

Термоэлектрические свойства твердых растворов $\text{Bi}_{2-x}\text{Lu}_x\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$

© А.Е. Васильев¹, М.Н. Япрынцев¹, О.Н. Иванов^{1,2}, М.В. Жежу¹

¹ Белгородский государственный национальный исследовательский университет,
308015 Белгород, Россия

² Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова,
308012 Белгород, Россия

E-mail: 748070@bsu.edu.ru

(Поступила в Редакцию 20 декабря 2018 г.

В окончательной редакции 24 декабря 2018 г.

Принята к публикации 28 декабря 2018 г.)

Исследованы термоэлектрические свойства соединений твердого раствора $\text{Bi}_{2-x}\text{Lu}_x\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ с $x = 0, 0.05, 0.1$ и 0.2 . Образцы для исследований получены с помощью химического осаждения из раствора (синтез исходных порошков) и искрового плазменного спекания (получение объемных образцов). Определены закономерности изменения удельного электрического сопротивления, коэффициента Зеебека и полной теплопроводности образцов в зависимости от содержания лютетия. Установлено, что оптимальная комбинация этих термоэлектрических характеристик достигается для состава с $x = 0.05$, который характеризуется максимальной термоэлектрической добротностью ($ZT \approx 0.9$ в интервале температур 400–480 К) среди всех изученных составов.

DOI: 10.21883/FTP.2019.05.47562.20

1. Введение

Многочисленные достоинства термоэлектрических генераторов, такие как надежность, экологичность, бесшумность работы, возможность масштабирования, в значительной мере нивелируются их существенным недостатком — они имеют чрезвычайно низкий коэффициент полезного действия, не превышающий, как правило, 10%. В свою очередь коэффициент полезного действия термоэлектрических генераторов определяется термоэлектрической добротностью используемого термоэлектрического материала, которую можно выразить как $ZT = (S^2/\rho\kappa)T$, где S , ρ и κ — коэффициент Зеебека, удельное электрическое сопротивление и полная теплопроводность материала соответственно, T — абсолютная температура. Очевидно, что эффективный термоэлектрический материал должен одновременно обладать большим значением S и низкими значениями ρ и κ . Существует ограниченное число материалов, в которых сочетание S , ρ и κ оказывается приемлемым для их практического применения в качестве термоэлектриков. В настоящее время твердые растворы состава $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$, обладающие электронным типом проводимости, являются одними из таких материалов для низкотемпературных термоэлектрических применений. Однако термоэлектрическая добротность и этих твердых растворов не очень высока ($ZT \approx 1$), что существенно ограничивает потенциальные возможности их широкого использования. Поэтому поиск научных и технологических способов увеличения термоэлектрической добротности соединений $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ является актуальной задачей как физики полупроводников, так и физическое материаловедения.

Легирование различными примесями часто оказывается достаточно эффективным способом оптимизации основных термоэлектрических характеристик (S , ρ и κ), способствующей повышению ZT соединений на основе теллурида висмута Bi_2Te_3 [1–3]. В последнее время было установлено, что редкоземельные элементы оказываются одними из самых эффективных допантов в структуре Bi_2Te_3 [4–12]. В отличие от Bi_2Te_3 , влияние легирования различными редкоземельными элементами на термоэлектрические свойства твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ изучено гораздо меньше [13,14], что и стимулировало исследования, результаты которых представлены в настоящей статье.

2. Методика эксперимента

Синтез исходных порошков соединений $\text{Bi}_{2-x}\text{Lu}_x\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ с $x = 0, 0.05, 0.1$ и 0.2 осуществляли методом химического осаждения из раствора. Данный метод синтеза позволяет, во-первых, контролируемо получать частицы порошка различного размера с помощью варьирования состава растворителя, а во-вторых, значительно снизить температуру синтеза по сравнению с классическим методом сплавления в кварцевой ампуле.

Для синтеза были использованы высокочистые реактивы: оксид висмута (Bi_2O_3 99.9%), оксид теллура (TeO_2 , 99.9%), оксид селена (SeO_2 , 99.9%), ацетат лютетия ($\text{Lu}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, 99.9%), гидроксид калия (KOH, 99.9%), этиленгликоль (1,2-этиленгликоль 99.8%). Прекурсоры для синтеза, взятые в стехиометрическом соотношении в соответствии с x , помещали в коническую колбу, снабженную обратным холодильником. Реакцию проводили при температуре кипения реакционной смеси

($\sim 195^\circ\text{C}$) при постоянном перемешивании в течение 24 ч. После завершения реакции, полученные порошки отфильтровывали, промывали водой и изопропиловым спиртом для удаления органических и неорганических примесей и окончательно высушивали в вакуумном шкафу в течение 12 ч.

Компактирование объемных образцов осуществляли с помощью искрового плазменного спекания исходных порошков (система SPS-25/10) при давлении 40 МПа и температуре 780 К в течение 5 мин.

Исследование фазового состава как исходных порошков, так и объемных образцов проводили с помощью рентгенофазового анализа (дифрактометр Ultima IV Rigaku; параметры съемки: интервал углов $2\theta = 10\text{--}80^\circ$, шаг 0.02 , скорость $1\text{ град}\cdot\text{мин}^{-1}$).

Для исследования морфологии исходных порошков и определения среднего размера частиц порошка использовали просвечивающую электронную микроскопию (микроскоп Jeol 2100).

Особенности микроstructures объемных образцов изучали с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ), микроскоп Quanta 600. Элементный состав образцов определяли с помощью энергодисперсионного анализа (EDAX-детектор).

Электропроводность и коэффициент Зеебека объемных образцов измеряли в диапазоне температур от 300 до 600 К в атмосфере гелия (установка ZEM-3).

В том же диапазоне температур определяли теплопроводность объемных образцов с помощью метода лазерной вспышки (система TC-1200).

3. Экспериментальные результаты

Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии, синтезированные порошки соединений $\text{Bi}_{2-x}\text{Lu}_x\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ с $x = 0, 0.05, 0.1$ и 0.2 состояли из частиц в виде гексагональных пластин со средним размером ~ 200 нм. Синтезированные порошки все составов были однофазными и имели ромбоэдрическую кристаллическую структуру (пространственная группа симметрии $R\bar{3}m$).

Для получения объемных материалов синтезированные порошки были компактированы с помощью искрового плазменного спекания. Согласно данным рентгенофазового анализа, объемные образцы всех составов также были однофазными с ромбоэдрической кристаллической структурой. Параметры элементарной ячейки всех образцов практически не зависели от x и были определены как $c = 30.35 \text{ \AA}$ и $a = b = 4.35 \text{ \AA}$. Независимость этих параметров от состава связана с малой разницей в ковалентных радиусах Lu (1.75 \AA) и Bi (1.60 \AA) [15].

Согласно данным энергодисперсионного анализа, реальные элементные составы всех объемных образцов $\text{Bi}_{2-x}\text{Lu}_x\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ соответствовали номинальным составам с $x = 0, 0.05, 0.1$ и 0.2 .

Установлено, что объемные образцы всех составов имеют ярко выраженную текстуру, характеризующуюся

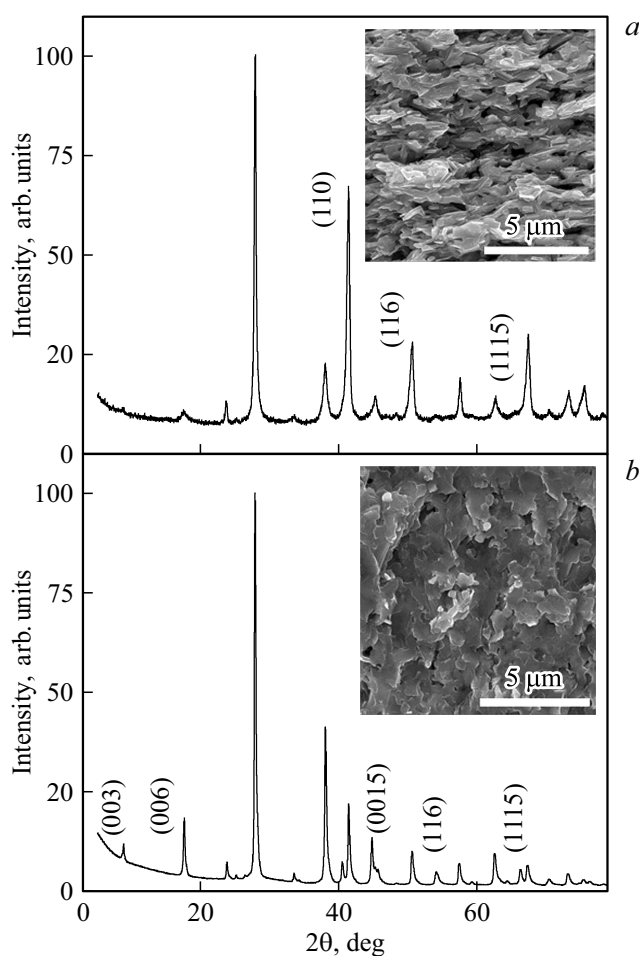


Рис. 1. Дифрактограммы, снятые с поверхностей образца с $x = 0.05$, ориентированных перпендикулярно (а) или параллельно (b) направлению приложения давления в процессе искрового плазменного спекания. На вставках: РЭМ-изображения поверхностей.

преимущественной ориентацией зерен в образцах после искрового плазменного спекания. Наличие текстуры проявляется в существенном различии дифрактограмм, снятых с поверхностей образцов, ориентированных или перпендикулярно, или параллельно направлению приложения давления в процессе спекания. В качестве примера такие дифрактограммы для состава с $x = 0.05$ приведены на рис. 1, а и b соответственно. На дифрактограмме на рис. 1, а можно наблюдать увеличение высоты пиков, соответствующих отражению от плоскостей $(00l)$, тогда как на дифрактограмме рис. 1, b увеличение интенсивности характерно для пиков, соответствующих отражению от плоскостей $(11l)$. Перераспределение интенсивности пиков связано с тем, что зерна в объемных материалах имеют такую ориентацию, что кристаллографическая ось c зерен преимущественно ориентирована параллельно направлению приложения давления при искровом плазменном спекании, а плоскость $a-b$ — перпендикулярно этому направлению.

Степень преимущественной ориентации зерен можно оценить с помощью ориентационного фактора [16]

$$f = \frac{p - p_0}{1 - p_0}, \quad (1)$$

где p и p_0 определяются как

$$p = \frac{I(00l)}{\sum I(hkl)}, \quad p_0 = \frac{I_0(00l)}{\sum I_0(hkl)}. \quad (2)$$

Здесь I и I_0 — интенсивности пиков для ориентированного (текстурированного) и неориентированного (нетекстурированного) образцов соответственно. В идеальном случае $f = 1$ для полностью ориентированного образца (монокристалла) и $f = 0$ для полностью неориентированного образца (порошка или поликристаллического материала с полностью случайной ориентацией зерен). Для всех исследуемых объемных образцов $\text{Bi}_{2-x}\text{Lu}_x\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ с $x = 0, 0.05, 0.1$ и 0.2 ориентационный фактор был равен ~ 0.5 .

Наличие текстуры в этих образцах также подтверждается данными растровой электронной микроскопии. Было установлено, что зерна имеют пластинчатую форму, причем эти пластины преимущественно лежат в плоскости, ориентированной перпендикулярно направлению приложения давления при искровом плазменном спекании. Для образцов всех составов длина пластин (зерен) составляла ~ 400 нм, а ширина ~ 50 нм. В качестве примера РЭМ-изображения зеренной структуры образца с $x = 0.05$, полученные с поверхности, ориентированной или параллельно, или перпендикулярно направлению приложения давления, приведены на вставках к рис. 1, *a* и *b* соответственно.

Следует заметить, что как теллурид висмута, так и твердые растворы на его основе, характеризуются сильной анизотропией транспортных свойств, таких как электропроводность и теплопроводность [17], т.е. эти характеристики, измеренные вдоль ромбоэдрической оси c , сильно отличаются от свойств, измеренных в плоскости $a-b$, ориентированной перпендикулярно оси c . В поликристаллических материалах со случайной ориентацией зерен анизотропия свойств подавляется. В текстурированных образцах анизотропия термоэлектрических свойств, характерная для монокристаллов, частично „восстанавливается“, т.е. термоэлектрическая добротность, измеренная параллельно или перпендикулярно оси текстурирования, может значительно различаться [18]. Поскольку исследование анизотропии термоэлектрических свойств текстурированных образцов твердых растворов $\text{Bi}_{2-x}\text{Lu}_x\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ с различным x не являлось задачей настоящего исследования, термоэлектрические характеристики этих образцов далее измеряли в одном направлении, а именно перпендикулярном направлению приложения давления при искровом плазменном спекании (в плоскости $a-b$). Следует заметить, что термоэлектрическая добротность текстурированных образцов теллурида висмута и твердых растворов на

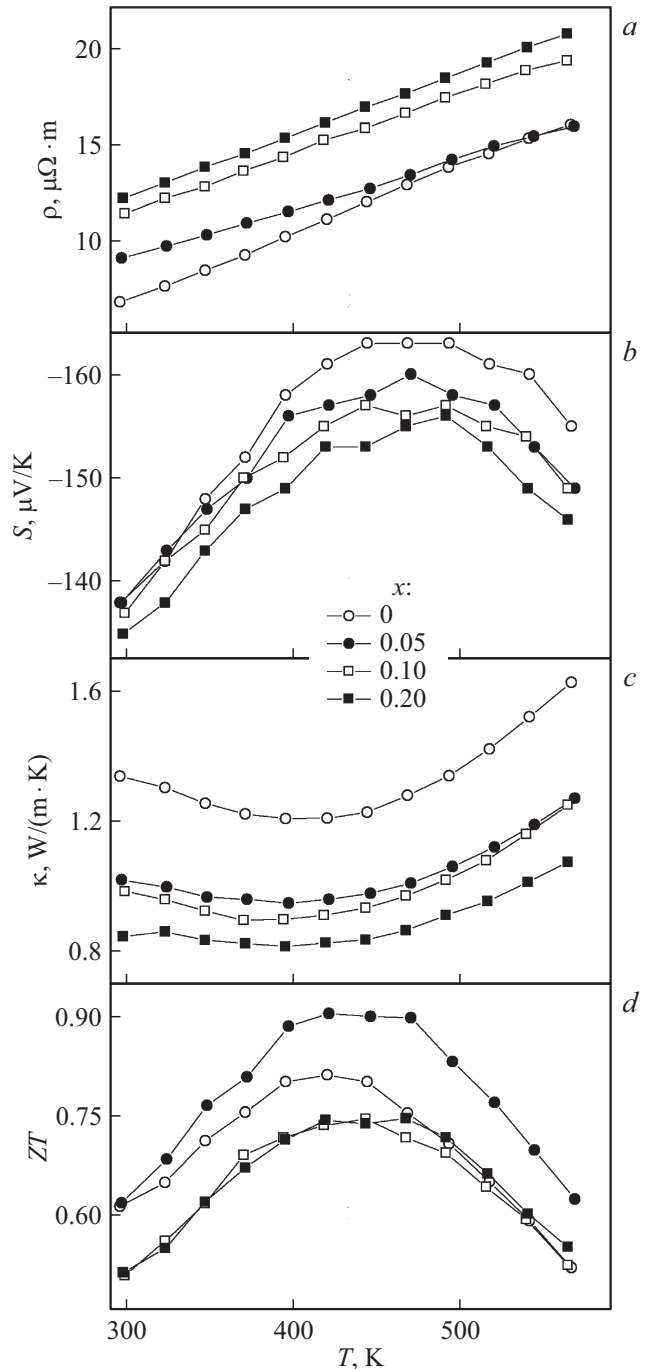


Рис. 2. Температурные зависимости удельного электрического сопротивления (*a*), коэффициента Зеебека (*b*), полной теплопроводности (*c*) и термоэлектрической добротности (*d*) образцов разных составов.

его основе для этого направления существенно выше термоэлектрической добротности, определенной для направления, совпадающего с направлением приложения давления (вдоль оси c) [18].

Температурные зависимости ρ , S , κ и ZT образцов $\text{Bi}_{2-x}\text{Lu}_x\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ с $x = 0, 0.05, 0.1$ и 0.2 приведены на рис. 2. В исследованном интервале температур удельное

электрическое сопротивление образцов всех составов растет с ростом температуры (рис. 2, *a*). Такое поведение характерно для вырожденных полупроводников (к которым относятся исследуемые твердые растворы) и металлов. В этом случае температурная зависимость ρ определяется температурной зависимостью подвижности электронов (концентрация электронов от температуры практически не зависит). Для температур выше комнатной основным температурно-зависимым механизмом рассеяния электронов, определяющим их подвижность, будет рассеяние на акустических и оптических фононах. Более важно, что удельное электрическое сопротивление образцов последовательно возрастает с увеличением x . Это значит, что атомы Lu, замещающие атомы Bi в структуре $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$, являются эффективными центрами рассеяния для электронов.

Влияние легирования лютецием на коэффициент Зеебека исследуемых образцов выражено гораздо слабее по сравнению с влиянием на удельное электрическое сопротивление (рис. 2, *b*). Сразу следует отметить, что для всех образцов коэффициент Зеебека имеет отрицательный знак, что характерно для твердых тел с электронным типом проводимости. Как видно из рис. 2, *b*, при увеличении содержания лютеция S незначительно уменьшается. Коэффициент Зеебека для вырожденных полупроводников определяется в соответствии с выражением

$$S = \frac{2k_{\text{B}}Tm^*}{3e\hbar^2} \left(\frac{\pi}{3n}\right)^{2/3} \left(\frac{3}{2} + \gamma\right), \quad (3)$$

где k_{B} — постоянная Больцмана, \hbar — постоянная Планка, n — концентрация электронов, e — заряд электрона, m^* — эффективная масса плотности состояний для электронов, γ — фактор рассеяния.

В соответствии с выражением (3) изменение S образцов $\text{Bi}_{2-x}\text{Lu}_x\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ с различными x может быть связано с изменением концентрации электронов, фактора рассеяния, а также эффективной массы плотности состояний для электронов (например, при формировании примесной, связанной с Lu зоны с резким изменением плотности состояний вблизи уровня Ферми). Широкие максимумы, наблюдаемые на кривых $S(T)$ при температуре ~ 480 К, связаны с наступлением при этой температуре в исследуемых образцах собственной проводимости [18]. В этом случае имеет место термическая генерация электронно-дырочных пар, причем коэффициент Зеебека для дырочной проводимости будет уже положительный.

Значительное влияние оказало легирование лютецием на полную теплопроводность образцов $\text{Bi}_{2-x}\text{Lu}_x\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ (рис. 2, *c*). Во всем исследованном интервале температур теплопроводность падает при последовательном увеличении x . Такое поведение может быть связано как с уменьшением электронного вклада (так как удельное электрическое сопротивление образцов увеличивается с увеличением x), так и с

уменьшением фононного вклада в полную теплопроводность, так как атомы Lu в структуре $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ могут быть эффективными центрами рассеяния для коротковолновых фононов. При выполнении настоящей работы электронный и фононный вклады в полную теплопроводность разделены не были.

Кроме того, необходимо отметить появление минимума на кривых $\kappa(T)$ при температуре ~ 400 К. Появление этого минимума связано с изменением механизма теплопроводности. Для исследуемого интервала температур уменьшение κ с ростом температуры ниже температуры минимума связано с уменьшением длины свободного пробега фононов, а увеличение κ выше температуры минимума — с появлением биполярной составляющей теплопроводности. При биполярной теплопроводности на горячем торце образца генерируются электронно-дырочные пары, которые диффундируют к холодному торцу, где рекомбинируют, причем при рекомбинации одной электронно-дырочной пары выделяется энергия, приблизительно равная ширине запрещенной зоны [19].

Температурные зависимости термоэлектрической добротности $\text{Bi}_{2-x}\text{Lu}_x\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$, полученные с использованием зависимостей $\rho(T)$, $S(T)$ и $\kappa(T)$, показаны на рис. 2, *d*. Состав с $x = 0.05$ имеет термоэлектрическую добротность $ZT \approx 0.9$ в интервале температур 400–480 К), превышающую добротность нелегированного теллурида висмута ($ZT \approx 0.77$ для этого же интервала температур). Максимальная термоэлектрическая добротность составов с $x = 0.1$ и 0.2 не превышает 0.74. Сравнивая влияние легирования лютецием на термоэлектрические свойства $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.75}\text{Se}_{0.3}$, необходимо заметить, что хотя для состава с $x = 0.05$ удельное электрическое сопротивление увеличивается, а коэффициент Зеебека уменьшается относительно соответствующих значений для нелегированного теллурида висмута (что ведет к уменьшению ZT), уменьшение полной теплопроводности (способствующее повышению ZT) оказывается настолько существенным, что термоэлектрическая добротность в итоге оказывается выше, чем ZT нелегированного $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.75}\text{Se}_{0.3}$. Для составов с $x = 0.05$ и 0.2 увеличение ρ и уменьшение S гораздо сильнее влияют на ZT , чем уменьшение κ , поэтому итоговые значения ZT меньше, чем термоэлектрическая добротность нелегированного $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.75}\text{Se}_{0.3}$.

4. Заключение

Таким образом, установлены закономерности изменения удельного электрического сопротивления, коэффициента Зеебека и полной теплопроводности соединений на основе твердого раствора $\text{Bi}_{2-x}\text{Lu}_x\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ с $x = 0, 0.05, 0.1$ и 0.2 . Показано, что для состава с $x = 0.1$ термоэлектрическая добротность выше, а для составов с $x = 0.1$ и 0.2 ниже относительно термоэлектрической добротности нелегированного теллурида висмута.

Исследование анизотропии термоэлектрических свойств образцов, а также определение механизмов влияния легирования лютецием на эти свойства будут являться предметами дальнейшего исследования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, проект № 3.6586.2017/6.7. При исследованиях было использовано оборудование Центра коллективного пользования „Технологии и материалы“ Белгородского национально-исследовательского университета.

Список литературы

- [1] Y. Pan, T.R. Wei, C.F. Wu, J.F. Li. *J. Mater. Chem. C*, **3**, 10583 (2015).
- [2] L. Hu, T. Zhu, X. Liu, X. Zhao. *Adv. Funct. Mater.*, **24**, 5211 (2014).
- [3] J. Suh, K.M. Yu, D. Fu, X. Liu, F. Yang, J. Fan, D.J. Smith, Y.H. Zhang, J.K. Furdyna, C. Dames, W. Walukiewicz, J. Wu. *Adv. Mater.*, **27**, 3681 (2015).
- [4] J. Yang, F. Wu, Z. Zhu, L. Yao, H. Song, X. Hu. *J. Alloys Comp.*, **619**, 401 (2015).
- [5] X.H. Ji, X.B. Zhao, Y.H. Zhang, B.H. Lu, H.L. Ni. *J. Alloys Comp.*, **387**, 282 (2005).
- [6] F. Wu, H. Song, J. Jia, X. Hu. *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.*, **23**, 408 (2013).
- [7] F. Wu, W. Shi, X. Hu. *Electron. Mater. Lett.*, **11**, 127 (2015).
- [8] X.H. Ji, X.B. Zhao, Y.H. Zhang, B.H. Lu, H.L. Ni. *Mater. Lett.*, **59**, 682 (2005).
- [9] F. Wu, H.Z. Song, J.F. Jia, F. Gao, Y.J. Zhang, X. Hu. *Phys. Status Solidi A*, **210**, 1183 (2013).
- [10] W.Y. Shi, F. Wu, K.L. Wang, J.J. Yang, H.Z. Song, X.J. Hu. *J. Electron. Mater.*, **43**, 3162 (2014).
- [11] X.B. Zhao, Y.H. Zhang, X.H. Ji. *Inorg. Chem. Commun.*, **7**, 386 (2004).
- [12] O. Ivanov, M. Yaprntsev, R. Lyubushkin, O. Soklakova. *Scr. Mater.*, **146**, 91 (2018).
- [13] J. Yang, F. Wu, Z. Zhu, L. Yao, H. Song, X. Hu, *J. Alloys Comp.*, **619**, 401 (2015).
- [14] R. Cao, H. Song, W. Gao, E. Li, X. Li, X. Hu. *J. Alloys Comp.*, **23**, 408 (2013).
- [15] Y.Q. Jia. *J. Sol. State Chem.*, **95**, 184 (1991).
- [16] X.A. Fan, J.Y. Yang, R.G. Chen, H.S. Yun, W. Zhu, S.Q. Bao, X.K. Duan. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **39**, 740 (2006).
- [17] T. Caillat, M. Carle, P. Pierrat, H. Scherrer, S. Scherrer. *J. Phys. Chem. Solids*, **53**, 1121 (1992).
- [18] A. Vasil'ev, M. Yaprntsev, O. Ivanov, E. Danshina. *Sol. St. Sci.*, **84**, 28 (2018).
- [19] S. Wang, J. Yang, T. Toll, J. Yang, W. Zhang, X. Tang. *Sci. Reports*, **5**, 10136 (2015).

Редактор Л.В. Шаронова

Thermoelectric properties of $\text{Bi}_{2-x}\text{Lu}_x\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ solid solutions

A.E. Vasil'ev¹, M.N. Yaprntsev¹, O.N. Ivanov^{1,2}, M.V. Zhezhu¹

¹ Belgorod National Research University, 308015 Belgorod, Russia

² Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, 308012 Belgorod, Russia

Abstract Thermoelectric properties of compounds based on $\text{Bi}_{2-x}\text{Lu}_x\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ solid solutions with $x = 0, 0.05, 0.1$ and 0.2 have been studied. The samples under study were prepared by chemical precipitation from solution to synthesize initial powder and by spark plasma sintering to compact bulk samples. Features in the Lu content dependent changes of the specific electrical resistivity, the Seebeck coefficient and the total thermal conductivity were determined. Optimal combination of these thermoelectric properties was found to be for the composition with $x = 0.05$. This composition demonstrates the highest thermoelectric figure-of-merit ($ZT \approx 0.9$ within the 400–480 K range) among all the compositions studied.