

УДК 537.32; 538.93

Галушак М.О.¹, Криницький О.С.¹, Фреїк Д.М.²

¹Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу,
вул. Карпатська, 15, Івано-Франківськ, 76001, Україна;

²Фізико-хімічний інститут Прикарпатського національного університету
ім. Василя Стефаника вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна.

ТЕРМОЕЛЕКТРИКА ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ НА ОСНОВІ ПЛЮМБУМ ТЕЛУРИДУ

Здійснено огляд робіт, присвячених проблемам отримання і дослідження комплексу термоелектричних властивостей твердих розчинів на основі плюмбум телуриду і халькогенідних сполук інших елементів Періодичної таблиці, перспективних для середньотемпературної області (500 - 850) К. Показано хімічні склади, технологічні фактори і температурні інтервали, за яких матеріали мають оптимальні параметри: питому електропровідність (σ), коефіцієнт Зесбека (S), теплопровідність (χ), а також питому термоелектричну потужність ($S^2\sigma$), термоелектричну добротність ($Z = S^2\sigma/\chi$) та безрозмірну термоелектричну добротність (ZT).

Ключові слова: термоелектрика, плюмбум телурид, тверді розчини, технологія, термоелектрична добротність.

A review of works dealing with the problems of obtaining and research on a set of thermoelectric properties of solid solutions based on lead telluride and chalcogenide compounds of other periodic table elements holding good prospects for medium temperature range (500-850) K is made. Chemical compositions, processing factors and temperature ranges whereby the materials have optimal parameters, namely the electric conductivity (σ), the Seebeck coefficient (S), the thermal conductivity (χ), as well as the specific thermoelectric power ($S^2\sigma$), the thermoelectric figure of merit ($Z = S^2\sigma/\chi$) and the dimensionless thermoelectric figure of merit (ZT) are indicated.

Key words: thermoelectricity, lead telluride, solid solutions, technology, thermoelectric figure of merit.

Вступ

Можливості прямого перетворення теплової енергії в електричну уже давно привертають увагу дослідників та розробників різної апаратури. За останні роки термоелектричні явища набувають все ширшого практичного застосування. На їх основі створено унікальні за своїми параметрами термоелектричні генератори, які використовуються в космосі, під водою і в наземній (важкодоступній для обслуговування) апаратурі; сконструйовані генератори з ядерними джерелами тепла. Усе ширше використовується і термоелектричне охолодження. Малі габаритні розміри, практично необмежений ресурс роботи, висока надійність термоелектричних холодильників є визначальними у їх використанні в приладобудуванні, електроніці, медицині і біології [1]. Крім того, останні роки питання щодо підвищення ефективності перетворення теплової енергії в електричну набуло особливого значення у зв'язку з нестачею викопних видів палива та значними викидами в атмосферу великої кількості шкідливих газів, які забруднюють навколишнє середовище, пошкоджують озоновий шар Землі та викликають глобальні зміни клімату [1].

Ефективність використання термоелектричного матеріалу в першу чергу визначається його

можливістю досягнення високих значень термоелектричної добротності Z ($Z = S^2\sigma/\chi$, де S – коефіцієнт Зеебека, σ – питома електропровідність, χ – коефіцієнт теплопровідності) [2].

Більшість матеріалів на основі сполук IV-VI мають високі температури плавлення, поєднують в собі набір властивостей, які роблять їх придатними для практичного застосування. Зокрема сплави на основі $PbTe$ із вмістом $AgSbTe_2$ мають високі значення $ZT > 1$ як для n -, так і p -типу [3,4]. З появою сучасних методів синтезу і обробки, а також методів аналізу мікроструктури та хімічного складу, ці матеріали знову стали предметом інтенсивних досліджень. Найбільш значні успіхи в цій області досягнуто за реалізації твердих розчинів на основі $PbTe$ із низькими коефіцієнтами теплопровідності [5, 6].

У цьому огляді зроблено спробу продемонструвати деякі результати нових досліджень матеріалів на основі $PbTe$.

Сплави системи $PbTe-Ag_2Te$

Композит $(PbTe)_{50-x}(Ag_2Te)_{2x/3}$ із $x = 0, 1, 2, 3$ і 4 (що відповідає вмісту Pb 50, 49, 48, 47 і 46 ат. %) отримували таким чином [7]. Суміш елементів Pb , Ag і Te чистоти, 99.999 % або вище завантажували у кварцову ампулу, яку вакуумували до тиску $1,33 \cdot 10^{-3}$ Па і запаювали. Потім ампулу нагрівали до 1273 К (точка 1 на рис. 1) у вертикальній програмованій трубчастій печі із швидкістю 500 К/год. Після витримки за цієї температури упродовж 6 год. ампулу охолоджували і далі здійснювали відпал за 973 К (перший відпал, точка 2 на рис. 1) протягом 2 днів із загартуванням у воді. Для отримання гомогенного твердого розчину, ампулу повторно відпалювали (другий відпал, точка 3 на рис. 1) за 773 К упродовж 3 днів. Отримані злитки подрібнювали і компактували за допомогою гарячого пресування за 700 К упродовж години. Отримані сплави $PbTe:Na/Ag_2Te$ використовували для легування Na . Номінальною виявилася концентрація Na , що відповідає складу $[(Na_xPbTe_{1-x})_{0,945}(Ag_2Te)_{0,055}]$ із $x = 0-3\%$. Низькотемпературний відпал призводить до осадження Ag_2Te в пересиченій фазі сплаву. Низька теплопровідність ґратки $PbTe:Na/Ag_2Te$ у зв'язку з використанням нановключень Ag_2Te і відмінні електронні властивості через складну структуру валентної зони призводять до $ZT > 1.5$ за високих температур [7]. Крім того, є значні поліпшення середнього значення ZT і термоелектричної ефективності у всьому діапазоні температур порівняно з аналогічними матеріалами без наноструктур та із складною зонною структурою або з невеликими наноструктурами.

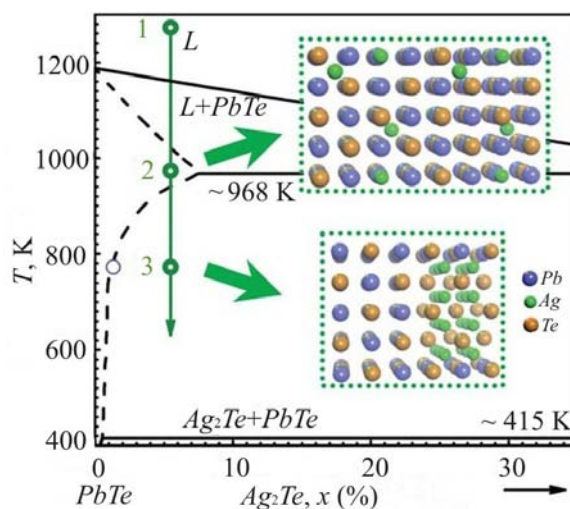


Рис. 1. Фазова діаграма системи $PbTe-Ag_2Te$ і процедури підготовки термоелектричного матеріалу [7].

Електричний опір $PbTe:Na/Ag_2Te$ нанокompatитів вищий, ніж у $PbTe:Na$ (рис. 2) за низьких температур, коли рівні легування майже такі ж ($p_H = 3.6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ для $PbTe:Na$ проти $p_H = 3.7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ для $PbTe:Na/Ag_2Te$). Подібно як у $PbTe:Na$ і ($n-PbTe$), електричний опір (ρ) зростає швидше, ніж як зазвичай очікується для системи, в якій домінує акустичне розсіювання ($\rho \propto T^{l-1.5}$, l – коефіцієнт розсіювання носіїв).

Теплопровідність (χ) зменшується на 50 % приблизно у всьому вимірюваному діапазоні температур через нановключення Ag_2Te (рис. 3). Спостережуване зниження χ лише частково зумовлено наявністю нановключень. Електропровідність зменшується і, отже, зменшується електронний компонент теплопровідності (χ_E), що і сприяє зниженню χ .

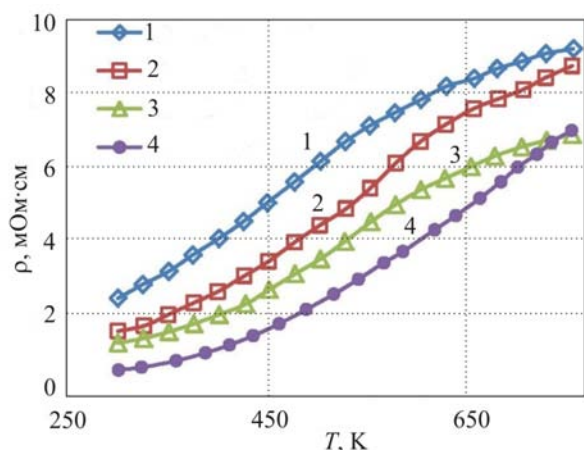


Рис. 2. Температурна залежність електричного опору для $PbTe:Na/Ag_2Te$ і $PbTe:Na$ [7].

- 1 – $PbTe:Na/Ag_2Te$ $2.5 \cdot 10^{19}$;
- 2 – $PbTe:Na/Ag_2Te$ $3.1 \cdot 10^{19}$;
- 3 – $PbTe:Na/Ag_2Te$ $3.7 \cdot 10^{19}$;
- 4 – $PbTe:Na$ $3.6 \cdot 10^{19}$.

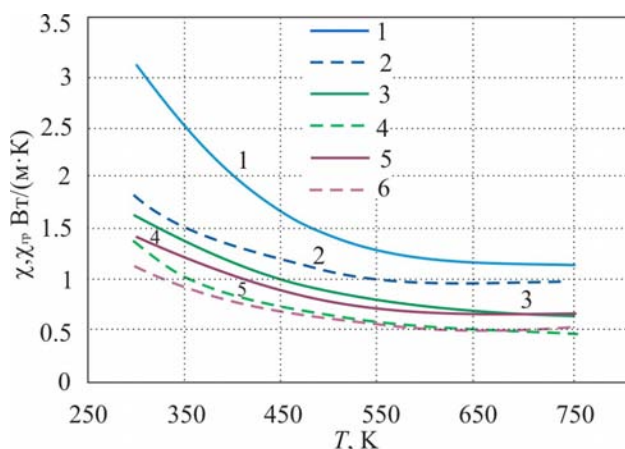


Рис. 3. Температурні залежності загальної (χ) і ґраткової (χ_{gr}) теплопровідності для сплаву $PbTe:Na/Ag_2Te$ у порівнянні з $PbTe:Na$ [7].

- 1 – $PbTe:Na$ χ ;
- 2 – $PbTe:Na$ χ_{gr} ;
- 3 – $PbTe:Na/Ag_2Te$ $3.7 \cdot 10^{19}$ χ ;
- 4 – $PbTe:Na/Ag_2Te$ $3.7 \cdot 10^{19}$ χ_{gr} ;
- 5 – $PbTe:Na/Ag_2Te$ $3.1 \cdot 10^{19}$ χ ;
- 6 – $PbTe:Na/Ag_2Te$ $3.1 \cdot 10^{19}$ χ_{gr} .

Тверді розчини $PbTe-Sb_2Te_3$

З метою отримання твердих розчинів $PbTe-Sb_2Te_3$ на основі п्लомбум телуриду (рис. 4) спочатку були синтезовані сполуки $PbTe$ і Sb_2Te_3 з використанням елементів свинцю, телуру і сурми, які завантажували у вакуумовану кварцову ампулу і поміщали у піч, що нагрівали до температури плавлення упродовж 1 год [8,9]. Після цього отримані сплави змішували у відповідному стехіометричному співвідношенні і завантажували у вакуумовані кварцові ампули, які були поміщені в піч і їх розплавляли за 1250K упродовж 1 год. з наступним охолодженням зі швидкістю 98 K/год (рис. 4). Отримані злитки використовували для вимірювання термоелектричних властивостей (рис. 5).

Питомий електричний опір для $PbTe$ від вмісту Sb_2Te_3 спочатку різко зменшується, коли кількість Sb_2Te_3 менша, ніж 0.03 мол. %, а потім повільно зменшується із збільшенням вмісту

Sb_2Te_3 (рис.5 – ▲). Результати досліджень показують, що характер впливу Sb_2Te_3 як легуючої домішки варіюється під впливом високого тиску і за високої температури [9].

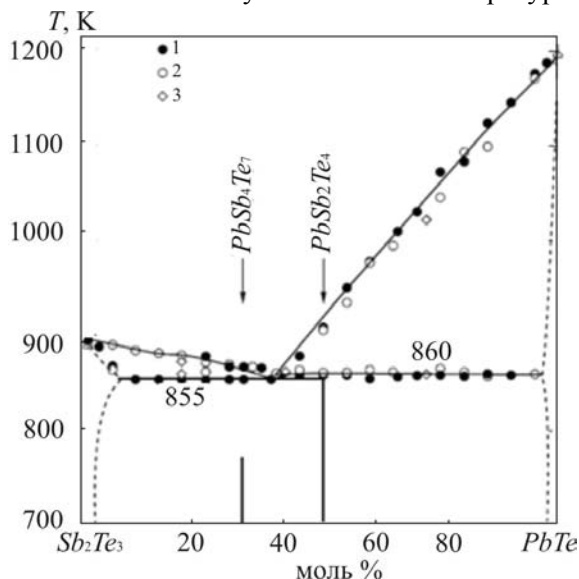


Рис. 4. Фазова діаграма системи $PbTe-Sb_2Te_3$ [8].

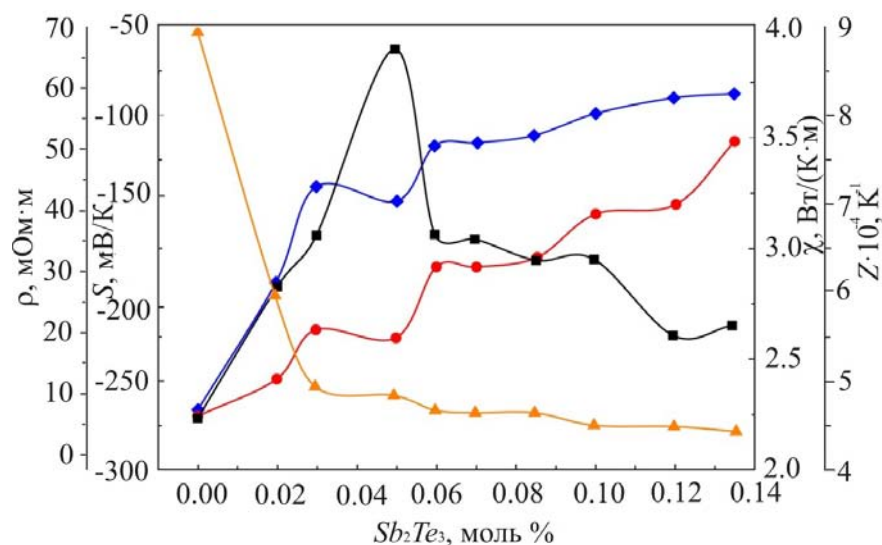


Рис. 5. Залежності питомого електричного опору (ρ – ▲), коефіцієнта Зеебека (S – ◆), теплопровідності (χ – ●), добротності (Z – ■) $(PbTe)_{100-x}(Sb_2Te_3)_x$ від вмісту x Sb_2Te_3 [9].

Коефіцієнт Зеебека вказує на те, що всі зразки є напівпровідниками n-типу (рис.5 – ◆).

Подібно до інших легуючих домішок загальна теплопровідність зростає із збільшенням вмісту Sb_2Te_3 (рис. 5 – ●). При цьому електронна теплопровідність збільшується швидко, а граткова теплопровідність зменшується безперервно із збільшенням вмісту Sb_2Te_3 для легованого 0.135 мол. % Sb_2Te_3 . Зниження загальної теплопровідності порівняно з чистим $PbTe$ головним чином пов'язане зі зменшенням граткової теплопровідності, що може бути зумовлено наступними факторами: домішки атомів і йонів, пов'язані із Sb_2Te_3 , мають великий атомний номер, що більш сильно впливає на розсіювання фононів порівняно з іншими легуючими домішками; за рахунок ефекту, викликаного “пом'якшенням” фононів, які також зменшують граткову теплопровідність [9].

Термоелектрична добротність Z для $PbTe$, легованого Sb_2Te_3 , розрахована із вимірюваних величин зростає, а потім повільно зменшується зі збільшенням вмісту Sb_2Te_3 (рис.5 – ■). Зокрема цей показник добротності за кімнатної температури має максимальне значення $\sim 8.7 \times 10^{-4}/K$, який приблизно в декілька разів більший, ніж у зразків $PbTe$, легованих PbI ($2.4 \times 10^{-4}/K$) і ($2.3 \times 10^{-4}/K$) за розміру зерна – 0.5 і 0.7 мкм відповідно [11].

Тверді розчини $PbTe-Bi_2Te_3$

Для отримання твердих розчинів $PbTe-Bi_2Te_3$ на сонові плюмбум телуриду спочатку сполуки $PbTe$ і Bi_2Te_3 синтезували із елементів свинцю, телуру і вісмуту, які завантажували у вакуумовану кварцову ампулу і поміщали у піч, нагріту до температури плавлення упродовж 1 год. Після цього отримані сполуки були змішані у відповідному стехіометричному співвідношенні і завантажено у вакуумовані кварцові ампули, які були поміщені в піч і розплавлялися за 1250K упродовж 1 год з наступним охолодженням зі швидкістю 98 K/год. Отримані злитки були використані для вимірювання термоелектричних властивостей (рис. 7) [14].

Для твердих розчинів $(PbTe)_{100-x}(Bi_2Te_3)_x$ (рис.7 – ▲) видно, що питомий електричний опір різко зростає за $x \leq 0.3$ і більш повільно за $x \geq 0.3$. У порівнянні з результатами для Sb_2Te_3 як легуючої домішки [12] електричний опір $PbTe$ менш чутливий до легуючої домішки Bi_2Te_3 . Відмінність залежності питомого опору від складу може бути пов'язана через різні йонні радіуси цих атомів. Йонні радіуси Pb , Bi і Sb дорівнюють 1.26, 1.2 і 1.0 Å відповідно [13]. Різниця йонних радіусів Pb і Sb більша, ніж Pb і Bi , тому хімічне внутрішнє напруження в результаті заміщення стибієм Sb (Pb) більше, ніж Bi (Pb) з тією ж концентрацією домішкових атомів. Крім того, хімічні внутрішні напруги мають зростати зі збільшенням домішок.

Із залежності коефіцієнта Зеебека від вмісту x , (рис. 7 – ◆) видно, що всі зразки $(PbTe)_{100-x}(Bi_2Te_3)_x$ мають n -тип провідності. Коефіцієнт Зеебека за абсолютною величиною майже не змінюється за $x \leq 0,3$ і має різкий максимум за $x = 0.3$, а потім зменшується за $x \geq 0.35$ зі збільшенням x (рис.7 – ◆).

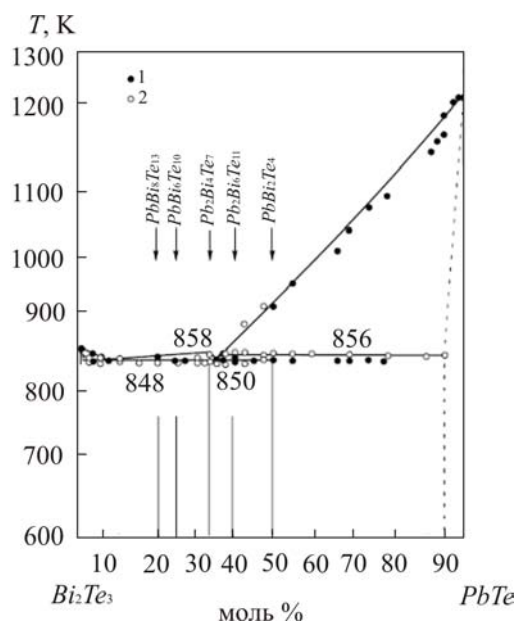


Рис. 6. Фазова діаграма системи $PbTe-Bi_2Te_3$ [8].

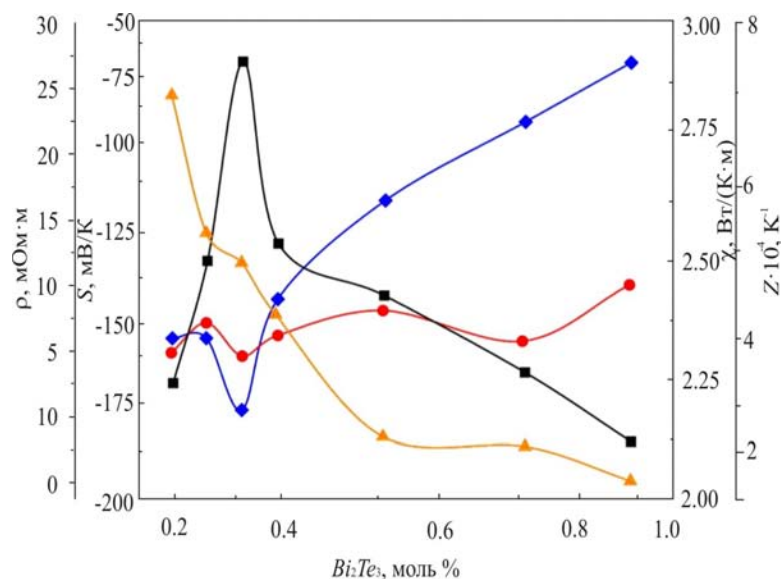


Рис. 7. Залежності питомого електричного опору (ρ – ▲), коефіцієнта Зеебека (S – ◆), теплопровідності (χ – ●), добротності (Z – ■) $(PbTe)_{100-x}(Bi_2Te_3)_x$ від вмісту x Bi_2Te_3 [14].

Різкі максимуми коефіцієнта Зеебека, які спостерігаються для $(PbTe)_{100-x}(Bi_2Te_3)_x$ нагадують поведінку, у випадку з металами, інтерметалевими сполуками і сильно легованими напівпровідниками [16]. Це зумовлено енергетичною залежністю від густини електронних станів поблизу енергії Фермі [16].

Загальний коефіцієнт теплопровідності χ зберігається майже сталим і становить ~ 2.30 Вт/К·м (рис. 7 – ■), що узгоджується з літературними даними [4]. Граткова теплопровідність лінійно зменшується в той час, як теплопровідність носіїв лінійно зростає зі збільшенням x . Ці результати показують, що коефіцієнт теплопровідності $(PbTe)_{100-x}(Bi_2Te_3)_x$ в основному гратковий. Різні значення граткової теплопровідності для $PbTe$, легованого Bi_2Te_3 і Sb_2Te_3 , також можуть бути пов'язані з різними йонними радіусами Bi і Sb , що призводить до більшої деформації кристалічної ґратки, і розсіювання фононів буде підвищене. Це може бути основною причиною того, що граткова теплопровідність зменшується. Крім того, ефект розсіювання фононів важких домішкових атомів має бути сильнішим, ніж за допомогою легших домішкових атомів, тому граткова теплопровідність, значно нижча, ніж в $PbTe$, який містять інші легуючі домішки з малим розміром зерна [11].

Термоелектрична добротність Z для зразків $(PbTe)_{100-x}(Bi_2Te_3)_x$ за кімнатної температури спершу зростає, а потім зменшується зі збільшенням x (рис. 7 – ■). Зокрема за кімнатної температури максимальне значення Z_{max} має $7.63 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, що у кілька разів більше, ніж літературні дані для зразків $PbTe$, легованих PbI_2 з малим розміром зерна [11]. Отримані великі значення Z можна пояснити значним коефіцієнтом Зеебека і низькою теплопровідністю. Величина коефіцієнта Зеебека 167.2 мВ/К за $x = 0.3$ пов'язана із електронним топологічним переходом у результаті легування Bi_2Te_3 і високою рухливістю ($1212 \text{ В·см}^2/\text{с}$).

Тверді розчини $PbTe$ - PbS

Зразки системи $PbTe$ - PbS (рис. 8) із вмістом PbS (4, 8, 16, 30, 50 мол. %) було синтезовано з використанням $PbTe$ і PbS як вихідні матеріали, які отримували з високочистих елементів (Pb , Te і S), співвідношення яких відповідало стехіометричному складу $PbTe$ і PbS . Синтез

відбувався у вакуумованих до тиску $1.33 \cdot 10^{-2}$ Па кварцових ампулах за температури 1373 К. Зразки кілька разів перевертали в рідкому стані і охолоджували до кімнатної температури [17].

Тверді розчини *PbTe-PbS* із 8% мол.% *PbS* унікальні тим, що можуть бути отримані у двох формах: твердий розчин і наноструктурований матеріал. На рис. 9 показано ТЕМ (трансмісійна електронна мікроскопія) зображення твердого розчину *PbTe-PbS* (8% мол.% *PbS*) який отримували шляхом швидкого охолодження розплаву. Однофазний твердий розчин потім нагрівали до високої температури двофазної області псевдобінарної фазової діаграми [20], де зародження і зростання частинок відбувається між 400 К і 500 К. Це створює термодинамічно стабільні нанорозмірні частинки *PbS*, які осідають в матриці *PbTe*. З осадженням наночастинок *PbS* електронний та тепловий транспорт зазнають значних змін [17]. Збільшення як рухливості електронів, так і концентрації носіїв, свідчать про зменшення розсіювання електронів на йонізованих домішках. Утворення термодинамічно стабільних і послідовних наноструктур *PbS* сприяє зменшенню граткової теплопровідності на 60% (рис. 9) [20]. Це підтверджує те, що нанорозмірні частинки в масивних термоелектричних матеріалів є надзвичайно ефективними у зниженні граткової теплопровідності і тому сприяє підвищенню термоелектричної потужності [20].

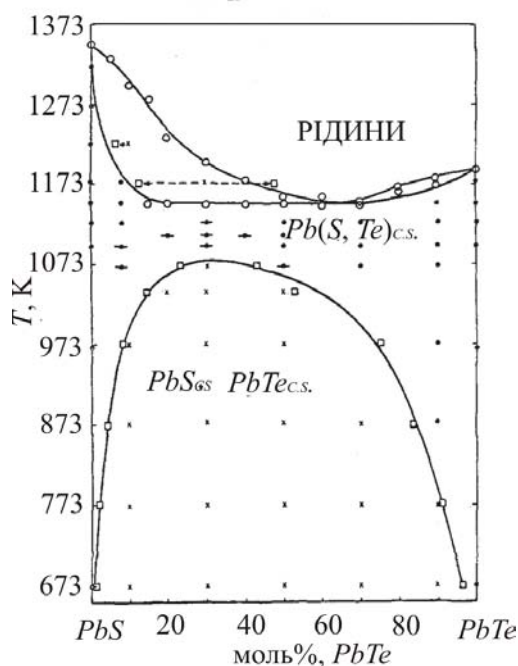


Рис. 8. Фазова діаграма системи *PbTe-PbS* [18]

- × Швидке охолодження до двох твердих фаз;
- Швидке охолодження до однієї твердої фази;
- Швидке охолодження до однієї твердої фази зі слідами другої твердої фази;
- Двофазний кордон (рентгенівський аналіз);
- Двофазна межа (диференційний термічний аналіз).

У системі *PbTe-PbS*, крім процесів зародження і зростання, наявний спіноїдальний розпад, який є ще одним ідеальним механізмом для розсіювання фононів наночастинками на фазових межах [21]. Отже, складом і структурою, а також розміром і розподілом нановключень, можна управляти за рахунок раціонального вибору швидкості охолодження, а після синтезу – термообробкою.

Для системи $PbTe-PbS$ (30 мол. % PbS) виявлено три масштабні компоненти: точкові дефекти твердого розчину(атомного масштабу); наночастинки(нанорозмірні) і межі напівкогерентних фаз з регулярно розподіленими дислокаціями невідповідності (рис. 10) [21].

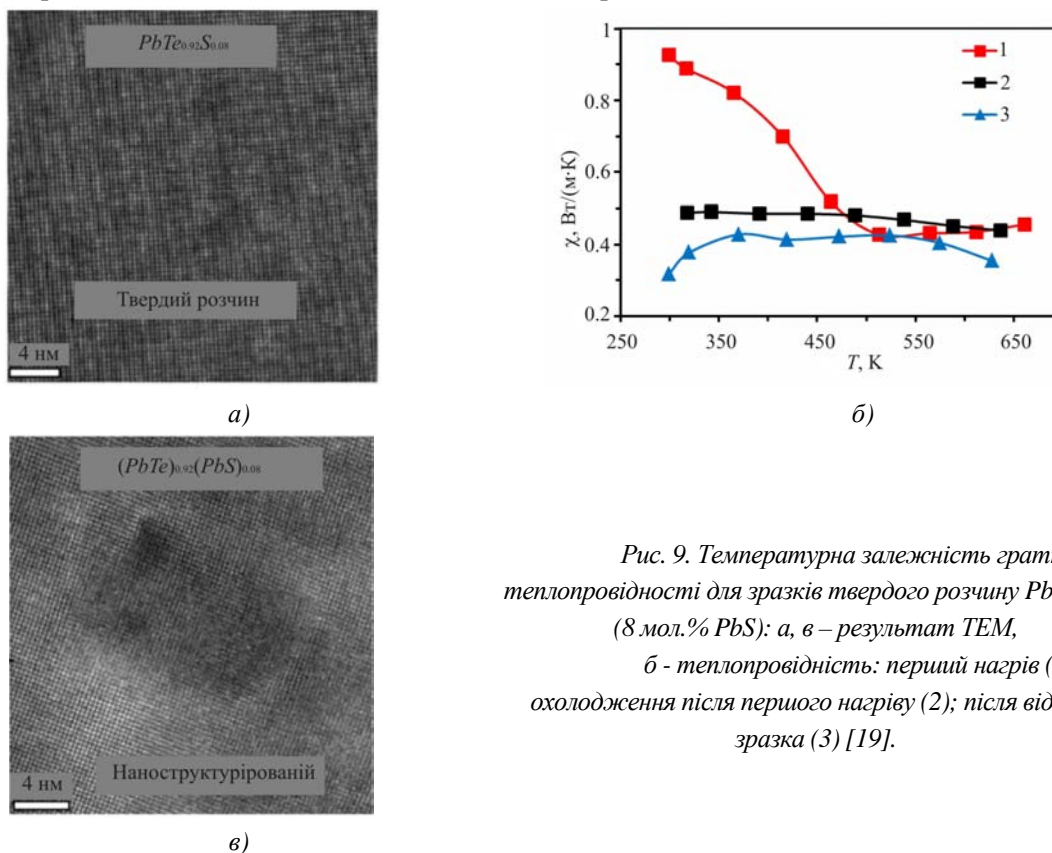


Рис. 9. Температурна залежність ґраткової теплопровідності для зразків твердого розчину $PbTe-PbS$ (8 мол.% PbS): а, в – результат ТЕМ, б - теплопровідність: перший нагрів (1); охолодження після першого нагріву (2); після відпалу зразка (3) [19].

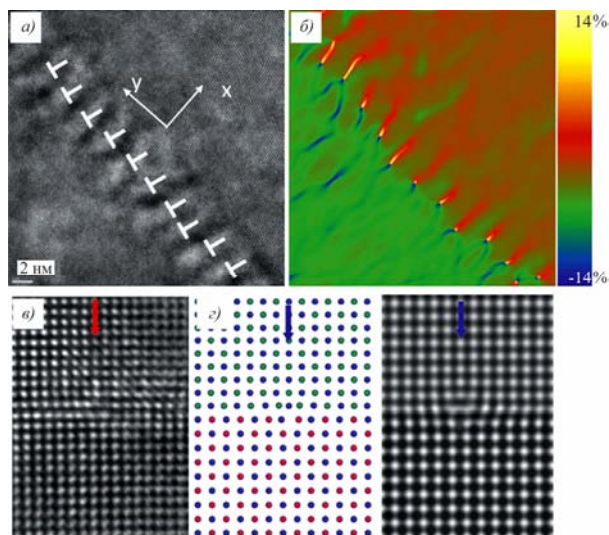


Рис.10. (а) – зображення ґратки зразка $PbTe_{0.7}S_{0.3}$ на одній межі смуги Муара; (б) – зображення ядер дислокацій (червоні лінії високої інтенсивності); (в) – зображення ґратки, яка включає одне чітке ядро, дислокації з вектором Бюргерса $1/2 [1 0 0]$; (г) – атомне моделювання дислокацій між $PbTe/PbS$ [19].

Тверді розчини $PbTe-PbS$, леговані Bi і Sb

Метеріал отримували з елементів Pb , Bi , Te і S (Pb , Sb , Te і S) з чистотою 99.99 %, які змішані у відповідному молярному співвідношенні в кварцових трубках і герметизовані під вакуумом $3 \cdot 10^{-3}$ Па

[22]. У подальшому зразки нагрівали до 1273 К упродовж 12 год. і швидко охолоджували до 873 К і протримували ще 72 г, а потім різко охолоджували в рідкому азоті. Зразки були виготовлені в кульковій планетарній млині і скомпактовані іскро-плазмовим спіканням (SPS) за 853 К упродовж 5 хв за тиску 50 МПа.

Термоелектричні властивості і добротність легованих $Bi (Bi_xPb_{1-x}Te)_{0,88}(PbS)_{0,12}$ зразків з $x = 0, 0.001, 0.003, 0.005$ показані на рис. 11. Питомі опори всіх зразків збільшуються з ростом температури у всьому діапазоні вимірювання. Як показано на рис. 11 (а), нелегований зразок $(PbTe)_{0,88}(PbS)_{0,12}$ має високий електричний опір від $1.98 \cdot 10^{-5}$ Ом за 300 К і $1.37 \cdot 10^{-4}$ Ом за 773 К [23]. Ймовірно це пов'язано з опором на межах зерен і значним вмістом PbS . Тим не менш, це призводить до очевидного збільшення коефіцієнта Зеебека і зниження теплопровідності. Електричний опір легованих Bi зразків значно зменшується зі збільшенням вмісту Bi порівняно з нелегованим.

Коефіцієнти Зеебека досліджених твердих розчинів негативний у всьому діапазоні температур, що вказує на домінування носіїв n -типу (електрони) (рис. 11, б). Абсолютні значення коефіцієнтів Зеебека для всіх зразків збільшуються із зростанням температури (рис. 11, б).

Загальні коефіцієнти теплопровідності для досліджених зразків $(Bi_xPb_{1-x}Te)_{0,88}(PbS)_{0,12}$ за $x = 0, 0.001, 0.003$ і 0.005 показано на рис. 11 (в). Загальна теплопровідність для нелегованого зразка $(PbTe)_{0,88}(PbS)_{0,12}$ зменшується від 0.99 до 0.67 Вт/м·К із ростом температури від 300 до 573 К і зростає, коли температура збільшується в діапазоні 573 до 773 К (рис. 11, в). Збільшення загальної теплопровідності за високої температури може бути пов'язано із зростанням ґраткової теплопровідності, яка домінує над загальною теплопровідністю для нелегованого зразка. Зростаюча ґраткова теплопровідність може бути пов'язана із ангармонічним збудження фонових або частковим розпадом наноструктур за високих температур.

Добротність ZT для досліджених зразків $(Bi_xPb_{1-x}Te)_{0,88}(PbS)_{0,12}$ за $x = 0, 0.001$ 0.003 і 0.005 у всьому діапазоні температур показані на рис 11 (г). Зразок $(Bi_xPb_{1-x}Te)_{0,88}(PbS)_{0,12}$ за $x = 0.001$ показує найвищу $ZT=1.20$ за 573 К, що значно вище, ніж 0.91 для нелегованого $(Bi_xPb_{1-x}Te)_{0,88} (PbS)_{0,12}$ за 473 К.

Електричні властивості синтезованих і легованих зразків $(PbTe)_{0,88}(PbS)_{0,12} Sb_xPb_{1-x}Te_{0,88}S_{0,12}$ з $x = 0; 0.002; 0.004; 0.006; 0.008$ наведено на рис. 12. Питомий опір всіх зразків збільшується з підвищенням температури у всьому вимірюваному діапазоні. Питомий електричний опір у нелегованого зразка $(PbTe)_{0,88}(PbS)_{0,12}$, (рис. 12 а) досить високий і змінюється в межах від $1.98 \cdot 10^{-5}$ Ом·м за 298 К до $1.37 \cdot 10^{-4}$ Ом·м за 773 К. Це можна пояснити великим опором міжзеренних меж і високим вмістом PbS у зразку, отриманому іскро-плазмовим спіканням. Питомий електричний опір легованого Sb зразка значно зменшується зі збільшенням вмісту Sb порівняно з нелегованим. Зниження питомого електричного опору легованого $Sb (PbTe)_{0,88}(PbS)_{0,12}$ можна пояснити заміщенням йонами Sb^{3+} йонів Pb^{2+} , оскільки Sb виступає як ефективний донор електронів [24].

Коефіцієнти Зеебека у досліджених зразках, показано на рис. 12, б. Вони негативні у всьому діапазоні температур, вказуючи, що домінують носії n -типу (електрони). Абсолютний коефіцієнт Зеебека для всіх зразків збільшується зі зростанням температури. Абсолютний коефіцієнт Зеебека для нелегованого зразка $(PbTe)_{0,88}(PbS)_{0,12}$ лінійно зростає від 196 мкВ/К за кімнатної температури до 298 мкВ/К за 573 К, а потім злегка зменшується. Для легованих Sb зразків він зменшується зі збільшенням вмісту Sb від 196 мкВ/К за $x = 0$ до 57.0 мкВ/К з $x = 0.008$ за кімнатної температури.

Загальні коефіцієнти теплопровідності для досліджуваних легованих $Sb (PbTe)_{0,88}(PbS)_{0,12}$ зразків $Sb_xPb_{1-x}Te_{0,88}S_{0,12}$ з $x = 0, 0.002, 0.004, 0.006$ і 0.008 , показані на рис. 12, в. Загальна теплопровідність для нелегованого зразка $(PbTe)_{0,88}(PbS)_{0,12}$, виготовленого SPS, зменшується від

0.99 Вт/м К до 0.67 Вт/м К з підвищенням температури від 298 К до 573 К і незначно збільшується, як температура зростає від 573 К до 773 К.

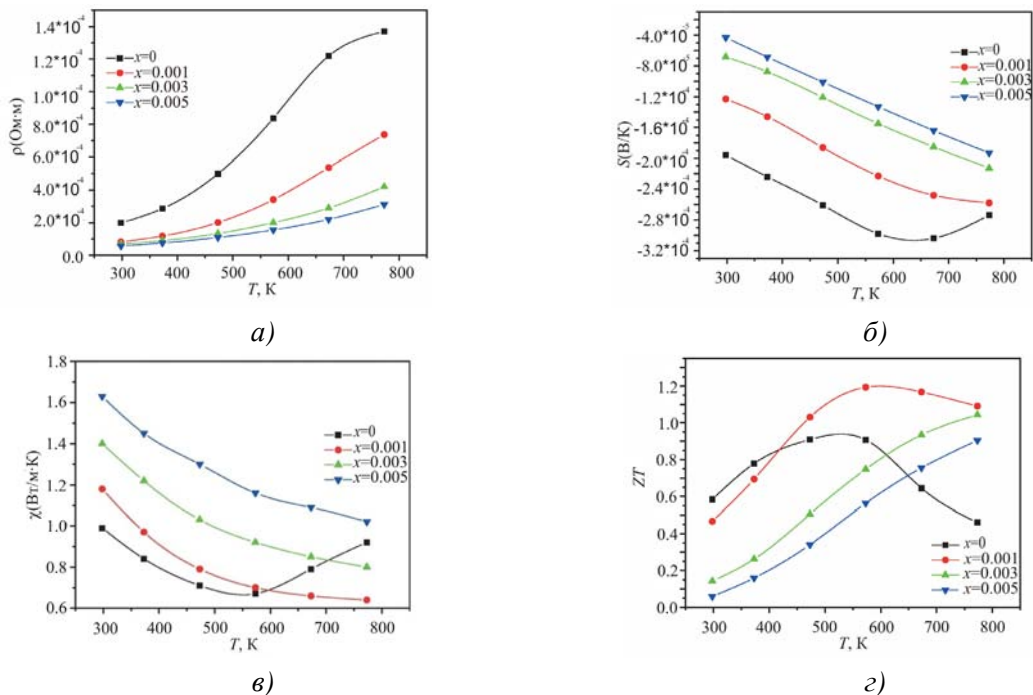


Рис. 11. Температурні залежності електричного опору (ρ – а), коефіцієнта Зеебека (S – б), загальної теплопровідності (χ – в), значення ZT – г) для легованих зразків $(Bi_xPb_{1-x}Te)_{0.88}(PbS)_{0.12}$ ($x = 0, 0.001, 0.003, 0.005$) [22].

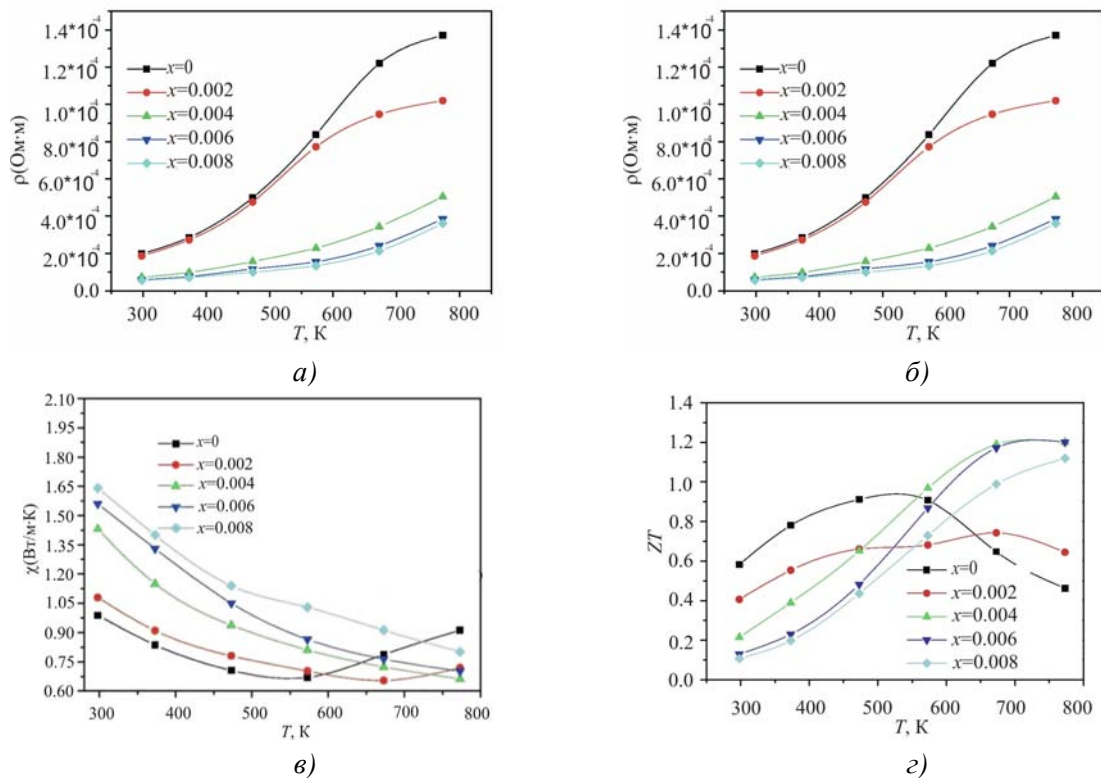


Рис. 12. Температурні залежності електричного опору (ρ – а), коефіцієнта Зеебека (S – б), загальної теплопровідності (χ – в), значення ZT – г) для легованих зразків $Sb_xPb_{1-x}Te_{0.88}S_{0.12}$ ($x = 0, 0.002, 0.004, 0.006$ і 0.008) [25].

Теплопровідності $Sb_xPb_{1-x}Te_{0.88}S_{0.12}$ є від 1.08 Вт/м·К до 0.654 Вт/м·К для $x = 0.002$, з 1.43 Вт/м·К до 0.663 Вт/м·К для $x = 0.004$, від 1.56 Вт/м·К до 0.702 Вт/м·К, при $x = 0.006$ і від 1.64 Вт/м·К до 0.802 Вт/м·К за $x = 0.008$ в інтервалі температур між 298 К і 773 К. Низькі коефіцієнти теплопровідності можна пояснити малими розмірами зерна і межами зерен, які утворилися в результаті подрібнення в кульковій млині. З легуванням Sb ($PbTe$)_{0.88}(PbS)_{0.12} збільшується загальна теплопровідність в основному за рахунок зростання концентрації електронів через Sb . Зразок $Sb_xPb_{1-x}Te_{0.88}S_{0.12}$ з $x = 0.004$ показує найвищу добротність ZT 1.20 за 773 К, що вище, ніж значення 0.91 для нелегованого ($PbTe$)_{0.88}(PbS)_{0.12} за 473 К.

Тверді розчини $PbTe$ - $PbSe$

Для твердих розчинів $PbTe$ - $PbSe$, що містять $PbSe$, досягаються більш низькі коефіцієнти Зеєбека, ніж для $PbTe$ і коефіцієнт Зеєбека зменшується, коли мольна частка $PbSe$ зростає (рис. 13, б). Максимальні значення добротності сягають $Z = 2.0 \times 10^{-3} K^{-1}$, що краще на 30 %, ніж для $PbTe$.

Основний внесок у покращення добротності не пов'язаний зі зниженням теплопровідності, а скоріше за все із більш високими значеннями концентрації носіїв за підвищених температур порівнянно з $PbTe$. Електричні властивості, а, отже, і, термоелектрична добротність сильно залежать від концентрації носіїв. Питомий електричний опір (рис. 13, а), зростає із збільшенням вмісту $PbSe$. Це не є несподіваним, оскільки відомо, що розсіювання у цій системі є значними [26]. Термоелектрична добротність ідентична для сплавів, що містять від 5 до 15 моль. % $PbSe$. Це результат врівноваження двох конкуруючих процесів: – зменшення теплопровідності і збільшення електричного опору. Максимальну добротність мають сполуки із вмістом від 5 до 15 моль. % $PbSe$.

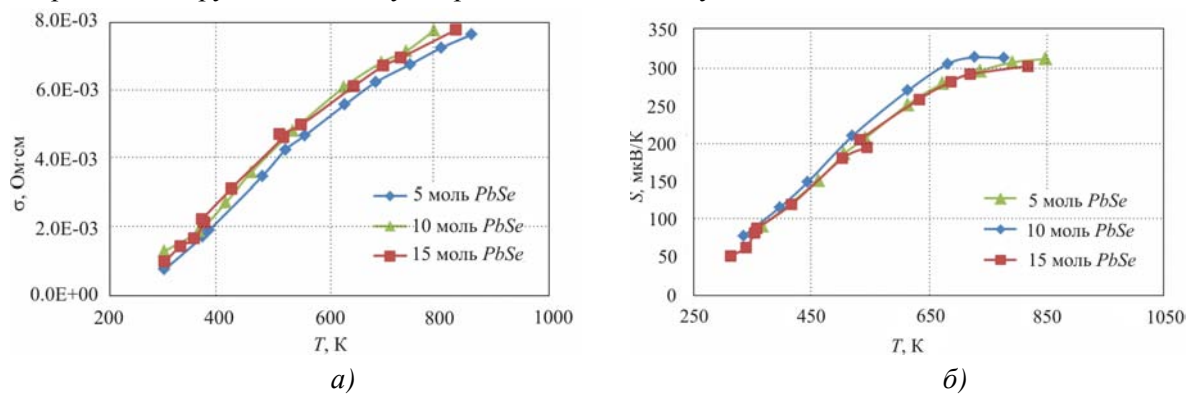


Рис. 13. Температурні залежності питомої електропровідності (σ - а), коефіцієнта Зеєбека (S - б) для р-типу $PbTe$ - $PbSe$ [26].

Системи $PbTe$ - $CaTe$ ($BaTe$)

Злитки (10 г) $PbTe$ - $CaTe$ [0.5-8 молью % $CaTe$], леговані Na_2Te (1 молью %), були синтезовані шляхом змішування у відповідних співвідношеннях вихідних компонентів високої чистоти Pb , Ca , Te й Na_2Te у кварцових ампулах покритих вуглецем. Ампули були запаєні у вакуумі $3 \cdot 10^{-3}$ Па і нагрівали до 1323 К упродовж 15 год., потім витримували протягом 10 год. Після цього зразки повільно охолоджували до 873 К із швидкістю 11 К/год. і потім охолоджували до кімнатної температури упродовж 15 год. Контрольний зразок складу $PbTe$ - Na_2Te (1 моль. %) було виготовлено зазначеною вище процедурою у герметично закритій ампулі з аналогічним профілем нагріву.

Для всіх зразків $PbTe-CaTe$ легованих 1% Na_2Te σ зменшується із зростанням температури, що вказує на вироджену провідність для всього діапазону вимірювань (300-815 K) (рис. 14, а). Як правило, зразки із 6 мол. % $CaTe$ мали провідність від $2240 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ за кімнатної температури, яка падала до $260 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ за 810 K. Зразки, що містять 5 моль. % і 6 моль. % $CaTe$, мають вищу електропровідність порівняно з іншими за високих температур (450-800 K).

Коефіцієнти Зеебека S , для сплавів $PbTe-CaTe$ мають дуже подібні значення, так зокрема для зразків $PbTe-CaTe$ легованих 1 мол.% Na_2Te , що мають концентрацію $CaTe$ (0.5-5) мол. % $S = 57 \text{ мкВ К}^{-1}$, а для зразків із концентрацією 6 мол. % $CaTe$ $S = 67 \text{ мкВ К}^{-1}$ (рис 14, б))Це узгоджується з теорією про внесок носіїв із зони важких дірок вже при кімнатній температурі через дуже високий рівень легування p -типу.

Значення коефіцієнта потужності, ($S^2\sigma$) зразків $PbTe-CaTe$, легованих 1% Na_2Te і контрольного зразка, без $CaTe$ залежно від температури наведено на рис. 14, в. Найвищі значення коефіцієнта потужності було $10 \text{ мкВт}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{К}^{-2}$ для зразка який містить 6 мол. % $CaTe$, і піднімається до максимуму ($24 \text{ мкВт}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{К}^{-2}$) при температурі близько 565 K й при 810 K має значення $19 \text{ мкВт}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{К}^{-2}$. Високі значення коефіцієнта потужності при високих температурах спостерігається для 5 мол. % і 6 мол. % $CaTe$. Це можна пояснити зменшенням розсіювання дірок при високих температурах.

Термоелектричні характеристики сплав $PbTe-BaTe$ (3 мол. %), легованих 1% Na_2Te показано на рис. 15. Зразок, що має питому електропровідність $\sigma = 1410 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ за кімнатної температури,, зменшується до $\sigma = 140 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ при 760 K. Значення коефіцієнта Зеебека виміряне при кімнатній температурі, становило $S = 80 \text{ мкВ К}^{-1}$ і збільшується до $S = 330 \text{ мкВ К}^{-1}$ за 760 K (рис. 15, б). Значення коефіцієнта потужності за кімнатної температури становить $9 \text{ мкВт}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{К}^{-2}$ і зростає до максимуму ($20 \text{ мкВт}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{К}^{-2}$) за температури 465 K, а при температурі 760 K має значення $16 \text{ мкВт}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{К}^{-2}$. Теплопровідність в межах (300-750) K має значення (2.5-1) Вт/м K (рис. 15,г).

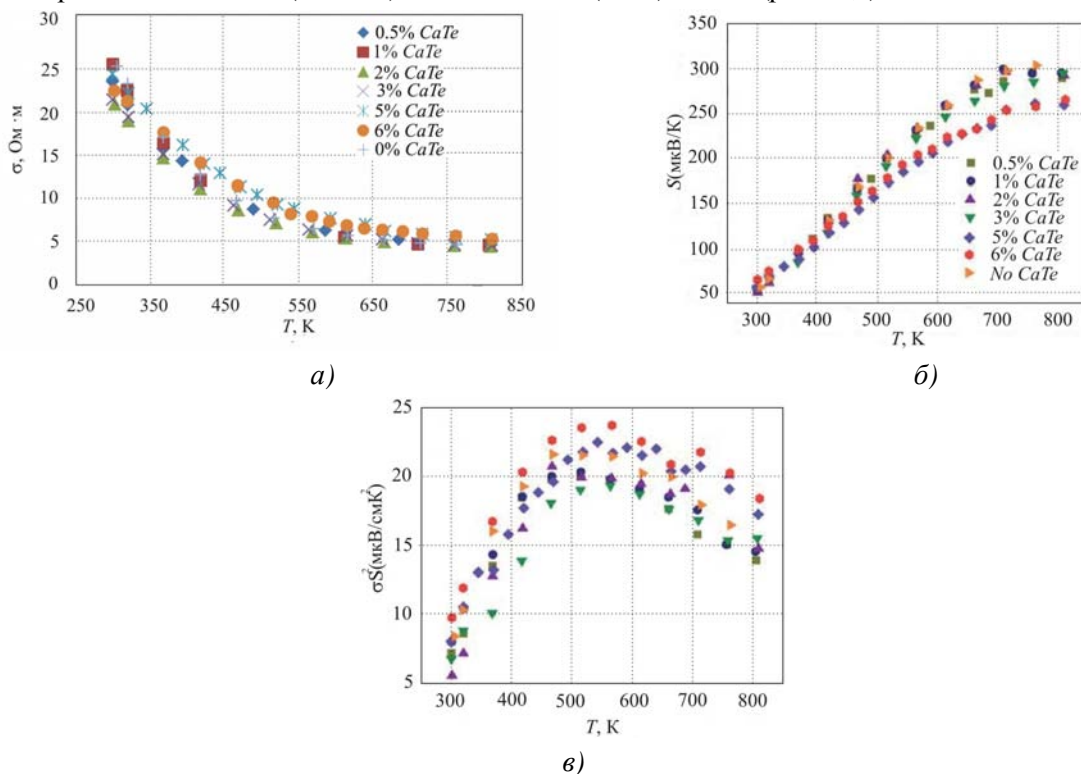


Рис. 14. Температурні залежності електропровідності (σ - а), коефіцієнт Зеебека (S - б), коефіцієнт потужності ($S^2\sigma$ - в) зразків $PbTe-CaTe$ легованих 1 мол.% Na_2Te і контрольного зразка $PbTe-Na_2Te$ (1 мол.%) [27].

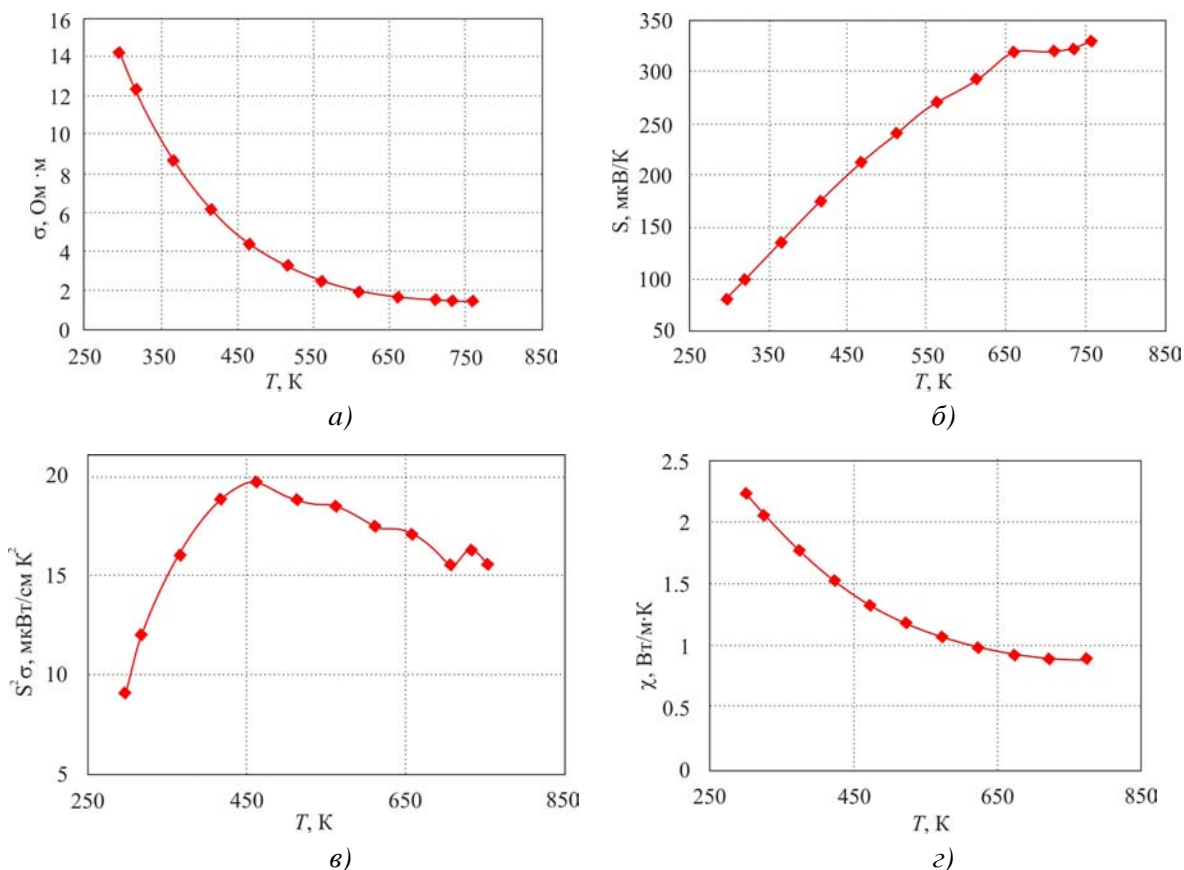


Рис. 15. Температурна залежність електропровідності (σ - а), коефіцієнта Зеебека (S - б), коефіцієнта потужності ($S^2\sigma$ - в) і загальної теплопровідності (χ - г) з $PbTe$ - $BaTe$ (3 мол.% $BaTe$) з домішкою 1 мол. % Na_2Te [27].

На рис. 16, а, представлено залежність від температури загальної теплопровідності, (χ), різних зразків $PbTe$ - $CaTe$ легованих 1% Na_2Te і контрольного зразка. Добре видно, що введення $CaTe$ знижує χ . Як правило, при кімнатній температурі $\chi = 2.98 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$ спостерігалось у зразка який містить 6 мол. % $CaTe$ і зменшується до $1.05 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$ при 825 К.

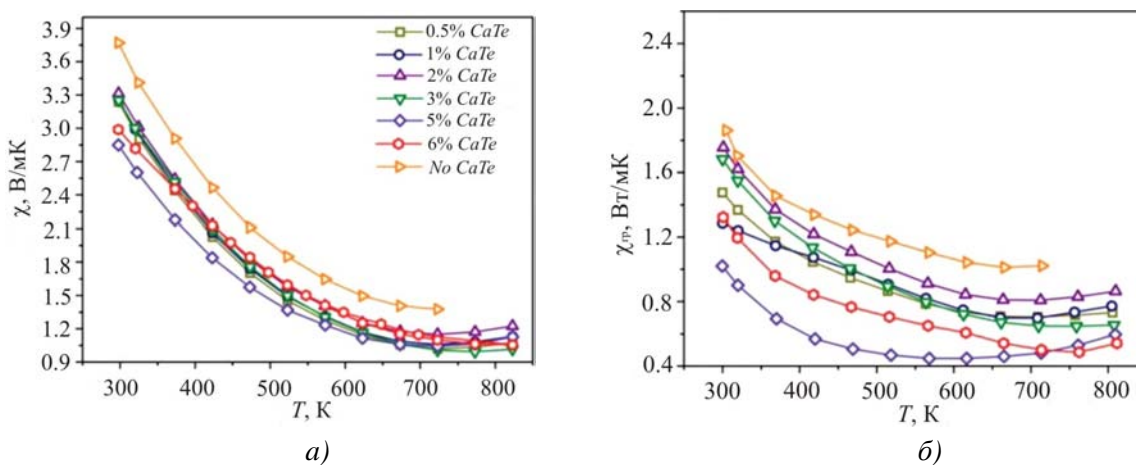


Рис. 16. Температурні залежності загальної (χ - а) і ґраткової теплопровідності (χ_{sp} - б) зразків $PbTe$ - $CaTe$ легованих 1 мол. % Na_2Te і контрольного зразка зі складом $PbTe$ - Na_2Te (1 мол.%) [27].

Рис. 17, а показує температурні залежності значення ZT для різних зразків $PbTe - CaTe$, легованих 1 мол. % Na_2Te , і контрольний зразок, який не має $CaTe$. Найбільше ZT було досягнуто 1.5 за 765 К для зразка із 6 мол. % $CaTe$, що на 55 % вище, ніж у контрольній p -типу $PbTe$. Зразок із 5 мол. % $CaTe$ також показує високе значення $ZT = 1.45$ за 715 К. Зразки із вмістом (0.5-3) мол. % $CaTe$ мають значення ZT в діапазоні від 1.2 до 1.3 при (685-760) К. Зі збільшенням концентрації $CaTe$ максимум ZT зміщується від 685К до 765 К, що пов'язано з більш високою концентрацією дірок в цих зразках. Для зразка $PbTe - BaTe$ (3 мол. % $BaTe$), легованого Na_2Te (1 мол. %), досягли $ZT = 1.3$ за 760 К (рис. 17, б).

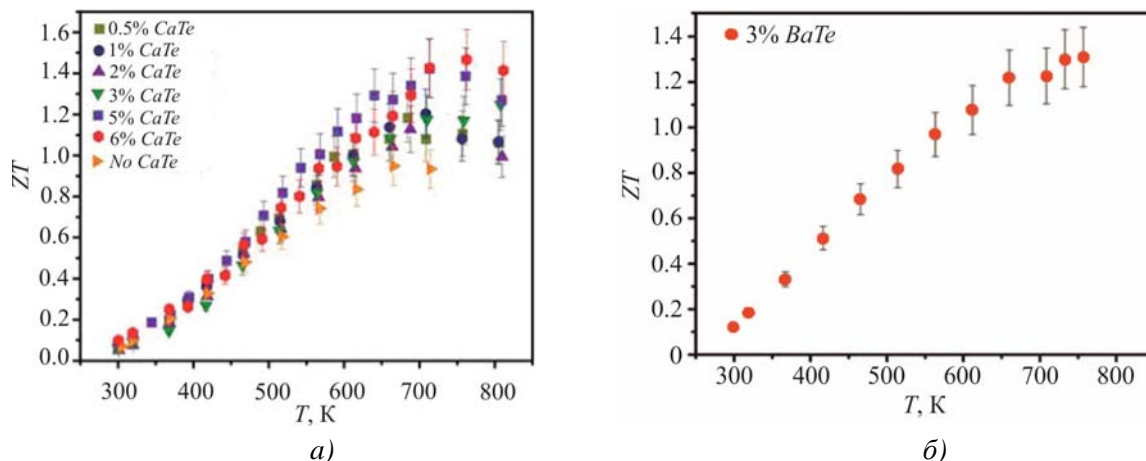


Рис. 17 Залежності від температури термоелектричної добротності (ZT) для (а) зразків $PbTe - CaTe$, легованих 1 мол. % Na_2Te і (б) $PbTe - BaTe$ (3 мол. % $BaTe$), легованого 1% Na_2Te [27].

Висновки

1. Подано характеристику й аналіз термоелектричних властивостей твердих розчинів, отриманих на основі плюмбум телуриду і халькогенідних сполук інших елементів Періодичної таблиці.
2. Встановлено, що сплави $PbTe - Ag_2Te_3$ мають низьку теплопровідність ґратки через наявність нановключень Ag_2Te_3 і відмінні електронні властивості через складну структуру валентної зони, що призводить до $ZT > 1.5$ за високих температур.
3. Показано, що для твердих розчинів на основі $PbTe - Sb_2Te_3$ і $PbTe - Bi_2Te_3$ термоелектричні властивості залежать від вмісту Sb_2Te_3 (Bi_2Te_3), і встановлено, що оптимальним вмістом є 0.03 мол. % Sb_2Te_3 та 0.3 мол. % Bi_2Te_3 відповідно.
4. Тверді розчини $PbTe - PbS$ із 8 мол. % PbS унікальні тим, що можуть бути отримані у двох формах: твердий розчин і наноструктурований матеріал, які разом із спіноїдальним розпадом розсіюють фонони на фазових межах і таким чином знижують теплопровідність.
5. Для твердих розчинів $PbTe - PbSe$ досягаються більш низькі коефіцієнти Зеебека у порівняно з чистим $PbTe$, а максимальні значення добротності $Z = 2.0 \times 10^{-3} K^{-1}$, що можливо через високі значення концентрації носіїв.
6. Зразки систем $PbTe - CaTe$ ($BaTe$) із вмістом 5 мол. % $CaTe$ показують високе значення $ZT = 1.45$ за 715 К, а зразки із 3 мол. % $BaTe$ мають значення $ZT = 1.3$ за 760 К.

Роботу виконано згідно з науковими проектами МОН України (реєстраційний номер 0113U000185, та відділу публічної дипломатії НАТО згідно з програмою «Наука заради миру» (NUKR, SEPP 984536).

Література

1. Bell L.E. Cooling, Heating, Generating Power, and Recovering Waste Heat with Thermoelectric Systems, *Science* 321(5895). - 2008. - 1457.
2. Shperun V.M., Freik D.M., Zaphlyak R.I., Thermoelectricity lead telluride and its analogues. – Ivano-Frankivsk, Plau, 2008. – 250p.
3. Heremans J.P., Jovovic V., Toberer E.S., Saramat A., Kurosaki K., Charoenphakdee A., Yamanaka S., Snyder G.J. Enhancement of Thermoelectric Efficiency in PbTe by Distortion of the Electronic Density of States, *Science* 321(5888). - 2008. - 554.
4. Hsu K.F., Loo S., Guo Fu, Chen W., Dyck J.S., Uher C., Hogan T., Polychroniadis E.K., Kanatzidis M.G. Cubic $AgPb_mSbTe_{2+m}$: Bulk Thermoelectric Materials with High Figure of Merit, *Science* 303(5659). - 2004. – 818-821.
5. Синтез, властивості і механізми легування сурмою термоелектричного телуриду свинцю $PbTe:Sb$, / Д.М. Фреїк, Ц.А. Криськов, І.В. Горічок [і др.] // Термоелектрика, №2, 2013. – 44-52.
6. Галушак М.О. Термоелектрика телуриду свинцю легованого Sb і Bi , / М.О. Галушак, І.В. Горічок, О.С. Криницький, Д.М. Фреїк // Термоелектрика, №2, 2014. – 23-30.
7. Pei Y., Heinz N.A., LaLonde A., Snyder G.J. Combination of large nanostructures and complex band structure for high performance thermoelectric lead telluride, *Energy Environ. Sci.* 4. - 2011. - 3640–3645.
8. Karpinskii O.G., Shelimova L.E., Avilov E.S., Kretova M.A., Zemskov V.S. X-ray Diffraction Study of Mixed-Layer Compounds in the $PbTe-Bi_2Te_3$ System, *Inorganic Materials*, Vol. 38(1). - 2002 - 17–24.
9. Sua T., Zhua P., Maa H., Rend G., Guoa J., Imai Y., Jia X. Electrical transport and thermoelectric properties of $PbTe$ doped with Sb_2Te_3 prepared by high-pressure and high-temperature, *Journal of Alloys and Compounds* 422. - 2006. - 328–331.
10. Chandra Shekar N.V., Polvani D.A., Meng J.F., Badding J.V. Improved thermoelectric properties due to electronic topological transition under high pressure, *Physica B* 358. - 2005. - 14–18.
11. Kishimoto K., Yamamoto K., Koyanagi T. Influences of Potential Barrier Scattering on the Thermoelectric Properties of Sintered n -type $PbTe$ with Small Grain Size, *Jpn. J. Appl. Phys.* 42 – 2003 – 501 – 508.
12. Zhu P.W., Imai Y., Isoda Y., Shinohara Y., Jia X.P., Zou G.T., *Mater. Transact.* 46 - 2005. - 1810–1813.
13. Bokii G.B. *Crystal Chemistry* – Nauka, Moscow, 1971. - p.139.
14. Zhua P., Imai Y., Isoda Y., Shinohara Y., Jia X., Zou G. Composition dependent thermoelectric properties of $PbTe$ doped with Bi_2Te_3 , *Journal of Alloys and Compounds* 420 - 2006. - 233–236.
15. Itskevich E.S., Kashirskaya L.M., Kraidenov V.F. Anomalies in the low-temperature thermoelectric power of p - Bi_2Te_3 and Te associated with topological electronic transitions under pressure, *Semiconductors* 31 - 1997. - 276–278.
16. Blanter Y.M., Kaganov M.I., Pantsulaya A.V., Varlamov A.A. The theory of electronic topological transitions, *Phys. Rep.* 245 - 1994. - 160–257.
17. Girard S.N., Schmidt-Rohr K., Chasapis T.C., Hatzikraniotis E., Njegic B., Levin E.M., Rawal A., Paraskevopoulos K.M., Kanatzidis M.G. Analysis of Phase Separation in High Performance $PbTe-PbS$ Thermoelectric Materials, *Adv. Funct. Mater.* Vol. 23, Is. 6 - 2012. - 747–757.

18. Darrow M.S., White W.B., Roy R. Micro-Indentation Hardness Variation as a Function of Composition for Polycrystalline Solutions in the Systems $PbS/PbTe$, $PbSe/PbTe$, and $PbS/PbSe$, Journal of materials science 4 - 1969. - 313-319.
19. He J., Kanatzidis M.G., Dravid V.P. High performance bulk thermoelectrics via a panoscopic approach, Materials Today, Vol. 16, Num. 5 - 2013. - 166-176.
20. Girard S.N., He J., Li C., Moses S., Wang G., Uher C., Dravid V.P., Kanatzidis M.G., In Situ Nanostructure Generation and Evolution within a Bulk Thermoelectric Material to Reduce Lattice Thermal Conductivity, Nano Lett. 10(8) - 2010. - 2825.
21. He J., Girard S.N., Kanatzidis M.G., Dravid V.P. Microstructure-Lattice Thermal Conductivity Correlation in Nanostructured $PbTe_{0.7}S_{0.3}$ Thermoelectric Materials, Adv. Funct. Mater. 20(5) - (2010). - 764.
22. Li X.X., Li J.Q., Liu F.S., Ao W.Q., Li H.T., Pan L.C. Enhanced thermoelectric properties of $(PbTe)_{0.88}(PbS)_{0.12}$ composites by Bi doping, Journal of Alloys and Compounds 547 - 2013. - 86–90.
23. Androulakis J., Lin C.H., Kong H.J., Uher C., Wu C.I., Hogan T., Cook B.A., Caillat T., Paraskevopoulos K.M., Kanatzidis M.G., Spinodal Decomposition and Nucleation and Growth as a Means to Bulk Nanostructured Thermoelectrics: Enhanced Performance in $Pb_{1-x}Sn_xTe-PbS$, J. Am. Chem. Soc. 129 - 2007. - 9780–9788.
24. Liu W., Tang X.F., Li H., Yin K., Sharp J., Zhou X.Y., Uher C. Enhanced thermoelectric properties of n -type $Mg_{2.16}(Si_{0.4}Sn_{0.6})_{1-y}Sb_y$ due to nano-sized Sn -rich precipitates and an optimized electron concentration, J. Mater. Chem. 22 - 2012. - 13653.
25. Li J.Q., Li X.X., Liu F.S., Ao W.Q., Li H.T. Enhanced Thermoelectric Properties of $(PbTe)_{0.88}(PbS)_{0.12}$ Composites by Sb Doping, Journal of electronic materials, Vol. 42(3) - 2013.
26. Kudman I. Thermoelectric properties of p -type $PbTe-PbSe$ alloys, Journal of materials science 7 - 1972. - 1027-1029
27. Biswas K., He J., Wang G., Lo S.-H., Uher C., Dravid V.P., Kanatzidis M.G. High thermoelectric figure of merit in nanostructured p -type $PbTe-MTe$ ($M = Ca, Ba$), Energy Environ. Sci. 4 - 2011. - 4675–4684.

Надійшла до редакції 22.07.2014