

УДК 621.315.592

ВЛИЯНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ НА ТЕРМОЭЛЕКТРОДВИЖУЩУЮ СИЛУ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО КОМПОЗИТА СИСТЕМЫ Bi_2Te_3 (МАТРИЦА) + $x\text{Ni}$ (НАПОЛНИТЕЛЬ)

© 2023 г. М. Жежу^{1, *}, А. Е. Васильев², О. Н. Иванов^{1, 2}

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Белгородский государственный технологический университет имени В.Г. Шухова”, Белгород, Россия

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Белгородский государственный национальный исследовательский университет”, Белгород, Россия

*E-mail: marina_jeju@mail.ru

Поступила в редакцию 05.12.2022 г.

После доработки 23.12.2022 г.

Принята к публикации 27.02.2023 г.

Установлены закономерности влияния содержания ферромагнитного наполнителя на особенности микроструктуры включений “ядро Ni–оболочка NiTe_2 ”, изменения коэффициента Зеебека и концентрации электронов в образцах композитов Bi_2Te_3 (матрица) + $x\text{Ni}$ (наполнитель) с $x = 0.00; 0.50; 0.85; 1.25$ и 1.50 мас. % Ni. Показано, что коэффициент Зеебека в композитах $x = 0.50$ и 0.85 мас. % Ni превышает расчетные значения, что может быть связано с дополнительным рассеянием электронов на магнитных моментах атомов “ядер” включений.

DOI: 10.31857/S0367676523701363, EDN: VKPKIX

ВВЕДЕНИЕ

Термоэлектрические генераторы, осуществляющие прямое преобразование тепловой энергии в электрическую (за счет эффекта Зеебека), применяют для энергоснабжения труднодоступных потребителей энергии, аппаратов для изучения дальнего космоса, станций антикоррозионной защиты газопроводов и т.д. Эффективность генераторов зависит от свойств используемого материала, в том числе, от коэффициента Зеебека. Повышение коэффициента Зеебека приводит к повышению термоэлектрической добротности материала. Известно, что для повышения добротности в материале необходимо формировать специфическую дефектную структуру [1–3]. Целенаправленно созданные в термоэлектрике дефекты различной природы, размера и размерности являются центрами рассеяния, как для электронов, так и для фононов. Рассеяние электронов влияет на электропроводность и термо-ЭДС термоэлектрического материала, а рассеяние фононов определяет решеточный вклад в его полную теплопроводность. Композиты (нанокомпозиты), состоящие из матрицы на основе термоэлектрического материала и наполнителя различной природы, представляют собой пример материала, в которых эффективными центрами рассеяния электронов и фононов являются включения наполнителя, случайным или упорядоченным обра-

зом распределенные внутри матрицы. Перспективным классом термоэлектрических композитов являются композиты с магнитоактивными включениями (Ni, Fe, Co, Gd), атомы которых обладают магнитными моментами [4–8]. В таких композитах может происходить дополнительное рассеяние электронов на магнитных моментах атомов. Раньше на примере термоэлектрического композита, состоящего из матрицы $\text{Bi}_{0.37}\text{Sb}_{1.63}\text{Te}_3$ с магнитоактивными включениями GdCo_2 , было показано, что такое дополнительное рассеяние может приводить к увеличению термо-ЭДС композита, выражаемого с помощью коэффициента Зеебека и, следовательно, к увеличению термоэлектрической добротности композита [9].

Целью настоящей работы было обнаружение возможного эффекта повышения термо-ЭДС (коэффициент Зеебека) в композите системы Bi_2Te_3 (матрица) + Ni (наполнитель) с различным содержанием наполнителя. Выбранный в качестве матрицы композита теллурид висмута, используется в качестве одного из компонент твердых растворов Bi_2Te_3 – Bi_2Se_3 (с электронным типом проводимости) и Bi_2Te_3 – Sb_2Te_3 (с дырочным типом проводимости), которые находят широкое применение при создании различных низкотемпературных термоэлектрических электрогенераторов и твердотельных холодильников [10].

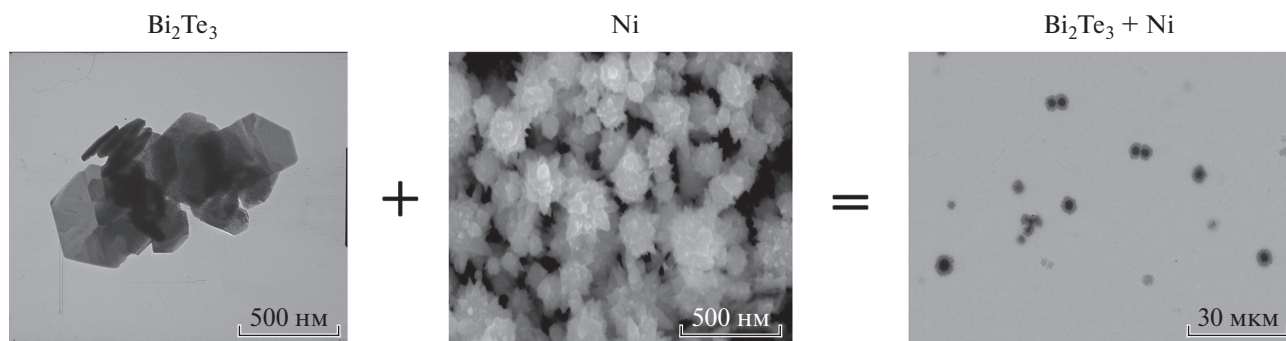


Рис. 1. Схема формирования микроструктуры “матрица–наполнитель” в композите $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + 0.5 \text{ мас. \% Ni}$ в процессе искрового плазменного спекания исходных порошков материала матрицы Bi_2Te_3 и материала наполнителя Ni. Типичные частицы в порошках матрицы и наполнителя представлены на соответствующих РЭМ-изображениях. BSE-изображение (справа) полированной поверхности композита позволяет визуализировать по композиционному контрасту (оттенку серого цвета) темно-серые включения наполнителя, распределенные в светло-серой матрице.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для получения композитов системы $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + x\text{Ni}$ с различным содержанием Ni ($x = 0.00, 0.50, 0.85, 1.25$ и 1.50 мас. \% Ni) вначале синтезировали исходные порошки Bi_2Te_3 и Ni. Для синтеза исходного порошка Bi_2Te_3 брали в качестве прекурсоров оксиды Bi_2O_3 и TeO_2 высокой степени чистоты, которые растворяли в этиленгликоле. Для контроля значения pH, в раствор добавляли в качестве щелочного агента КОН. Полученный раствор переносили в колбу, которую затем нагревали до кипения для испарения воды. Затем колбу герметично закрывали обратным холодильником и выдерживали при температуре 458 К в течение 4 ч. Полученную в результате данного процесса суспензию охлаждали до комнатной температуры. Синтезированный порошок из суспензии выделяли фильтрованием, очищали 3-кратной промывкой этанолом и ацетоном и высушивали в атмосфере аргона при температуре 523 К в течение 2 ч. Для синтеза порошка Ni растворяли 5 г $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 400 мл этиленгликоля, и в полученный раствор добавляли 10 г КОН. Далее реакционную смесь нагревали до температуры 353 К при интенсивном перемешивании для достижения однородного состояния. Полученный в данном процессе золь охлаждали до комнатной температуры, затем в него медленно добавляли гидразингидрат и нагревали до температуры 373 К, при которой выдерживали 1 ч для завершения процесса восстановления $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^0$. Синтезированный порошок Ni собирали неодимовым магнитом и промывали этанолом и ацетоном для удаления органических примесей. Для приготовления композитов исходные порошки Bi_2Te_3 и Ni брали в соотношении, соответствующем определенному значению x , тщательно перемешивали с помощью планетарной мельницы в течение 30 мин, и полученную смесь порошков подверга-

ли искровому плазменному спеканию (установка SPS-25/10) при давлении 40 МПа и температуре 573 К в течение 2 мин. Растровую электронную микроскопию (РЭМ, микроскоп Nova NanoSEM 450) применяли для изучения особенностей микроструктуры композитов. Для установления особенностей распределения фаз материалов матрицы и наполнителя композитов использовали метод BSE (метод обратно рассеянных электронов). Коэффициент Зеебека S (коэффициент термо-ЭДС или термо-ЭДС) композитов измеряли с помощью установки ZEM-3 дифференциальным методом. Концентрация электронов в композитах с различным содержанием наполнителя была определена на основе изучения эффекта Холла (установка Mini Cryogen Free).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Формирование необходимой микроструктуры “матрица–наполнитель” в композитах $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + x\text{Ni}$ при искровом плазменном спекании исходных порошков материала матрицы и материала наполнителя для композита с $x = 0.50 \text{ мас. \% Ni}$ схематически показано на рис. 1. В левой части рисунка приведены РЭМ-изображения типичных частиц в исходных порошках Bi_2Te_3 и Ni. Исходный порошок Bi_2Te_3 соответствовал пространственной группе симметрии $R3m$ с параметрами кристаллической решетки $a = 0.4354 \text{ нм}$ и $c = 3.035 \text{ нм}$ и состоял преимущественно из гексагональных пластин со средним размером несколько сотен нм и толщиной $\sim 100 \text{ нм}$. Исходный порошок Ni соответствовал гранецентрированной кубической фазе $Fm3m$ с параметром кристаллической решетки $a = 0.3525 \text{ нм}$ и состоял из агломерированных образований, имеющих форму, близкую к сферической с диаметром сферы 150–200 нм. Агломераты состояли из отдельных частиц неправильной формы и с размером не-

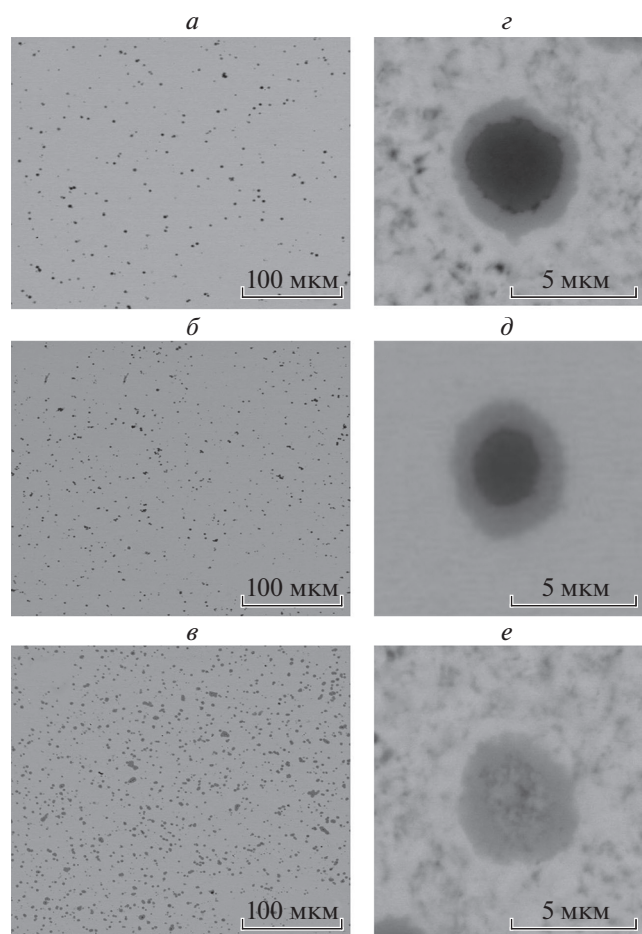


Рис. 2. BSE-изображения полированных поверхностей и типичных включений для образцов композита $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + x\text{Ni}$ с $x = 0.50$ (а и з), 0.85 (б и д) и 1.50 (в и е).

скольких десятков нм, т.е. исходный порошок Ni состоял из многочастичных образований. Агломерирование отдельных частиц Ni в сферические образования в процессе синтеза исходного порошка может быть связано с их ферромагнитным взаимодействием (температура Кюри для Ni равна 628 K). В правой части рис. 1 приведено BSE-изображение полированной поверхности материала, полученного из исходных порошков Bi_2Te_3 и Ni. На BSE-изображении фазы матрицы и наполнителя композита четко визуализируются по степени композиционного контраста, что связано с тем, что фаза материала, состоящая из атомов с более высоким средним порядковым номером, отражает большее количество электронов, формируя, таким образом, более светлые области на изображении. Легко видеть, что в исследуемом композите включения наполнителя, соответствующие темно-серым “островкам”, случайным образом распределены в светло-серой матрице. Такая идентификация фаз материалов матрицы и наполнителя была ранее подтверждена на основе

рентгенофазового анализа и изучения элементного состава композитов $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + x\text{Ni}$ [6]. Поверхностная плотность включений наполнителя (количество включений на единицу поверхности) увеличивается с увеличением концентрации x (рис. 2). Включения наполнителя в композитах с различным содержанием Ni имеют структуру типа “ядро–оболочка”. Как было показано ранее [6], “ядро” включения соответствует ферромагнитному Ni, тогда как “оболочка” соответствует новой фазе NiTe_2 , которая формируется в результате химической реакции $\text{Ni}^0 + 2\text{Te}^{2-} \rightarrow \text{NiTe}_2$ между материалами наполнителя и матрицы в процессе искрового плазменного спекания соответствующих исходных порошков, и не является ферромагнитной. Микроструктуру включений Ni@NiTe_2 можно характеризовать толщиной “оболочки” l и радиусом “ядра” R . Принимая во внимание соотношение l/R , все включения можно условно разделить на три основных типа. Включения первого типа состоят из большого ядра, но тонкой оболочки, т.е. $R >$ (или \gg) l . Для второго типа R и l примерно равны друг другу. Во включениях третьего типа преобладает оболочка, т.е. $l >$ (или \gg) R . Было установлено, что при увеличении содержания Ni в исследуемых композитах происходит постепенный переход от включений первого типа через включения второго типа к включениям третьего типа. BSE-изображения типичных включений, подтверждающих эту тенденцию, также показаны на рис. 2. Для образца с $x = 0.50$ мас. % Ni во включениях “ядро Ni–оболочка NiTe_2 ” преобладает “ядро”, в образце с $x = 0.85$ мас. % Ni формируются включения с примерно равными долями “ядра” и “оболочки”, наконец, в образце с $x = 1.50$ мас. % Ni преобладающими являются включения, состоящие только их материала “оболочки”. Первичным механизмом формирования включений Ni@NiTe_2 является высокотемпературное диффузионное перераспределение атомов материалов матрицы и наполнителя в процессе синтеза композита из исходных порошков матрицы и наполнителя. Именно эта диффузия инициирует химическую реакцию $\text{Ni}^0 + 2\text{Te}^{2-} \rightarrow \text{NiTe}_2$. Увеличение доли “оболочки” и соответствующее уменьшение доли “ядра” во включениях композитов $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + x\text{Ni}$ с увеличением содержания Ni свидетельствует об активизации процесса диффузии во время искрового плазменного спекания, т.е. об увеличении коэффициента диффузии. Однако температура и длительность искрового плазменного спекания порошков для всех образцов с различными x были одинаковыми. В этом случае логично считать, коэффициент диффузии не должен зависеть от x . Чтобы объяснить наблюдаемые изменения микроструктуры включений, рассмотрим физические механизмы, действующие в процессе искро-

вого плазменного спекания при одновременном воздействии на спекаемый порошок одноосного давления и импульсного электрического тока. Известно, что при этом необходимо учитывать действие несколько электрических, механических и тепловых факторов [11]. Спекание инициируется под действием импульсов электрического тока, который проходит через частицы спекаемого порошка, находящиеся под постоянным механическим давлением. За счет выделения джоулева тепла, сдавливаемые частицы нагреваются в точках контакта за счет повторяющихся искровых разрядов, которые действуют в зазорах между контактирующими частицами, что приводит к более быстрой термоактивационной диффузии атомов спекаемого материала. Удельное электрическое сопротивление Ni и Bi_2Te_3 существенно различаются. При комнатной температуре удельное сопротивление Ni составляет $\sim 6.5 \cdot 10^{-2}$ мкОм \cdot м [12], тогда как удельное сопротивление Bi_2Te_3 , используемого при приготовлении композитов $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + x\text{Ni}$, равно ~ 23 мкОм \cdot м [7]. Поэтому внедрение Ni в Bi_2Te_3 приведет к развитию сильной электрической неоднородности композита. Пространственное распределение электрических неоднородностей будет перераспределять электрический ток таким образом, что ток будет преимущественно течь через области с меньшим сопротивлением, т.е. через включения Ni [13]. При увеличении содержания Ni число таких включений будет увеличиваться, что приведет к тому, что большая часть импульсного тока будет протекать через включения, локально разогревая их и, соответственно, увеличивать коэффициент диффузии Ni в матрице Bi_2Te_3 . Следовательно, реакция $\text{Ni}^0 + 2\text{Te}^{2-} \rightarrow \text{NiTe}_2$ будет ускоряться, что и приведет к экспериментально наблюдаемому увеличению доли “оболочки” во включениях Ni@NiTe₂.

На рис. 3а приведены температурные зависимости коэффициента Зеебека, снятые в интервале температур 290–550 К на образцах композита $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + x\text{Ni}$ с различным содержанием Ni. Отрицательный знак S свидетельствует о том, что основными носителями тока в образцах являются электроны. Эти зависимости являются типичными для соединений на основе Bi_2Te_3 [14, 15]. На всех кривых $S(T)$ наблюдается максимум при температуре ~ 400 К. Наблюдаемый с увеличением температуры рост $S(T)$ ниже температуры максимума соответствует поведению термо-ЭДС, характерному для вырожденного электронного полупроводника, для которого концентрация электронов практически не зависит от температуры. Выше температуры максимума коэффициент Зеебека уменьшается с ростом температуры, что связано с наступлением собственной проводимости, сопровождающейся термической генераци-

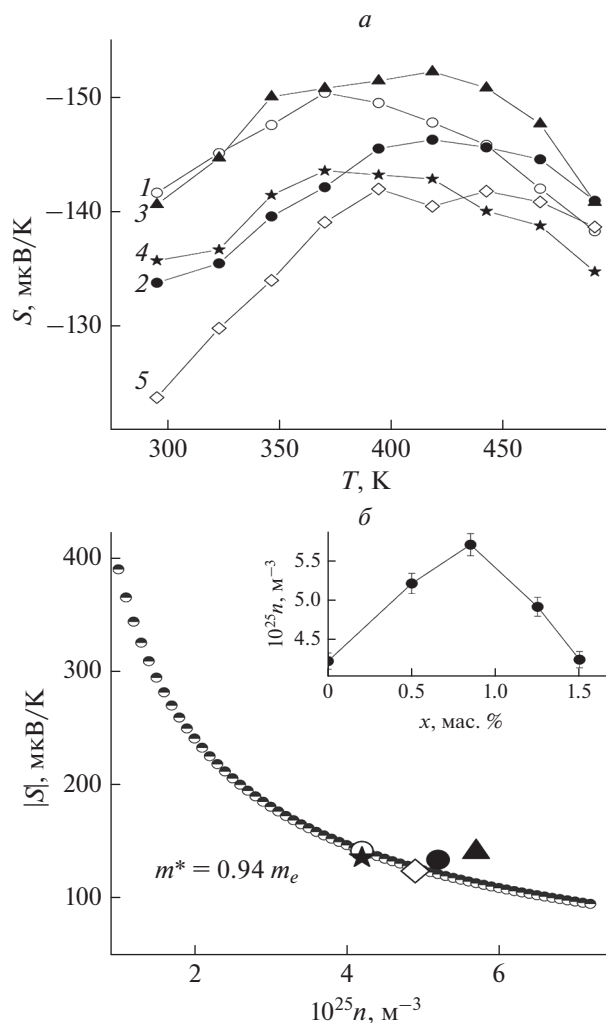


Рис. 3. Температурные зависимости коэффициента Зеебека для образцов композита $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + x\text{Ni}$ (а) с $x = 0.00$ (кривая 1); 0.50 (2); 0.85 (3); 1.25 (4) и 1.50 (5). Зависимость коэффициента Зеебека от концентрации электронов при температуре 300 К, рассчитанная для $m^* = 0.94m_0$ (б). Символами показаны экспериментальные значения S для образцов композита $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + x\text{Ni}$ с различным содержанием Ni (символы для различных x соответствуют символам кривых на рис. 3а). На вставке показана зависимость концентрации электронов от содержания Ni.

ей электронно-дырочных пар. Поскольку знак S для дырок положительный, коэффициент Зеебека будет постепенно уменьшаться при увеличении температуры. Видно, что зависимости $S(T)$ зависят от содержания Ni, но это влияние на термо-ЭДС является достаточно сложным, что может быть связано с тем, что несколько механизмов (изменение концентрации электронов, изменение концентрации, размера и микроструктуры включений “ядро Ni–оболочка NiTe₂”, измене-

ние степени текстурирования и т.д.) могут одновременно и взаимосвязано влиять на термо-ЭДС.

Для точного определения влияния ферромагнитного наполнителя на термо-ЭДС композитов $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + x\text{Ni}$ с различными x , используем подход, ранее предложенный для анализа влияния включений GdCo_2 на термо-ЭДС $\text{Bi}_{0.37}\text{Sb}_{1.63}\text{Te}_3$ [9]. Для этого необходимо знать изменение концентрации электронов n в композитах при изменении содержания наполнителя. Зависимость $n(x)$, полученная с помощью изучения эффекта Холла при комнатной температуре, показана на вставке к рис. 3б. Эта зависимость имеет максимум при $x = 0.85$ мас. % Ni. Очевидно, что источником электронов в композитах является металлический Ni, находящийся во включениях. При увеличении x , с одной стороны, увеличивается содержание Ni в исходных порошках наполнителя, что должно приводить к увеличению n в композитах, а с другой стороны, при спекании композитов уменьшается доля “ядра Ni” во включениях Ni@NiTe₂ (рис. 2), что должно приводить к уменьшению n . Иными словами, при увеличении x число включений наполнителя хотя и растет, но доля металлического Ni во включениях уменьшается. В результате конкурирующего действия этих двух тенденций на зависимости $n(x)$ и появляется соответствующий максимум.

Учтем, что S и n связаны друг с другом с помощью следующего выражения

$$S = \frac{2k_B^2 T m^*}{3e\hbar^2} \left(\frac{\pi}{3n}\right)^{2/3} \left(\frac{3}{2} + \gamma\right), \quad (1)$$

где k_B – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, e – заряд электрона, \hbar – постоянная Планка, m^* – эффективная масса электрона и γ – фактор рассеяния.

Эффективную массу электрона для чистого Bi_2Te_3 (без наполнителя) рассчитывали в рамках модели простой параболической зоны с использованием выражения

$$n = 4\pi \left(\frac{2m^* k_B T}{h^2}\right)^{3/2} F_{1/2}(\eta), \quad (2)$$

где $F_{1/2}(\eta)$ – интеграл Ферми для зоны проводимости и η – приведенный уровень Ферми.

Далее, экспериментальную зависимость $S(T)$ использовали для определения значения интеграла Ферми. Расчет с помощью выражения (2) и со значениями $F_{1/2}(\eta) = 1.6487$ и $T = 300$ К, позволил получить $m^* = 0.94m_e$ (m_e – масса свободного электрона). Зависимость $|S| = f(n)$, построенная для данного значения эффективной массы электрона с помощью выражения (1), показана на рис. 3б, на этом же рисунке показаны экспериментальные значения коэффициента Зеебека, из-

меренные при комнатной температуре для образцов композита $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + x\text{Ni}$ с различным содержанием Ni, и, следовательно, с различными значениями n (символы для различных x соответствуют символам кривых на рис. 3а). Видно, что значения коэффициента Зеебека для образцов с $x = 0.00, 1.25$ и 1.50 мас. % Ni хорошо согласуются с расчетной кривой $|S| = f(n)$, тогда как значения $|S|$ для образцов с $x = 0.50$ и 0.85 мас. % Ni лежат несколько выше этой кривой. Такое отклонение экспериментальных значений от расчетной кривой может свидетельствовать о появлении дополнительного механизма рассеяния электронов в композитах с данными x . Этот механизм может приводить к увеличению коэффициента Зеебека через увеличение фактора рассеяния γ в выражении (1). Следует заметить, что в образце с $x = 0.00$ мас. % Ni включения отсутствуют, в образцах с $x = 1.25$ и 1.50 мас. % Ni включений Ni@NiTe₂ много, но во включениях преобладает “оболочка NiTe₂”, а не ферромагнитное “ядро Ni”, и только в образцах с $x = 0.50$ и 0.85 мас. % Ni существуют включения с преобладающим “ядром Ni” (для этих концентраций Ni растет и концентрация электронов, т.е. в этом случае металлические “ядра Ni” эффективно работают как источник легирующей примеси). Тогда можно сделать вывод, что дополнительным механизмом рассеяния электронов в композитах с $x = 0.50$ и 0.85 мас. % Ni, приводящим к повышенным значениям коэффициента Зеебека, является рассеяние электронов на магнитных моментах атомов Ni, входящих в состав “ядра” включений Ni@NiTe₂.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в композитах $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + x\text{Ni}$ с определенным содержанием наполнителя, термо-ЭДС может возрастать за счет рассеяния электронов на магнитных моментах атомов Ni, входящих в состав “ядра” включений “ядро Ni–оболочка NiTe₂”. Изменяя содержание Ni, можно получить образцы с различной долей “ядра” и “оболочки” во включениях; такие образцы будут обладать различной эффективностью рассеяния электронов.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Saito W., Hayashi K., Dong J. et al. // Sci. Reports. 2020. V. 10. Art. No. 2020.
2. Dong X., Cui W., Liu W.-D. et al. // J. Mater. Sci. Technol. 2021. V. 86. P. 204.
3. Zhou C., Lee Y.K., Cha J. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 2018. V. 140. P. 9282.

4. Zhao W., Liu Z., Wei P. et al. // Nature Nanotechnol. 2017. V. 12. P. 55.
5. Zhao W., Liu Z., Sun Z. et al. // Nature. 2017. V. 13. P. 247.
6. Ivanov O., Yaprincev M., Vasil'ev A. et al. // Chin. J. Phys. 2022. V. 77. P. 24.
7. Иванов О.Н., Япрынцеv М.Н., Васильев А.Е. и др. // Стекло и керамика. 2021. № 11. С. 23; Ivanov O., Yaprincev M., Vasil'ev A. et al. // Glass Ceram+. 2022. V. 78. No. 11. P. 442.
8. Иванов О.Н., Япрынцеv М.Н., Васильев А.Е. и др. // Стекло и керамика. 2022. № 5. С. 31; Ivanov O., Yaprincev M., Vasil'ev A. et al. // Glass Ceram+. 2022. V. 95. No. 5. P. 31.
9. Li C., Ma S., Cui W. et al. // Mater. Today Phys. 2021. V. 19. Art. No. 100409.
10. Goldsmid H.J. // Materials. 2014. V. 7. P. 2577.
11. Chaim R. // Mater. Sci. Engin. A. 2007. V. 443. No. 1–2. P. 25.
12. Farrell T., Greig D. // J. Phys. C. 1968. V. 1. P. 1359.
13. Xu R., Husmann A., Rosenbaum T.F. et al. // Nature. 1997. V. 390. P. 57.
14. Perera D., Tokita M., Moricca S. // J. Eur. Ceram. Soc. 1997. V. 18. P. 401.
15. Song S.-X., Wang Z., Shi G.-P. // Ceram. Int. 2013. V. 39. P. 1393.

Effect of microstructure on the thermo-power of thermoelectric composite of the Bi_2Te_3 (matrix) + $x\text{Ni}$ (filler) system

M. Zhezhu^{a,*}, A. E. Vasil'ev^b, O. N. Ivanov^{a,b}

^a Belgorod State Technological University, Belgorod, 308012 Russia

^b Belgorod State University, Belgorod, 308015 Russia

*e-mail: marina_jeju@mail.ru

The patterns of effect of the ferromagnetic filler content on the features in the microstructure of “Ni core–shell NiTe_2 ” inclusions, changes in the Seebeck coefficient and electron concentration in samples of the Bi_2Te_3 (matrix) + $x\text{Ni}$ (filler) composites with $x = 0.00; 0.50; 0.85; 1.25$ and 1.50 wt % have been found. It is shown that the Seebeck coefficient in the composites $x = 0.50$ and 0.85 exceeds the calculated values, which may be due to additional scattering of electrons by the magnetic moments of inclusion atoms.