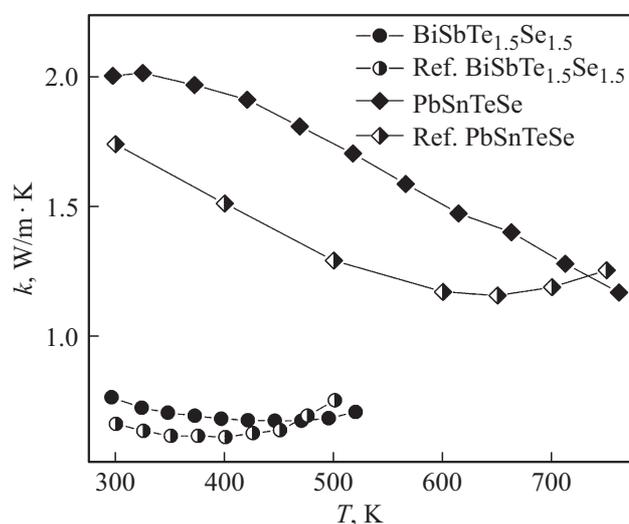


Рис. 3. Температурные зависимости полной теплопроводности объемных образцов $\text{BiSbTe}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$ и PbSnTeSe .

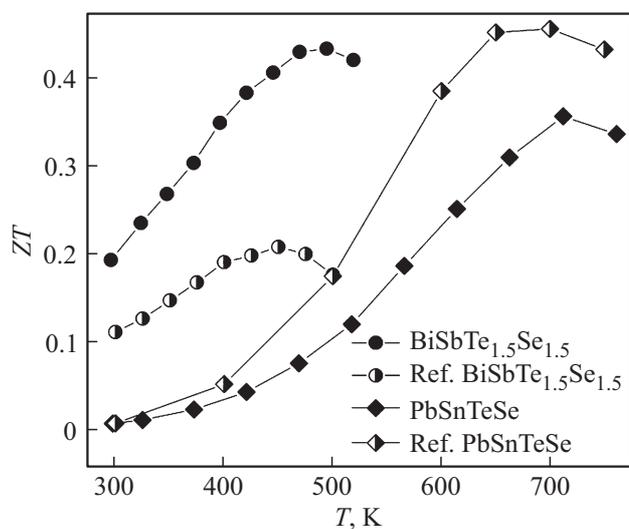


Рис. 4. Температурные зависимости термоэлектрической добротности объемных образцов $\text{BiSbTe}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$ и PbSnTeSe .

представлены те же зависимости для образцов таких же составов, но полученных по „классической“ схеме предварительного синтеза исходных порошков и их последующего спекания (данные для $\text{BiSbTe}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$ взяты из работы [5], а для PbSnTeSe — из работы [13]). Для образцов соединения $\text{BiSbTe}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$, полученных различными способами, зависимости $k(T)$ практически совпадают, тогда как теплопроводность образца PbSnTeSe , полученного с помощью РИПС, при низких температурах на $\sim 20\%$ выше, чем образца сравнения, но при высоких температурах (при которых и может быть использован этот среднетемпературный термоэлектрик), теплопроводности обоих образцов PbSnTeSe уже мало отличаются. Температурные зависимости термоэлектрической добротности образцов $\text{BiSbTe}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$ и PbSnTeSe , как полученных в настоящей работе, так и образцов сравнения, приведены на рис. 4. Во всем интервале температур значения ZT образца $\text{BiSbTe}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$, полученного с помощью РИПС, значительно выше термоэлектрической добротности образца сравнения. Для образцов PbSnTeSe уже РИПС-образец имеет меньшие значения добротности. Максимальное значение ZT образцов, полученных в настоящей работе, составляет ~ 0.43 (при 500 К для $\text{BiSbTe}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$) и ~ 0.35 (при 725 К для PbSnTeSe).

4. Заключение

Таким образом, использование метода РИПС позволяет получать однофазные образцы среднеэнтропийных термоэлектриков $\text{BiSbTe}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$ и PbSnTeSe с приемлемыми термоэлектрическими свойствами.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, проект № 0625-2020-0015.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] E.P. George, D. Raabe, R.O. Ritchie. *Nature Rev. Mater.*, **4**, 515 (2019).
- [2] Y.F. Ye, Q. Wang, J. Lu, C.T. Liu, Y. Yang. *Mater. Today*, **19**, 349 (2016).
- [3] Y. Zhou, D. Zhou, X. Jin, X. Du, B. Li. *Sci. Rep.*, **8**, 1236 (2018).
- [4] A. Raphael, P. Vivekanandhan, S. Kumaran. *Mater. Lett.*, **269**, 127672 (2020).
- [5] Z. Fan, H. Wang, Y. Wu, X.J. Liu, Z.P. Lu. *RSC Adv.*, **6**, 52164 (2016).
- [6] O. Ivanov, M. Yaprntsev, A. Vasil'ev, E. Yaprntseva. *J. Alloys Compd.*, **872**, 159743 (2021).
- [7] R. Orrú, G. Cao. *Materials*, **6**, 1566 (2013).

- [8] D.V. Dudina, A.K. Mukherjee. *J. Nanomater.*, **2013**, 1 (2013).
- [9] H.T. Liu, G.J. Zhang. *J. Korean Cer. Soc.*, **49**, 308 (2012).
- [10] R. Liu, X. Tan, G. Ren, Y. Liu, Z. Zhou, C. Liu, Y. Lin, C. Nan. *Cryst.*, **7**, 257 (2017).
- [11] G.K. Ren, J.L. Lan, S. Butt, K.J. Ventura, Y.H. Lin, C.W. Nan. *RSC Adv.*, **5**, 69878 (2015).
- [12] D.W. Yang, X.L. Su, Y.G. Yan, T.Z. Hu, H.Y. Xie, J. He, C. Uher, M.G. Kanatzidis, X.F. Tang. *Chem. Mater.*, **28**, 4628 (2016).
- [13] Z. Fan, H. Wang, Y. Wu, X. Liu, Z. Lu. *Mater. Res. Lett.*, **1**, (2016).

Редактор Г.А. Оганесян

Microstructure and thermoelectric properties of the medium-entropy BiSbTe_{1.5}Se_{1.5} and PbSbTeSe compounds prepared by reactive spark plasma sintering

*E.N. Yaprntseva*¹, *O.N. Ivanov*², *A.E. Vasil'ev*²,
*M.N. Yaprntsev*¹

¹ Belgorod State Technological University
named after V.G. Shukhov,
308012 Belgorod, Russia

² Belgorod State University,
308015 Belgorod, Russia

Abstract Single-phased samples of the medium-entropy BiSbTe_{1.5}Se_{1.5} (low-temperature thermoelectric with electron conductivity) and PbSnTeSe (mid-temperature thermoelectric with hole conductivity) compounds have been prepared by reactive spark plasma sintering of powder mixtures consisting of relevant elemental metals. The samples prepared are grained. Plate-like grains with average grain size of $\sim 3.3 \mu\text{m}$ are observed in BiSbTe_{1.5}Se_{1.5}, whereas irregularly-shaped grains with average grain size of $\sim 18.9 \mu\text{m}$ are typical for PbSnTeSe. Highest value of the thermoelectric figure-of-merit of the samples is equal to ~ 0.43 (at 500 K for BiSbTe_{1.5}Se_{1.5}) and ~ 0.35 (at 725 K for PbSnTeSe).