

Синтез, структура и анизотропия термоэлектрических свойств соединения $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$, легированного самарием

© М.Н. Япрынцева¹, О.Н. Иванов², А.Е. Васильев¹, М.В. Жежу¹, Д.А. Попков¹

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

² Белгородский государственный национальный исследовательский университет, 308015 Белгород, Россия

E-mail: yaprintsev@bsu.du.ru

Поступила в редакцию 12 августа 2021 г.

В окончательной редакции 28 августа 2021 г.

Принята к публикации 28 августа 2021 г.

Исследованы кристаллографически текстурированные термоэлектрические материалы с электронным типом проводимости на основе теллурида висмута, легированного самарием ($\text{Bi}_{2-x}\text{Sm}_x\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$, где $x = 0, 0.05, 0.02, 0.05$), полученные методом сольвотермального синтеза и двукратного прессования методом искрового плазменного спекания. Кристаллографическая текстура достигалась путем искрового плазменного спекания пластинчатых наночастиц исходного порошка. Ось текстурирования $[001]$ совпадала с направлением прессования в процессе искрового плазменного спекания. Увеличение концентрации самария приводит к уменьшению радиального размера синтезируемых наночастиц, что обеспечивает облегчение процессов вращения и скольжения частиц относительно друг друга в процессе прессования и, как следствие, к увеличению фактора анизотропии, характеризующего степень предпочтительной ориентации зерен в объемном материале. Легирование самарием влияет на размер частиц исходного порошка, средний размер зерна в объемном материале и термоэлектрические свойства образцов. Установлено, что максимум термоэлектрической добротности слабо зависит от содержания самария и попадает в интервал $\sim (0.6-0.7)$, тогда как температурное положение максимумов заметно смещается к более высоким температурам с увеличением содержания Sm.

Ключевые слова: термоэлектрические материалы, теллурид висмута, искровое плазменное спекание, текстурирование, анизотропия свойств.

DOI: 10.21883/FTP.2021.12.51699.16

Извлечение бросовой энергии, расходуемой впустую в виде тепла на транспорте, промышленных и бытовых процессах, является важной и актуальной задачей, как с экономической, так и с экологической точек зрения [1,2]. Достижение данной цели требует создания распределенной сети модульных и экономически эффективных систем, которые преобразуют тепло в электричество. Твердотельные термоэлектрические устройства, используемые для мелкомасштабной и портативной генерации электрической энергии, являются наиболее перспективными, а в некоторых случаях и безальтернативными. Такие устройства могут быть изготовлены практически любого размера, отличаются высокой прочностью, непревзойденной надежностью и могут быть адаптированы для сбора энергии из любого источника тепла [1,3]. Однако их широкое внедрение требует повышения их экономической эффективности за счет повышения эффективности преобразования энергии и (или) снижения производственных затрат. Эффективность преобразования энергии при помощи термоэлектрических устройств определяется термоэлектрической добротностью (Z) используемых материалов. Термоэлектрическая добротность в безразмерной форме выражается как $ZT = S^2 \cdot T / \rho \cdot k$, где T — абсолютная температура, ρ — удельное электрическое сопротив-

ление, S — коэффициент Зеебека и k — удельная теплопроводность [2,4–6]. В настоящее время теллурид висмута (Bi_2Te_3) и соединения на его основе, как электронного, так и дырочного типа проводимости, являются лучшими термоэлектрическими материалами для низкотемпературного применения. Одной из специфических характеристик теллурида висмута и соединений на его основе, заметно влияющей на их термоэлектрические свойства, является достаточно высокая анизотропия транспортных свойств, таких как электропроводность и теплопроводность [7–13]. Материалы на основе Bi_2Te_3 обладают анизотропией кристаллической структуры, обусловленной главным образом сочетанием различных типов связей между атомами [7]. Цель настоящей работы — получение термоэлектрика электронного типа проводимости $\text{Bi}_{2-x}\text{Sm}_x\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ с различным содержанием Sm ($x = 0, 0.005, 0.02$ и 0.05), и выявление особенностей влияния Sm на особенности микроструктуры и анизотропию термоэлектрических свойств.

Для синтеза исходных порошков необходимых составов использовали аналитически чистые химические вещества ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, TeO_2 , SeO_2 , $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaOH , поли(1-этиленпирролидин-2-он), этан-1,2-диол). На первой стадии синтеза порошки $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,

Элементный состав, средний размер исходных частиц, средний размер зерна, фактор анизотропии и концентрация основных носителей заряда для образцов $\text{Bi}_{2-x}\text{Sm}_x\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ с различным содержанием самария

Содержание Sm (x)	Элемент (ат%)				d_{\perp} , нм	d_{\parallel} , нм	D_{\perp} , нм	D_{\parallel} , нм	F	N , см^{-3}
	Bi	Sm	Te	Se						
0	39.95	—	54.11	5.94	523	55	797	111	12	$1.25 \cdot 10^{19}$
0.005	40.06	0.08	53.85	6.01	496	49	776	113	21	$2.98 \cdot 10^{19}$
0.02	39.55	0.42	54.12	5.91	461	52	718	115	29	$2.84 \cdot 10^{19}$
0.05	38.96	0.99	53.97	6.08	424	53	668	118	39	$2.91 \cdot 10^{19}$

TeO_2 , SeO_2 , $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, взятые в стехиометрическом соотношении, растворяли в смеси 600 см^3 этан-1,2-диола и 15 г NaOH при энергичном перемешивании магнитной мешалкой. Затем к реакционной смеси добавляли поли (1-этилпирролидин-2-он) ($M_n = 12000$). После чего систему нагревали до 185°C и выдерживали 6 ч. Затем охлаждали до комнатной температуры, темно-серый осадок отделяли методом центрифугирования и несколько раз промывали безводным пропан-2-олом. Полученный порошок сушили при 60°C в течение 8 ч. Для приготовления объемных образцов полученный порошкообразный материал компактировали методом искрового плазменного спекания (ИПС) при давлении 40 МПа в течение 2 мин в вакууме при температуре 680 К. Полученные образцы измельчали и подвергали повторному компактированию при аналогичных параметрах.

Плотность объемных образцов $\text{Bi}_{2-x}\text{Sm}_x\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ измеряли методом Архимеда. Рентгенофазовый анализ проводили с использованием дифрактометра Rigaku Ultima IV с $\text{CuK}\alpha$ -излучением для определения кристаллической структуры и фазового состава исходных порошков и объемных материалов. Для определения морфологии исходных порошков, оценки размера частиц и изучения особенностей зеренной структуры объемных образцов использовали сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) Nova NanoSEM 450. Для количественного элементного анализа полученных объемных образцов использовали оптико-эмиссионный спектрометр с индуктивно связанной плазмой Shimadzu ICPE-9000. Для измерения термоэлектрических свойств объемных образцов были подготовлены стержни размером $2 \times 2 \times 10$ мм и диски $\varnothing 10 \times 2$ мм; для каждого исследуемого материала изготавливали по 2 комплекта образцов вырезанных во взаимно перпендикулярных направлениях относительно оси прессования. Для измерения ρ и S использовали измерительную систему ULVAC ZEM-3. Для измерения k была применена система ULVAC TC-1200.

Типичная порошковая дифрактограмма для исходного порошка $\text{Bi}_{2-x}\text{Sm}_x\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ представлена на рис. 1, *a*. Все полученные порошки являются однофазными с ромбоэдрической кристаллической структурой (пространственная группа симметрии $R\bar{3}m$), ха-

рактерной для соединений на основе теллурида висмута (PDF#01-089-4302). Все порошкообразные материалы имеют сходную морфологию частиц, которую можно охарактеризовать как шестиугольные пластины (рис. 1, *c*). Для оценки среднего диаметра частиц (D_a) и их толщины (d_a) в порошке и зерен в объемном материале анализировали СЭМ-изображения, затем строили гистограммы распределения частиц по размерам. Средний размер частиц порошка и зерен приведен в таблице. Образование гексагональных пластин является характерным для соединений на основе Bi_2Te_3 [7–13].

Результаты количественного элементного анализа (см. таблицу) демонстрируют, что полученные образцы по химическому составу близки к заданному. Плотность всех объемных образцов была $\sim 7.5 \text{ г/см}^3$, что составляет $\sim 96\%$ от теоретической плотности (7.8 г/см^3 , согласно [14]). По результатам рентгенофазового анализа установлено, что все объемные образцы имеют ярко выраженную кристаллографическую текстуру. Наблюдается увеличение интенсивности пиков (001) на дифрактограммах, полученных с поверхностей объемных образцов, ориентированных перпендикулярно направлению нажатия (рис. 1, *b*). Такое перераспределение интенсивностей пиков связано с образованием ламеллярной текстуры с преимущественной ориентацией зерен в направлении, перпендикулярном направлению прессования. Степень текстурирования образцов $\text{Bi}_{2-x}\text{Sm}_x\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$, которая характеризует степень преимущественной ориентации зерен, оценивали с помощью фактора Лотгеринга, F [15] (см. таблицу).

Видно, что повышение x приводит к увеличению степени текстурирования. Изменение структуры зерна и степени текстурирования в зависимости от концентрации самария можно связать с соответствующим изменением степени полярности химической связи (разницы в электроотрицательности) [7]. На рис. 1, *d* и *e* показаны SEM-изображения зеренных структур, полученные на поверхности сколов, ориентированных перпендикулярно (*d*) и параллельно (*e*) направлению прессования. Неупорядоченная зеренная структура со средним размером зерна D_{\perp} и имеющая преимущественно неправильную форму зерен наблюдается на рис. 1, *d*, в отличие от рис. 1, *e*, где зерна образуют упорядоченную

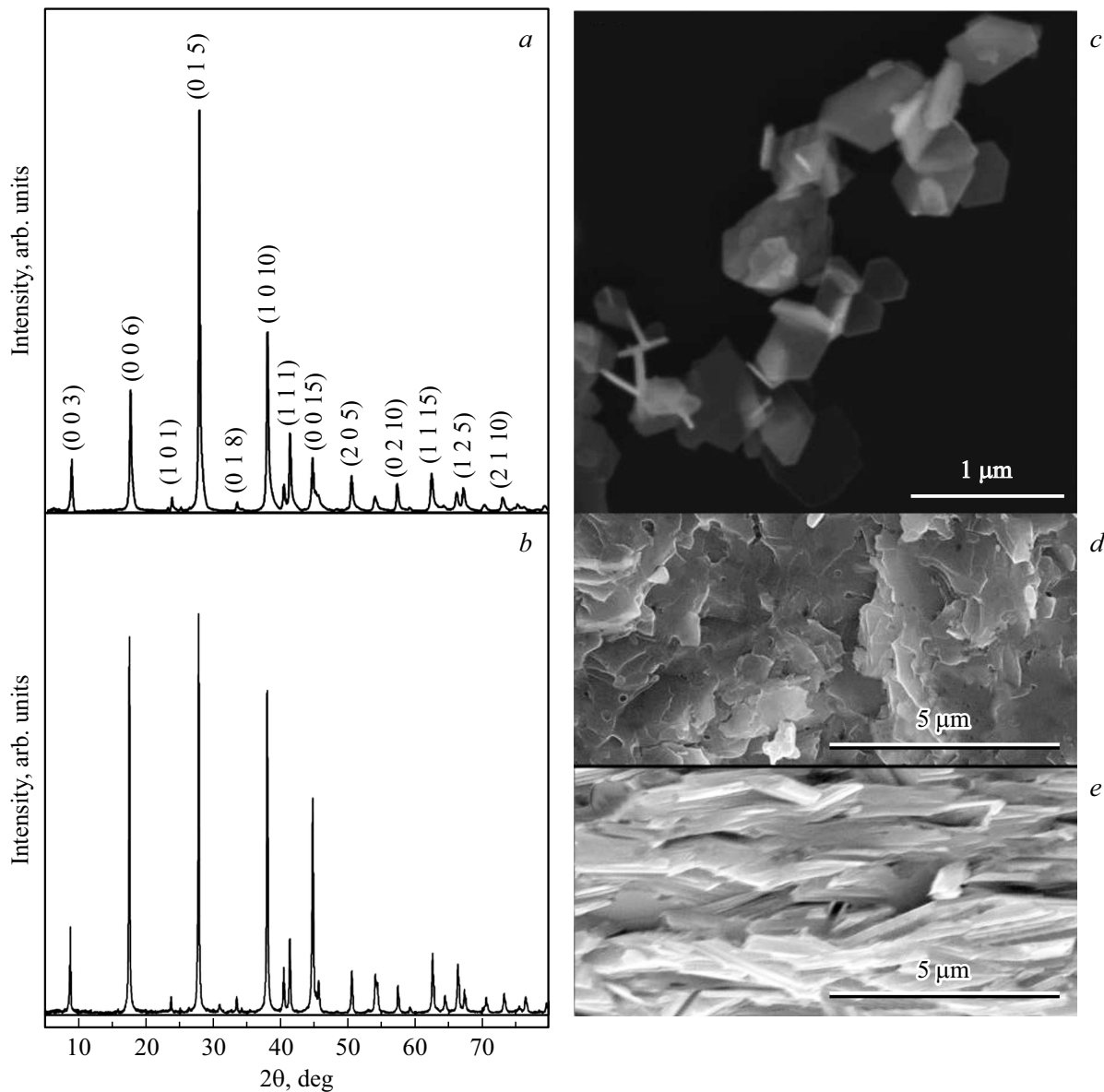


Рис. 1. Дифрактограммы исходного порошка (*a*) и объемного материала (*b*), полученные с поверхности, ориентированной перпендикулярно оси прессования; СЭМ-изображение исходного порошка (*c*); СЭМ-изображения, снятые на поверхностях скола, ориентированных перпендикулярно (*d*) и параллельно (*e*) направлению прессования для образца $\text{Bi}_{1.95}\text{Sm}_{0.05}\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$.

ламеллярную структуру со средней толщиной зерен D_{\parallel} (см. таблицу). Ламеллярные листы лежат в плоскости, перпендикулярной направлению прессования. Такое упорядочение зерен обусловлено процессами вращения и скольжения пластинчатых исходных частиц в процессе одноосного сжатия во время искрового плазменного спекания. Таким образом, СЭМ-изображения на рис. 1, *d* и *e* согласуются с результатами рентгенофазового анализа.

На рис. 2 показаны зависимости $\rho(T)$ для образцов с различным содержанием самария, измеренные перпендикулярно и параллельно направлению прессования. Для всех исследуемых образцов и направлений измерения, ρ увеличивается с повышением температуры. Такое

поведение характерно для металлов или вырожденных полупроводников и связано с рассеянием носителя тока фононами, что приводит к снижению их подвижности. При увеличении x наблюдается снижение ρ . Эта тенденция коррелирует с увеличением фактора анизотропии. Учитывая тот факт, что для легированных образцов значение концентрации носителей заряда является практически равным (см. таблицу), изменение подвижности носителей заряда следует рассматривать как механизм, ответственный за изменение ρ в исследуемых образцах. Значения ρ для образцов аналогичного состава, измеренные в различных направлениях, являются различными.

Сопротивление, измеренное в направлении перпендикулярном оси прессования, имеет более низкое значе-

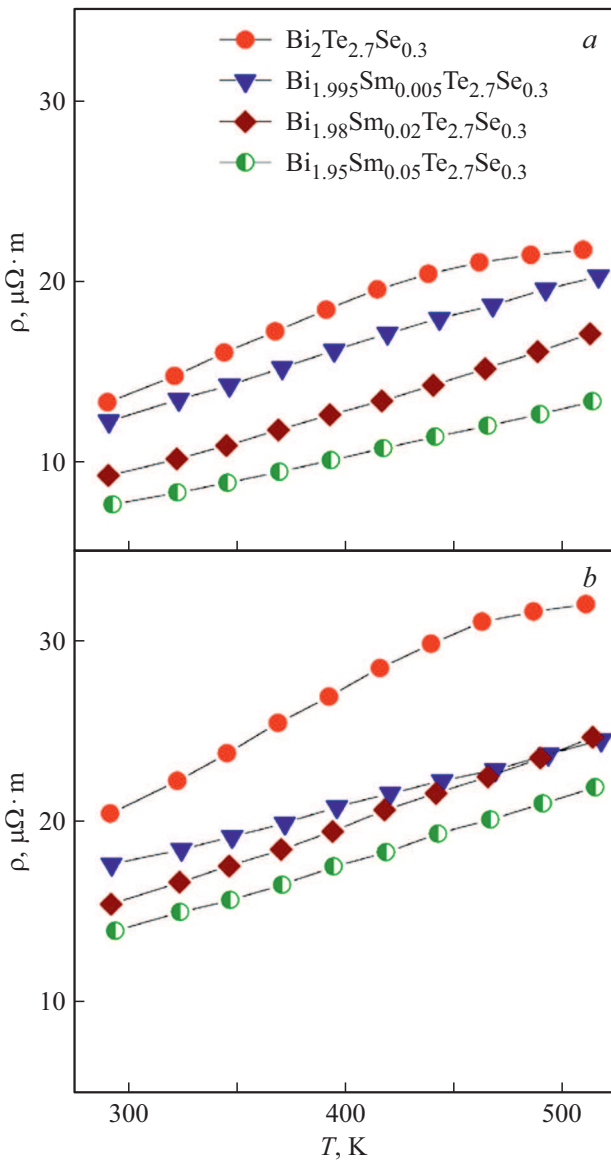


Рис. 2. Температурные зависимости удельного электрического сопротивления для образцов с различным содержанием самария, измеренного в направлении, перпендикулярном (a) и параллельном (b) оси прессования.

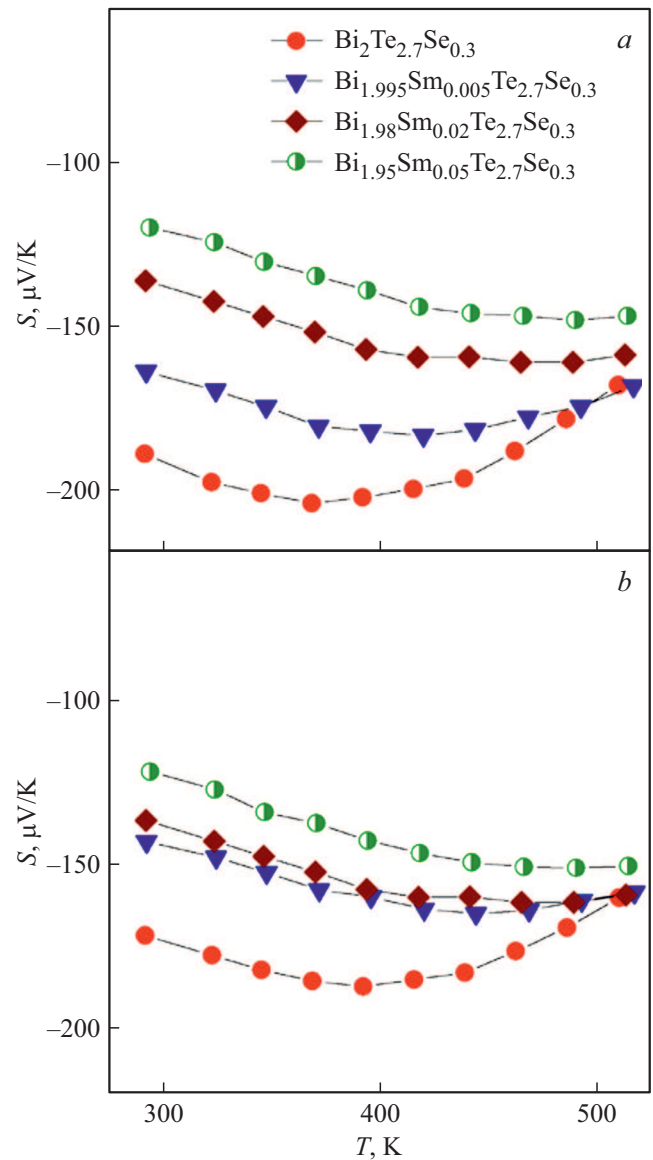


Рис. 3. Температурные зависимости коэффициента Зеебека для образцов с различным содержанием самария, измеренного в направлении, перпендикулярном (a) и параллельном (b) оси прессования.

ние, чем для параллельного направления, что объясняется различным размером зерен в этих направлениях и различной подвижностью носителей тока, обусловленным рассеянием на межзеренных границах. Коэффициент Зеебека имеет отрицательные значения для всех исследуемых образцов и направлений измерения, все образцы являются полупроводниками *n*-типа (рис. 3).

Увеличение концентрации самария приводит к снижению значения *S*. Все кривые *S*(*T*) имеют максимум, связанный с биполярным эффектом [16–20], причем положение максимума смещается в высокотемпературную область с увеличением *x*. Значения *S* для образцов аналогичного состава, измеренные во взаимно перпенди-

кулярных направлениях, демонстрируют заметную анизотропию. Температурные зависимости общей теплопроводности образцов представлены на рис. 4. Наличие минимумов на кривых *k*(*T*) объясняется изменением механизмов теплопроводности: фоннный, электронный и биполярной теплопроводности [7–13,21].

Для образцов с различным *x* измеренная в определенном направлении теплопроводность при комнатной температуре имеет близкие значения. Наличие кристаллографической текстуры и анизотропии размера зерен во взаимно перпендикулярных направлениях относительно оси прессования приводит к сильной анизотропии *k*. Теплопроводность, измеренная в перпендикулярном на-

правления, значительно выше, чем для параллельного направления. Значения ρ , S и k измеренные во взаимно перпендикулярных направлениях, были использованы для построения зависимостей $ZT(T)$ для образцов с различным x (рис. 5).

Все зависимости $ZT(T)$ имеют максимумы, положение которых смещается в область высоких температур с увеличением концентрации самария. Наличие максимумов может быть связано с собственной проводимостью при высоких температурах. Максимальное значение ZT слабо зависит от x и попадает в интервал $\sim (0.6-0.7)$. Легирование Sm приводит к снижению как электрического сопротивления, так и коэффициента Зеебека. Таким образом, такое легирование не позволяет увеличить

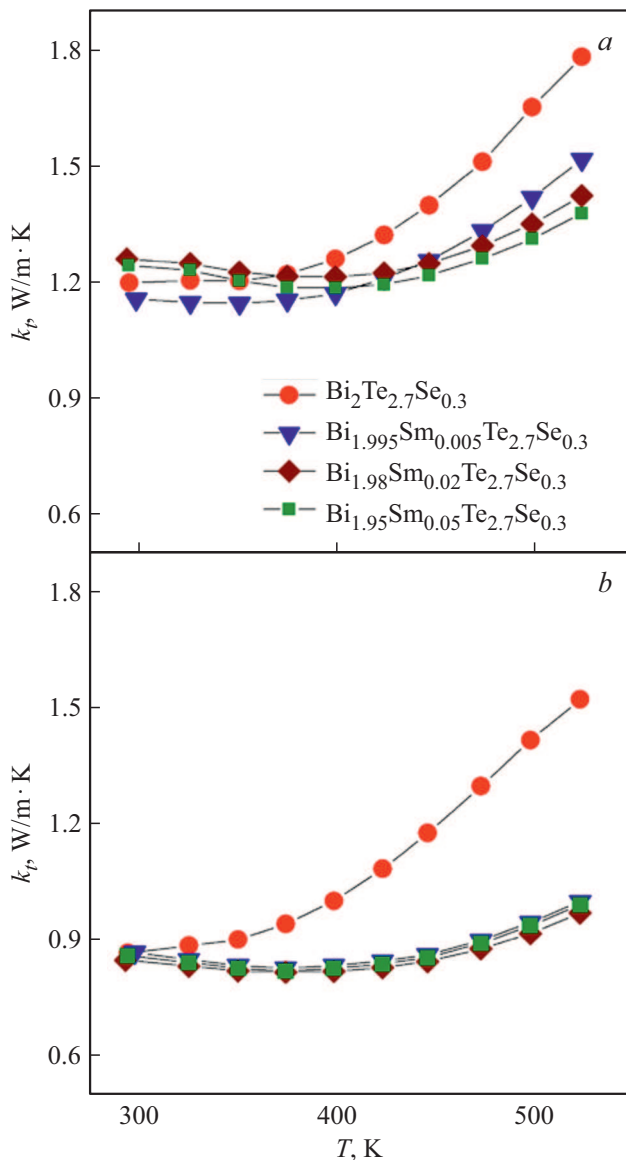


Рис. 4. Температурные зависимости удельной теплопроводности для образцов с различным содержанием самария, измеренной в направлении, перпендикулярном (а) и параллельном (б) оси прессования.

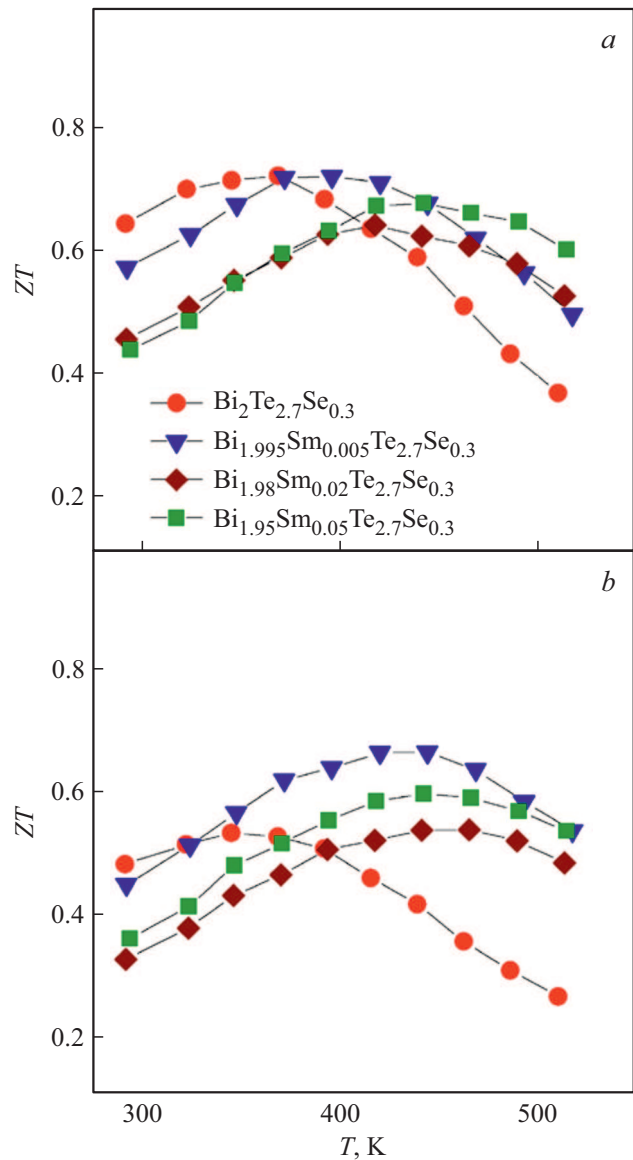


Рис. 5. Температурные зависимости термоэлектрической добротности для образцов с различным содержанием самария, рассчитанные в направлении, перпендикулярном (а) и параллельном (б) оси прессования.

значение ZT . Однако максимум ZT смещается в высокотемпературную область с увеличением x . Этот эффект важен для термоэлектрических применений, поскольку он может изменять интервал рабочих температур термоэлектрических устройств.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-03-00672. Все исследования проводились на научном оборудовании Центра коллективного пользования „Технологии и материалы НИУ „БелГУ“.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] L.E. Bell. *Science*, **321**, 1457 (2008).
- [2] G.J. Snyder, E.S. Toberer. *Nature Mater.*, **7**, 105 (2008).
- [3] S.I. Kim, K.H. Lee, H.A. Mun, H.S. Kim, S.W. Hwang, J.W. Roh, D.J. Yang, W.H. Shin, X.S. Li, Y.H. Lee, G.J. Snyder, S.W. Kim. *Science*, **348**, 109 (2015).
- [4] S. Ortega, M. Ibañez, Y. Liu, Y. Zhang, M.V. Kovalenko, D. Cadavid, A. Cabot. *Chem. Soc. Rev.*, **46**, 3510 (2017).
- [5] M. Ibañez, Z. Luo, A. Genc, L. Piveteau, S. Ortega, D. Cadavid, O. Dobrozhan, Y. Liu, M. Nachtegaal, M. Zebarjadi, J. Arbiol, M.V. Kovalenko, A. Cabot. *Nature Commun.*, **7**, 10766 (2016).
- [6] R.J. Mehta, Y. Zhang, C. Karthik, B. Singh, R.W. Siegel, T. BorcaTasciuc, G.A. Ramanath. *Nature Materials*, **11**, 233 (2012).
- [7] Y. Liu, Y. Zhang, K.H. Lim, M. Ibañez, S. Ortega, M. Li, J. David, S.M. Sanchez, K.M. Ng, J. Arbiol, M.V. Kovalenko, D. Cadavid, A. Cabot. *ACS Nano*, **12** (7), 7174 (2018)
- [8] M. Yaprntsev, O. Ivanov, A. Vasil'ev, M. Zhezhu, E. Yaprntseva. *J. Solid State*, **297**, 122047 (2021)
- [9] O. Ivanov, M. Yaprntsev, A. Vasil'ev. *J. Solid State*, **290**, 121559 (2020)
- [10] O. Ivanov, M. Yaprntsev, A. Vasil'ev. *J. Eur. Ceramic Soci.*, **40**, 3431 (2020).
- [11] M. Yaprntsev, A. Vasil'ev, O. Ivanov. *J. Eur. Ceramic Soc.*, **40**, 742 (2020)
- [12] M. Yaprntsev, A. Vasil'ev, O. Ivanov. *J. Eur. Ceramic Soc.*, **39**, 1193 (2019)
- [13] A. Vasil'ev, M. Yaprntsev, O. Ivanov, E. Danshina. *Solid State Sci.*, **84**, 28 (2018)
- [14] F. Wu, H.Z. Song, J.F. Jia, F. Gao, Y.J. Zhang, X. Hu. *Phys. Status Solidi*, **210**, 1183 (2013)
- [15] F.K. Lotgering. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **9**, 113 (1959).
- [16] D.C. Ghosh, R. Biswas. *Int. J. Mol. Sci.*, **3**, 87 (2002).
- [17] M.V. Putz, N. Russo, E. Sicilia. *J. Phys. Chem. A*, **107**, 5461 (2003).
- [18] N.T. Nghi, A.L. Usikans, T.A. Cherepanova. *Cryst. Res. Technol.*, **21**, 367 (1986).
- [19] M. Yaprntsev, R. Lyubushkin, O. Soklakova, O. Ivanov. *J. Electron. Mater.*, **47**, 1362 (2018).
- [20] Z. Sary, J. Horak, M. Stordeur, M. Stolzer. *J. Phys. Chem. Solids*, **49**, 29 (1988).
- [21] Q. Lognon, F. Gascoin, O.I. Lebedev, L. Lutterotti, S. Gascoin, D. Chateigner. *J. Am. Ceram. Soc.*, **97**, 2038 (2014).

Synthesis, structure and anisotropy of thermoelectric properties of $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ compound doped with samarium

M.N. Yaprntsev¹, O.N. Ivanov², A.E. Vasil'ev¹, M.V. Zhezhu¹, D.A. Popkov¹

¹ Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, 308012 Belgorod, Russia
² Belgorod State University, 308015 Belgorod, Russia

Abstract We study crystallographically textured thermoelectric materials with electronic conductivity based on bismuth telluride doped with samarium ($\text{Bi}_{2-x}\text{Sm}_x\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$, where $x = 0, 0.05, 0.02, 0.05$) obtained by the method of solvothermal synthesis and double pressing by the method of spark plasma sintering. The crystallographic texture was achieved by the spark plasma sintering of plate-like nanoparticles. The texturing axis [001] coincided with the direction of compression in the of spark plasma sintering process. An increase in the samarium concentration leads to a decrease in the radial size of the synthesized nanoplates, which facilitates the processes of rotation and sliding of particles relative to each other during pressing and, as a consequence, an increase in the anisotropy factor characterizing the degree of preferred grain orientation in the bulk material. Samarium doping affects the particle size of the initial powder, the average grain size in the bulk material and, as a consequence, the thermoelectric properties. It was found that the maximum of thermoelectric figure of merit weakly depends on the samarium content and falls in the range of $\sim 0.6 - \sim 0.7$, while the temperature position of the maxima noticeably shifts to higher temperatures with an increase in the Sm content.