

Синтез и электрофизические свойства термоэлектрического материала на основе Bi_2Te_3 , легированного лантаноидами Er, Tm, Yb и Lu

© М.Н. Япрынцева, Р.А. Любушкин, О.Н. Соклакова, О.Н. Иванов

Белгородский государственный национальный исследовательский университет,
308015 Белгород, Россия

E-mail: yaprintsev@bsu.edu.ru

(Получена 12 декабря 2016 г. Принята к печати 19 декабря 2016 г.)

Нанопорошки Bi_2Te_3 и $\text{R}_{0.1}\text{Bi}_{1.9}\text{Te}_3$ (где R = Er, Tm, Yb, Lu) были получены методом сольвотермально-микроволнового синтеза. Порошкообразные материалы компактировали методом холодного изостатического прессования с последующим отжигом в инертной среде аргона. Изучено влияние легирующей добавки редкоземельных элементов на структуру и свойства получаемых материалов. Показано, что введение в решетку теллурида висмута атома редкоземельного элемента (2 ат%) приводит к снижению удельного электрического сопротивления и к росту значений коэффициента Зеебека. Установлено, что в исследованном ряду редкоземельных элементов наилучшие свойства проявляет образец теллурида висмута, легированный тулием.

DOI: 10.21883/FTP.2017.06.44548.07

1. Введение

В последнее время широко исследуется возможность повышения термоэлектрической эффективности различных термоэлектрических материалов за счет использования размерных эффектов [1–4], однако получение образцов, содержащих квантовые точки и квантовые ямы, связано с большими экономическими и техническими трудностями. Поэтому большой интерес вызывает подход, основанный на создании объемных наноструктурированных термоэлектрических материалов. В таких материалах возникают условия для появления различных эффектов, следствием которых является повышение термоэлектрической добротности ZT . Другим способом модифицирования материалов является введение в кристаллическую решетку различных легирующих элементов. Легирование Bi_2Te_3 лантаноидами может влиять на транспортные свойства термоэлектрических материалов через три механизма: 1) увеличение плотности состояний вблизи уровня Ферми; 2) формирование локальных дефектов, приводящих к дополнительному рассеянию носителей заряда; 3) дополнительное рассеяние носителей заряда на локализованных магнитных моментах редкоземельных элементов (РЗЭ) [5–9].

2. Методика эксперимента

Синтез порошков Bi_2Te_3 и $\text{R}_{0.1}\text{Bi}_{1.9}\text{Te}_3$ (где R = Er, Tm, Yb, Lu) осуществляли сольвотермально-микроволновым методом. Предлагаемый метод синтеза обеспечивает возможность целенаправленного изменения микроморфологии, свойств и размеров частиц синтезируемых материалов за счет изменения таких параметров, как температура, продолжительность процесса, давление и состав растворителя. Микроволновый нагрев отличается

от традиционного теплового отсутствием высокого объемного и временного градиентов, а также неодинаковым воздействием на различающиеся по составу компоненты гетерогенных систем.

Для синтеза использовались высокочистые реагенты (ООО „Ланхит“) оксиды эрбия, иттербия, тулия и лютеция, висмута оксид (Bi_2O_3 99.9 %) и теллура оксид (TeO_2 99.9%). Этиленгликоль (1,2-этиленгликоль 99.8%), азотная кислота (HNO_3 70%), N,N-диметилформамид (ДМФ безводный, 99.8%). Синтез порошков проводили в микроволновом реакторе закрытого типа (MARS 6). На реакционную смесь, помещенную в камеру реактора объемом 100 мл, воздействовали микроволновым излучением мощностью 300 Вт с частотой 2.45 МГц. Реакция велась при температуре 180°C и давлении 4 МПа в течение 20 мин.

Идентификацию фаз исследуемых порошков и компактных образцов выполняли методом рентгенофазового анализа с помощью рентгеновского дифрактометра SmartLab (RIGAKU) ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр). Диапазон съемки 10–80 град 2θ , шаг 0.01 град, скорость 1 град/мин. Идентификацию фаз осуществляли при помощи базы данных порошковых рентгенографических стандартов PDF (JCPDICDD), PDF-2. Индексирование решетки проводили методами графического анализа.

В настоящей работе для исследования морфологии, размера и распределения частиц по размерам в исходных порошках использовали метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием просвечивающего электронного микроскопа Jeol 2100 (ускоряющее напряжение 200 кВ).

Метод растровой электронной микроскопии (РЭМ) (микроскоп Quanta 600) был использован для аттестации компактированных образцов.

Электропроводность и коэффициент Зеебека измеряли в диапазоне температур от 300 до 650 К с помощью

системы для измерения термоэлектрических характеристик (ZEM-3, ULVAC, Japan) в атмосфере гелия.

3. Экспериментальные результаты

Исследование синтезированных порошков с помощью просвечивающей электронной микроскопии демонстрирует сходную картину для всех составов и показывает, что полученный материал состоит из агломератов частиц неправильной формы со средним размером ~ 20 нм (рис. 1), однако отжиг в среде аргона в течение 30 мин при температуре 260°C приводит к образованию частиц гексагональной формы диаметром ~ 100 нм (см. вставку на рис. 1).

Данные рентгенофазового анализа представлены на рис. 2. Как следует из рис. 2, все свежеприготовленные порошки имеют одинаковую ромбоэдрическую кристаллическую структуру пространственной группы симметрии $R-3m$ и характеризуются наличием приме-

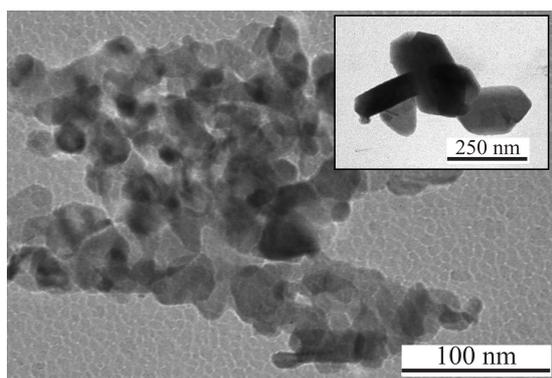


Рис. 1. Типичное ПЭМ-изображение порошка, свежеприготовленного и отожженного (вставка).

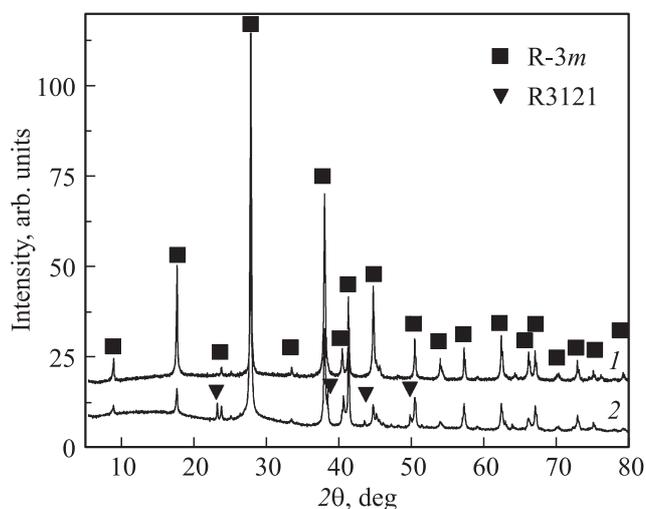


Рис. 2. Типичные рентгеновские дифрактограммы, характерные для свежесинтезированных порошков (1), компактированных и отожженных материалов (2).

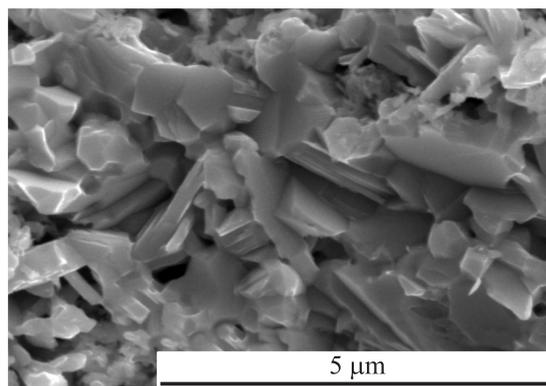


Рис. 3. Характерная микроструктура излома компактированных и отожженных образцов.

си элементарного теллура ~ 2 ат% (пространственная группа симметрии $R3121$).

Компактирование осуществлялось методом холодного изостатического прессования при давлении 250 МПа, время выдержки 2 мин. Полученные компакты отжигались в атмосфере аргона при температуре 410°C в течение 2 ч. Температура отжига была выбрана на основании дилатометрического исследования, которое показывает, что процесс спекания заканчивается при температуре порядка 407°C .

Отжиг в среде аргона не меняет параметров кристаллической решетки, но приводит к исчезновению примеси элементарного теллура (рис. 2). По данным рентгенофазового анализа установлено, что после отжига все материалы являются однофазными и имеют гексагональную кристаллическую структуру (пространственная группа симметрии $R-3m$).

Расчеты параметров кристаллической решетки показали, что введение легирующего атома в кристаллическую решетку теллурида висмута не приводит к их значительному изменению, что может быть связано с близкими значениями ковалентных радиусов висмута и легирующих атомов.

Исследование методом РЭМ показывает (рис. 3), что образцы имеют слоистую структуру со средним размером слоев 80 нм и средним размером зерна 1.6 мкм. Поры размером 30 нм наблюдаются по границам зерен, их образование при повышенных температурах может быть связано, с одной стороны, с коагуляцией точечных дефектов, возникающих в процессе рекристаллизации (вакансии), а с другой — с изменением стехиометрии, связанной с испарением теллура.

На рис. 4 представлены температурные зависимости удельного электрического сопротивления для экспериментальных образцов. Установлено, что легирование теллурида висмута РЗЭ позволяет значительно снизить удельное электрическое сопротивление. При температуре 300 К сопротивление Bi_2Te_3 имеет значение $290 \text{ мк} \cdot \text{Ом} \cdot \text{м}$, для $\text{Lu}_{0.1}\text{Bi}_{1.9}\text{Te}_3$, $\text{Yb}_{0.1}\text{Bi}_{1.9}\text{Te}_3$, $\text{Tm}_{0.1}\text{Bi}_{1.9}\text{Te}_3$, $\text{Er}_{0.1}\text{Bi}_{1.9}\text{Te}_3$ 45, 27, 25 и 35 $\text{мк} \cdot \text{Ом} \cdot \text{м}$

соответственно. Таким образом, введение в кристаллическую решетку атомов лантаноидов позволяет снизить электрическое сопротивление почти на порядок.

На рис. 5 представлены температурные зависимости коэффициента Зеебека (S) исследуемых образцов. Установлено, что все кривые имеют немонотонный характер, при увеличении температуры наблюдается увеличение значений коэффициента Зеебека, затем после достижения максимальных значений наблюдается плавное снижение. Такое немонотонное поведение зависимости коэффициента Зеебека от температуры свидетельствует о наличии во всех образцах двух типов носителей заряда (n - и p -типа). Однако, учитывая тот факт, что коэффициент Зеебека во всем температурном интервале для всех образцов имеет отрицательное значение, можно утверждать, что все исследуемые материалы являются полупроводниками n -типа.

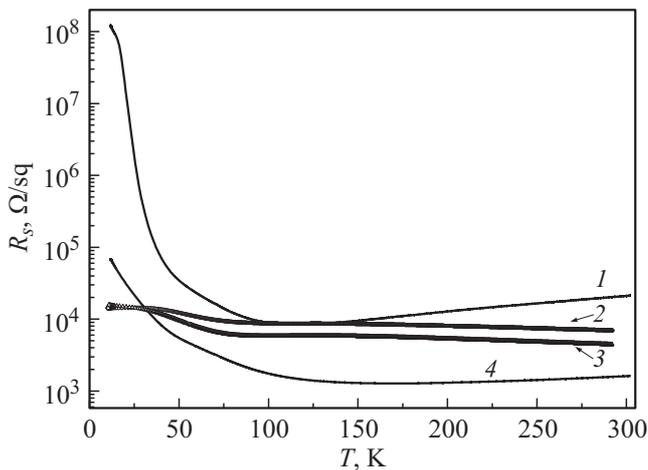


Рис. 4. Температурные зависимости удельного электрического сопротивления исследуемых образцов.

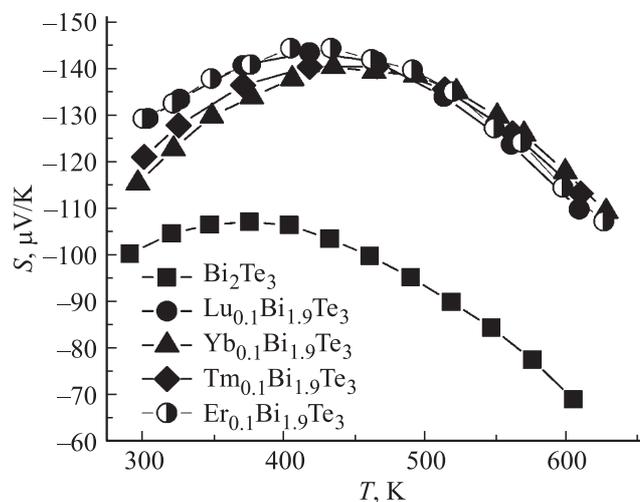


Рис. 5. Температурные зависимости коэффициента Зеебека исследуемых образцов.

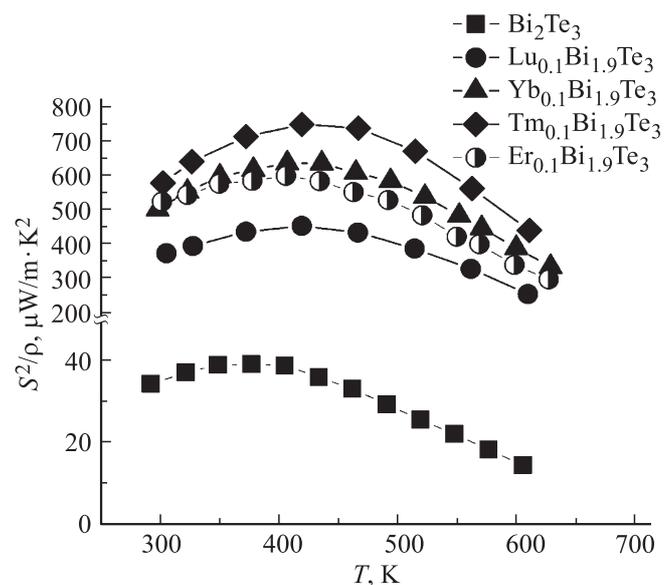


Рис. 6. Температурные зависимости фактора мощности исследуемых образцов.

Можно заметить, что существенных отличий между значениями коэффициента Зеебека для легированных образцов во всем температурном диапазоне не наблюдается, но его значение для образца Bi_2Te_3 существенно ниже. Отсюда можно сделать вывод, что наибольшее значение фактора мощности среди легированных образцов будет иметь материал с наименьшим значением удельного электрического сопротивления, что подтверждается результатами, представленными на рис. 6.

4. Заключение

Порошки Bi_2Te_3 и $\text{R}_{0.1}\text{Bi}_{1.9}\text{Te}_3$ (где $\text{R} = \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$), полученные методом сольвотермально-микроволнового синтеза, имеют сходную морфологию и представлены агломератами частиц со средним размером ~ 20 нм. Дополнительный отжиг порошка в среде аргона при температуре 250°C способствует образованию частиц гексагональной морфологии со средним размером ~ 100 нм.

Все свежеприготовленные порошки имеют одинаковую ромбоэдрическую кристаллическую структуру пространственной группы $R-3m$ и характеризуются наличием примеси элементарного теллура (~ 2 ат%).

Компактирование методом холодного изостатического прессования с последующим отжигом в инертной среде аргона позволяет получать наноструктурные материалы.

Отжиг в среде аргона не меняет параметров кристаллической решетки, но приводит к исчезновению примеси элементарного теллура.

Показано, что легирование теллурида висмута лантаноидами оказывает положительное влияние на функциональные электрофизические свойства исследованных

соединений. Установлено, что максимальное значение фактора мощности имеет образец состава $Tm_{0.1}Bi_{1.9}Te_3$. Можно предположить, что увеличение термоэлектрической добротности материалов на основе теллурида висмута, легированного различными лантаноидами, возможно при их одновременном наноструктурировании.

Список литературы

- [1] Л.П. Булат, А.И. Драбкин, В.В. Каратаев, В.Б. Освенский, Д.А. Пшенай-Северин. ФТТ, **52** (9), 1712 (2010).
- [2] А.А. Снарский, А.К. Сарычев, И.В. Безсуднов, А.Н. Лагарьков. ФТП, **46** (5), 677 (2012).
- [3] Л.П. Булат, Д.А. Пшенай-Северин. ФТТ, **52** (3), 452 (2010).
- [4] F. Wu, H.Z. Song, F. Gao, W.Y. Shi, J.F. Jia, X. Hu. J. Electron. Mater., **42**, 1140 (2013).
- [5] А.В. Шевельков. Успехи химии, **77** (1), 3 (2008).
- [6] X.H. Ji, X.B. Zhao, Y.H. Zhang, B.H. Lua, H.L. Ni. J. Alloys Comp., **387**, 282 (2005).
- [7] F. Wu, H.Z. Song, J.F. Jia, F. Gao, Y.J. Zhang, X. Hu. Phys. Status Solidi A, **210**, 1183 (2013).
- [8] W.Y. Shi, F. Wu, K.L. Wang, J.J. Yang, H.Z. Song, X. Hu. J. Electron. Mater., **43**, 3162 (2014).
- [9] J. Yang, F. Wu, Z. Zhu, L. Yao, H. Song, X. Hu. J. Alloys Comp., **619**, 401 (2015).

Редактор А.Н. Смирнов

Synthesis and electrical properties of Bi_2Te_3 -based thermoelectric materials doped with Er, Tm, Yb and Lu

M.N. Yaprlyntsev, R.A. Lyubushkin, O.N. Soklakova, O.N. Ivanov

Belgorod National Research University,
308015 Belgorod, Russia

Abstract Abstract Nanopowders of Bi_2Te_3 and $R_{0.1}Bi_{1.9}Te_3$ (where R=Er, Tm, Yb, Lu) were obtained by solvothermal-microwave synthesis. Powdery materials were compacted by cold isostatic compression with the following annealing in argon medium. The influence of doping agent on the structure and the characteristics of the derived materials were investigated. It was demonstrated that the substitution of rare earth element (2 at%) into bismuth telluride lattice leads to decrease of the electric resistivity and to increase of the Seebeck coefficient. The best thermoelectric properties was obtained for the sample of bismuth telluride alloyed with thulium.