

УДК 621.391.01

Галушак М.А.¹, Криницкий А.С.¹, Френк Д.М.²

¹Ивано-Франковский национальный технический университет нефти и газа,
ул. Карпатская, 15, Ивано-Франковск, 76001, Украина;

²Физико-химический институт Прикарпатского национального университета
им. В. Стефаника, ул. Шевченко, 57, Ивано-Франковск, 76018, Украина

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСТВО ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ТЕЛЛУРИДА СВИНЦА

Сделан обзор работ, посвященных проблемам получения и исследования комплекса термоэлектрических свойств твердых растворов на основе теллурида свинца и халькогенидных соединений других элементов Периодической таблицы, перспективных для среднетемпературной области (500 – 850) К. Указаны химические составы, технологические факторы и температурные интервалы, при которых материалы имеют оптимальные параметры: удельную электропроводность (σ), коэффициент Зеебека (S), теплопроводность (χ), а также удельную термоэлектрическую мощность ($S^2\sigma$), термоэлектрическую добротность ($Z = S^2\sigma/\chi$) и безразмерную термоэлектрическую добротность (ZT).

Ключевые слова: термоэлектричество, теллурид свинца, твердые растворы, технология, термоэлектрическая добротность.

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.

Введение

Возможности прямого преобразования тепловой энергии в электрическую уже давно привлекают внимание исследователей и разработчиков различной аппаратуры. За последние годы термоэлектрические явления находят все более широкое практическое применение. На их основе созданы уникальные по своим параметрам термоэлектрические генераторы, используемые в космосе, под водой и в наземной (труднодоступной для обслуживания) аппаратуре; сконструированы генераторы с ядерными источниками тепла. Все шире используется и термоэлектрическое охлаждение. Малые габаритные размеры, практически неограниченный ресурс работы, высокая надежность термоэлектрических холодильников являются определяющими при их использовании в приборостроении, электронике, медицине и биологии [1]. Кроме того, в последние годы вопросы повышения эффективности преобразования тепловой энергии в электрическую приобрели особое значение в связи с недостатком ископаемых видов топлива и значительными выбросами в атмосферу большого

количества вредных газов, загрязняющих окружающую среду, повреждающих озоновый слой Земли и вызывающих глобальные изменения климата [1].

Эффективность использования термоэлектрического материала в первую очередь определяется возможностью достижения в нем высоких значений термоэлектрической добротности Z ($Z = S^2\sigma/\chi$, где S – коэффициент Зеебека, σ – удельная электропроводность, χ – коэффициент теплопроводности) [2].

Большинство материалов на основе соединений IV-VI обладают высокими температурами плавления и владеют рядом свойств, которые делают их пригодными для практического применения. Так, в частности сплавы на основе $PbTe$, содержащие $AgSbTe_2$, имеют высокие значения $ZT > 1$ как для n -, так и p -типа [3, 4]. С появлением современных методов синтеза и обработки, а также методов анализа микроструктуры и химического состава, эти материалы вновь стали предметом интенсивных исследований. Наиболее значительные успехи в этой области достигнуты в реализации твердых растворов на основе $PbTe$ с низкими коэффициентами теплопроводности [5, 6].

В представленном обзоре сделана попытка продемонстрировать некоторые результаты новых исследований материалов на основе $PbTe$.

I. Сплавы системы $PbTe-Ag_2Te$

Композит $(PbTe)_{50-x}(Ag_2Te)_{2x/3}$ с $x = 0, 1, 2, 3$ и 4 (что отвечает содержанию Pb 50, 49, 48, 47 и 46 ат. %) получали следующим образом [7]. Смесь элементов Pb , Ag и Te , чистоты 99.999 % или выше, загружали в кварцевую ампулу, которую вакуумировали до давления $1.33 \cdot 10^{-3}$ Па и запаивали. Потом ампулу нагревали до 1273 К (точка 1 на рис. 1) в вертикальной программированной трубчатой печи со скоростью 500 К/ч. После шестичасовой выдержки при этой температуре ампулу охлаждали и далее проводили отжиг при 973 К (первый отжиг, точка 2 на рис. 1) на протяжении 2 дней с закалкой в воде. Для получения гомогенного твердого раствора, ампулу повторно отжигали (второй отжиг, точка 3 на рис. 1) при 773 К на протяжении 3 дней.

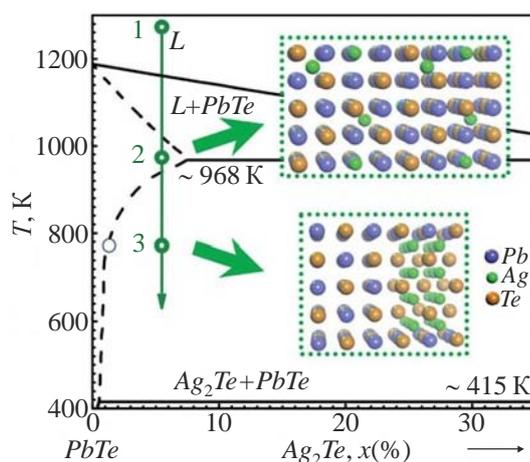


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы $PbTe-Ag_2Te$ и процедуры подготовки термоэлектрического материала [7].

Полученные слитки измельчали и компактировали с помощью горячего прессования при 700 К в течение часа. Полученные сплавы $PbTe:Na/Ag_2Te$ использовали для легирования Na . Номинальной оказалась концентрация Na , соответствующая составу $[(Na_xPbTe_{1+x})_{0.945}(Ag_2Te)_{0.055}]$

с $x = 0 - 3 \%$. Низкотемпературный отжиг приводит к осаждению Ag_2Te в пересыщенной фазе сплава. Низкая теплопроводность решетки $PbTe:Na/Ag_2Te$, в связи с наличием нановключений Ag_2Te , и отличные электронные свойства, вследствие сложной структуры валентной зоны приводят, к $ZT > 1.5$ при высоких температурах [7]. Кроме того, наблюдаются значительные улучшения среднего значения ZT и термоэлектрической эффективности во всем диапазоне температур, по сравнению с аналогичными материалами без наноструктур и со сложной зонной структурой или с небольшими наноструктурами.

Электрическое сопротивление $PbTe:Na/Ag_2Te$ наноконкомпозитов выше, чем в $PbTe:Na$ (рис. 2) при низких температурах, когда уровни легирования почти такие же ($p_H = 3.6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ для $PbTe:Na$ против $p_H = 3.7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ для $PbTe:Na/Ag_2Te$). Подобно $PbTe:Na$ и ($n-PbTe$), электрическое сопротивление (ρ) возрастает быстрее, чем можно было бы ожидать для системы, в которой доминирует акустическое рассеяние ($\rho \propto T^{l-1.5}$, l – коэффициент рассеяния носителей).

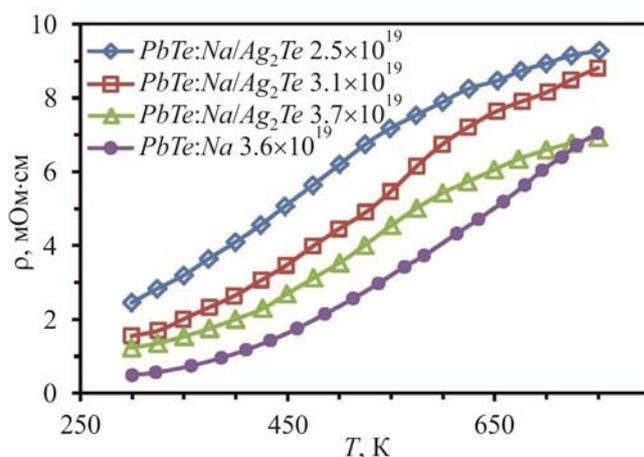


Рис. 2. Температурная зависимость электрического сопротивления для $PbTe:Na/Ag_2Te$ и $PbTe:Na$ [7].

Теплопроводность (χ) уменьшается приблизительно на 50 % во всем измеренном диапазоне температур из-за нановключений Ag_2Te (рис. 3). Наблюдаемое снижение χ – лишь частично обусловлено присутствием нановключений. Электропроводность уменьшается и, следовательно, уменьшается электронный компонент теплопроводности (χ_E), что и способствует снижению χ .

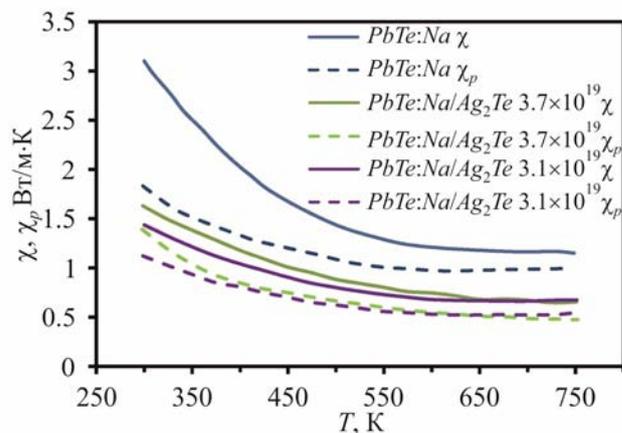


Рис. 3. Температурные зависимости общей (χ) и решеточной (χ_p) теплопроводности для сплава $PbTe:Na/Ag_2Te$ в сравнении с $PbTe:Na$ [7].

II. Твердые растворы $PbTe-Sb_2Te_3$

С целью получения твердых растворов $PbTe-Sb_2Te_3$ на основе теллурида свинца (рис. 4) вначале были синтезированы соединения $PbTe$ и Sb_2Te_3 с использованием элементов свинца, теллура и сурьмы, которые загружали в вакуумированную кварцевую ампулу и помещали в печь, где нагревали до температуры плавления в течение 1 ч [8, 9]. После этого полученные сплавы смешивали в соответствующем стехиометрическом соотношении и загружали в вакуумированные кварцевые ампулы, помещали в печь и расплавляли при 1250 К на протяжении 1 ч. со следующим охлаждением со скоростью 98 К/ч (рис. 4). Полученные слитки использовали для измерения термоэлектрических свойств (рис. 5).

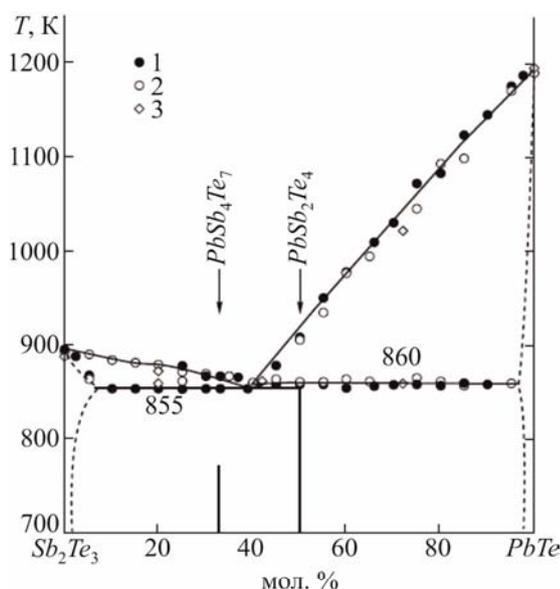


Рис. 4. Фазовая диаграмма системы $PbTe-Sb_2Te_3$ [8].

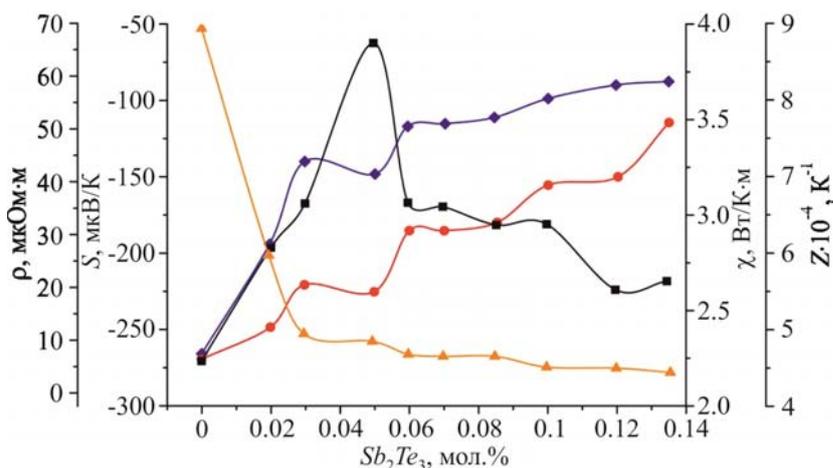


Рис. 5. Зависимости удельного электрического сопротивления (ρ – \blacktriangle), коэффициента Зеебека (S – \blacklozenge), теплопроводности (χ – \bullet), добротности (Z – \blacksquare) $(PbTe)_{100-x}(Sb_2Te_3)_x$ от содержания x Sb_2Te_3 [9].

Удельное электрическое сопротивление для $PbTe$ от содержания Sb_2Te_3 вначале резко уменьшается, когда количество Sb_2Te_3 меньше, чем 0.03 мол. %, а затем уменьшается медленнее с увеличением содержания Sb_2Te_3 (рис. 5 – \blacktriangle). Результаты исследований показывают, что характер влияния Sb_2Te_3 как легирующей примеси варьируется под влиянием высокого давления и при высокой температуре [9].

Коэффициент Зеебека указывает на то, что все образцы являются полупроводниками *n*-типа (рис. 5 – ♦).

Подобно другим легирующим примесям, общая теплопроводность возрастает с увеличением содержания Sb_2Te_3 (рис. 5 – ●). При этом электронная теплопроводность увеличивается быстро, а решеточная теплопроводность непрерывно уменьшается с увеличением содержания Sb_2Te_3 для *PbTe* легированного 0.135 мол. % Sb_2Te_3 . Снижение общей теплопроводности по сравнению с чистым *PbTe* главным образом связано с уменьшением решеточной теплопроводности, которое может быть обусловлено следующими факторами: примеси атомов и ионов, связанные с Sb_2Te_3 , имеют большой атомный номер, что сильнее влияет на рассеяние фононов по сравнению с другими легирующими примесями; за счет эффекта, вызванного “смягчением” фононов, которые также уменьшают решеточную теплопроводность [9].

Термоэлектрическая добротность *Z* для *PbTe*, легированного Sb_2Te_3 , рассчитанная из измеренных величин, возрастает, а потом медленно уменьшается с увеличением содержания Sb_2Te_3 (рис. 5 – ■). В частности, этот показатель добротности при комнатной температуре имеет максимальное значение $\sim 8.7 \times 10^{-4}/K$, которое приблизительно в несколько раз больше, чем у образцов *PbTe*, легированных *PbI*, ($2.4 \times 10^{-4}/K$) и ($2.3 \times 10^{-4}/K$) с размерами зерна – 0.5 и 0.7 мкм соответственно [11].

III. Твердые растворы *PbTe-Bi₂Te₃*

Для получения твердых растворов *PbTe-Bi₂Te₃* на основе теллурида свинца вначале соединения *PbTe* и Bi_2Te_3 , синтезировали из элементов свинца, теллура и висмута, которые загружали в вакуумированную кварцевую ампулу и помещали в печь, нагретую до температуры плавления на протяжении 1 ч. После этого полученные соединения были смешаны в соответствующем стехиометрическом соотношении и загружены в вакуумированные кварцевые ампулы, которые помещали в печь и расплавляли при 1250 К на протяжении 1 ч со следующим охлаждением со скоростью 98 К/ч. Полученные слитки использовали для измерения термоэлектрических свойств (рис. 7) [14].

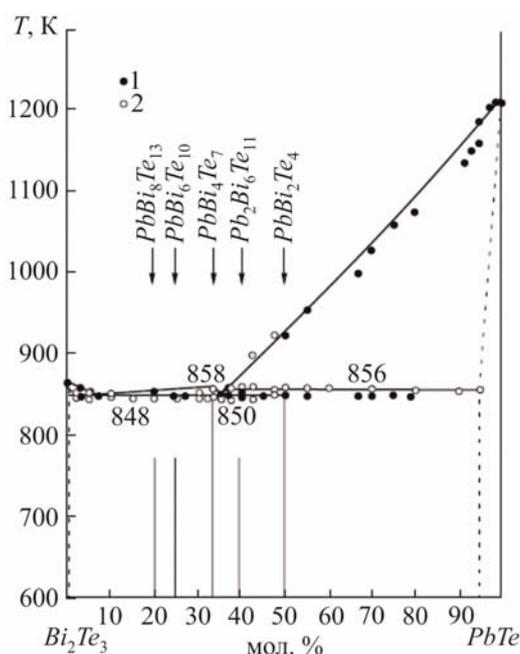


Рис. 6. Фазовая диаграмма системы *PbTe-Bi₂Te₃* [8].

Для твердых растворов $(PbTe)_{100-x}(Bi_2Te_3)_x$ (рис. 7 – ▲) видно, что удельное электрическое сопротивление резко возрастает при $x \leq 0.3$ и более медленно при $x \geq 0.3$. В сравнении с результатами для Sb_2Te_3 , как легирующей примеси [12], электрическое сопротивление $PbTe$ менее чувствительно к легирующей примеси Bi_2Te_3 . Отличие зависимости удельного сопротивления от состава может быть связанным с различием ионных радиусов этих атомов. Ионные радиусы Pb , Bi и Sb на уровне 1.26, 1.2 и 1.0 Å соответственно [13]. Различие ионных радиусов Pb и Sb больше, чем Pb и Bi , поэтому химическое внутреннее напряжение в результате замещения сурьмой Sb (Pb) больше, чем Bi (Pb) с той же концентрацией примесных атомов. Кроме того, химические внутренние напряжения должны возрасти с увеличением радиуса примесей.

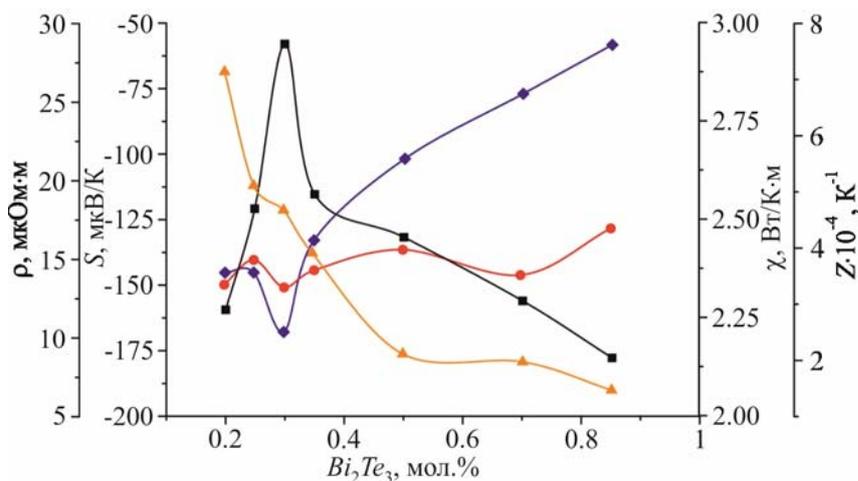


Рис. 7. Зависимости удельного электрического сопротивления (ρ – ▲), коэффициента Зеебека (S – ◆), теплопроводности (χ – ●), добротности (Z – ■) $(PbTe)_{100-x}(Bi_2Te_3)_x$ от содержания x Bi_2Te_3 [14].

Из зависимости коэффициента Зеебека от содержания x , (рис. 7 – ◆) видно, что все образцы $(PbTe)_{100-x}(Bi_2Te_3)_x$ n -типа проводимости. Коэффициент Зеебека по абсолютной величине почти не меняется при $x \leq 0.3$ и имеет резкий максимум при $x = 0.3$, а потом при $x \geq 0.35$ уменьшается с увеличением x (рис. 7 – ◆). Резкие максимумы коэффициента Зеебека, наблюдающиеся в $(PbTe)_{100-x}(Bi_2Te_3)_x$, напоминают поведение, имеющее место в металлах, интерметаллических соединениях и сильно легированных полупроводниках [16]. Это обусловлено энергетической зависимостью от плотности электронных состояний вблизи энергии Ферми [16].

Общий коэффициент теплопроводности χ не изменяется и равен ~ 2.30 Вт/К·м (рис. 7 – ■), что согласуется с литературными данными [4]. Решеточная теплопроводность линейно уменьшается, в то время, как теплопроводность носителей линейно возрастает с увеличением x . Эти результаты показывают, что коэффициент теплопроводности $(PbTe)_{100-x}(Bi_2Te_3)_x$, в основном решеточный. Различия значений решеточной теплопроводности для $PbTe$, легированного Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 , также могут быть связаны с различиями ионных радиусов Bi и Sb , что приводит к большей деформации кристаллической решетки и большему рассеянию фононов. Это может быть основной причиной уменьшения решеточной теплопроводности. Кроме того, эффект рассеяния фононов на тяжелых примесных атомах должен быть более сильным, чем на легких, поэтому решеточная теплопроводность, значительно ниже, чем в $PbTe$, содержащем другие легирующие примеси с малым ионным радиусом [11].

Термоэлектрическая добротность Z для образцов $(PbTe)_{100-x}(Bi_2Te_3)_x$ при комнатной тем-

пературе сначала возрастает с увеличением x , а потом уменьшается (рис. 7 – ■). В частности, при комнатной температуре максимальное значение Z_{\max} равно $7.63 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, что в несколько раз превышает литературные данные для образцов $PbTe$, легированных PbI_2 , с малым размером зерна [11]. Наблюдаемые большие значения Z можно объяснить значительным коэффициентом Зеебека и низкой теплопроводностью. Величина коэффициента Зеебека 167.2 мкВ/К при $x = 0.3$ обусловлена электронным топологическим переходом в результате легирования Bi_2Te_3 и высокой подвижностью ($1212 \text{ В}\cdot\text{см}^2/\text{с}$).

IV. Твердые растворы $PbTe$ - PbS

Образцы системы $PbTe$ - PbS (рис. 8) с содержанием PbS (4, 8, 16, 30, 50 мол.%) были синтезированы с использованием $PbTe$ и PbS в качестве исходных материалов, полученных из высокочистых элементов (Pb , Te и S), соотношение которых отвечало стехиометрическому составу $PbTe$ и PbS . Синтез происходил в вакуумированных до давления $1.33 \cdot 10^{-2} \text{ Па}$ кварцевых ампулах при температуре 1373 К. Образцы несколько раз переворачивали в жидком состоянии и охлаждали до комнатной температуры [17].

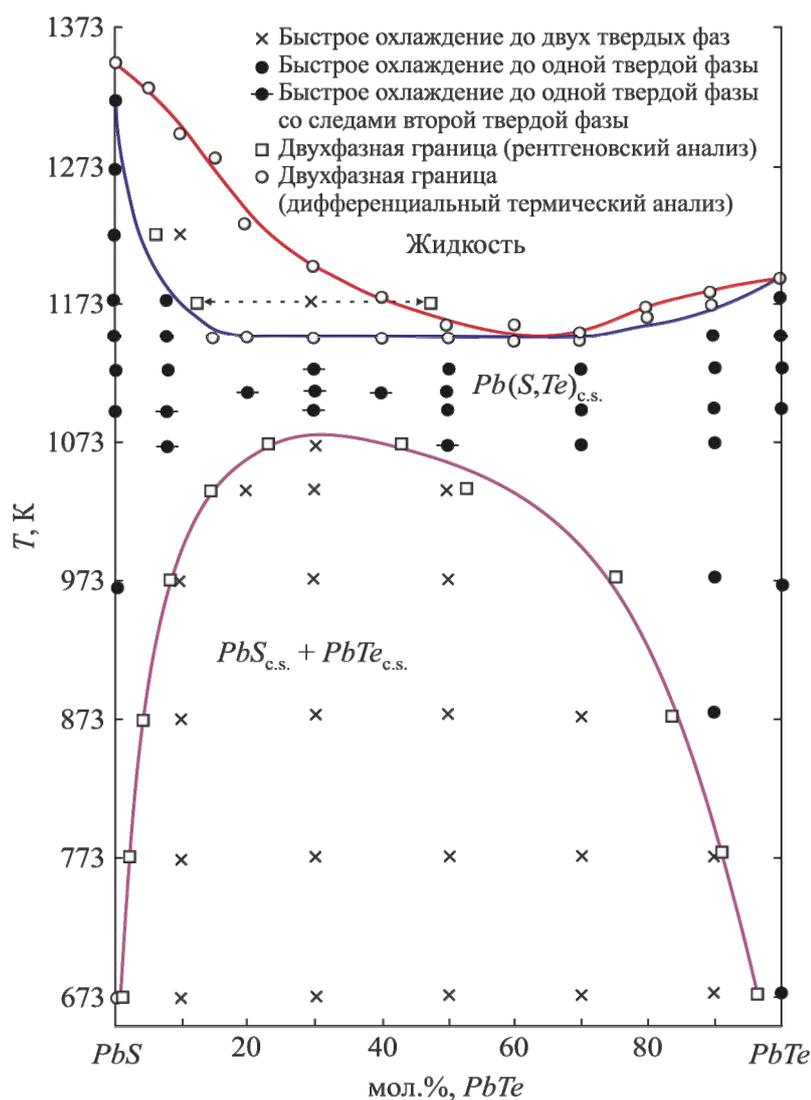


Рис. 8. Фазовая диаграмма системы $PbTe$ - PbS [18].

Твердые растворы $PbTe-PbS$ содержащие 8 % мол.% PbS уникальны тем, что могут быть получены в двух формах: твердый раствор и наноструктурированный материал. На рис. 9 показаны результаты трансмиссионной электронной микроскопии (ТЕМ) образцов твердого раствора $PbTe-PbS$ (8 % мол.% PbS), полученных путем быстрого охлаждения расплава. Однофазный твердый раствор затем нагревали до высокой температуры двухфазной области псевдобинарной фазовой диаграммы [20], где зарождение и рост частиц происходит между 400 К и 500 К. Это создает термодинамически стабильные наноразмерные частицы PbS , которые оседают в матрице $PbTe$. При осаждении наночастиц PbS электронный и тепловой транспорт претерпевают значительные изменения [17]. Увеличение как подвижности электронов, так и концентрации носителей, свидетельствует об уменьшении рассеяния электронов на ионизированных примесях. Образование термодинамически стабильных и последовательных наноструктур PbS способствует уменьшению решеточной теплопроводности на 60 % (рис. 9) [20]. Это является подтверждением того, что наноразмерные частицы в массивных термоэлектрических материалах чрезвычайно эффективны в снижении решеточной теплопроводности, что ведет к повышению термоэлектрической мощности [20].

В системе $PbTe-PbS$ кроме процессов зарождения и роста существует спиноидальный распад, являющийся еще одним идеальным механизмом рассеяния фононов наночастицами на фазовых границах [21]. Итак, путем рационального выбора скорости охлаждения можно управлять составом и структурой, а также размером и распределением нановключений, а после синтеза – термообработкой.

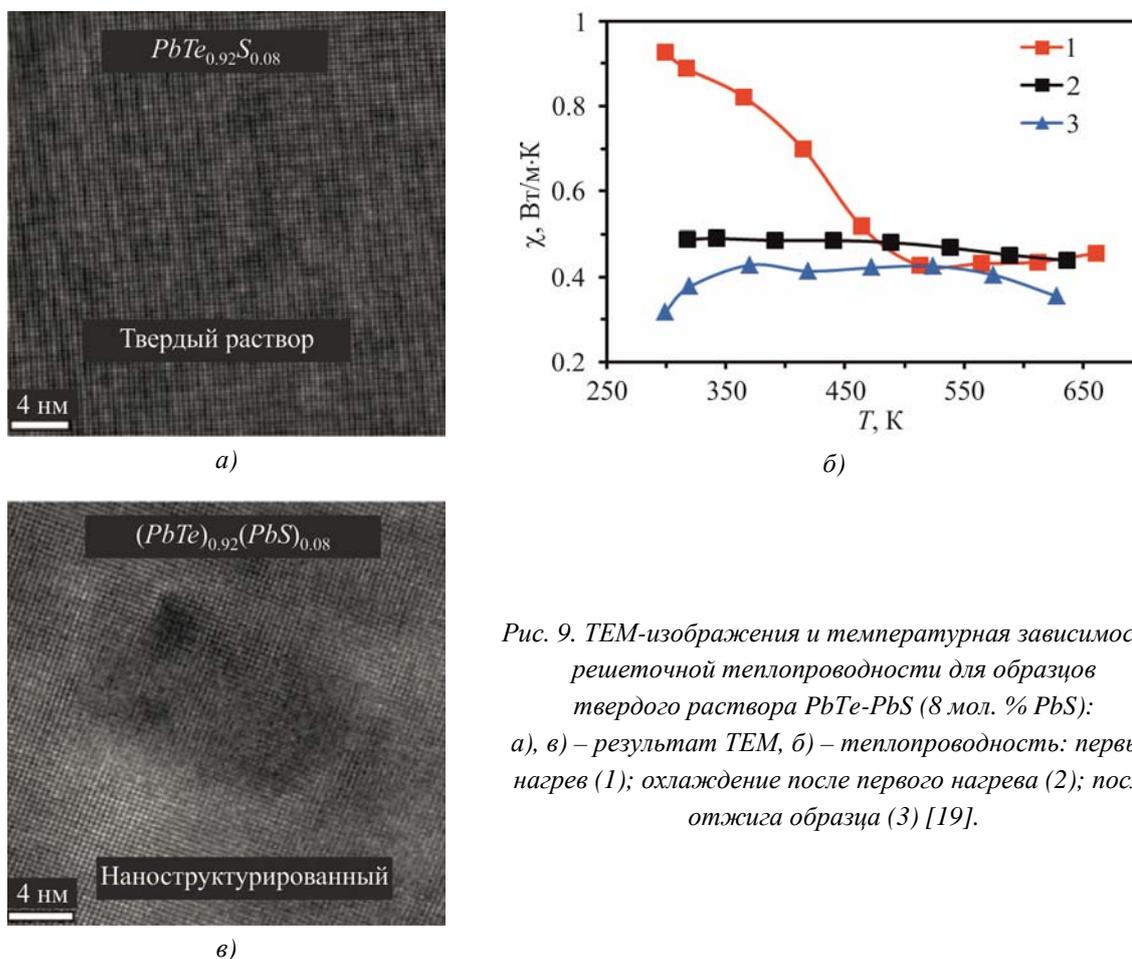


Рис. 9. ТЕМ-изображения и температурная зависимость решеточной теплопроводности для образцов твердого раствора $PbTe-PbS$ (8 мол. % PbS): а), в) – результат ТЕМ, б) – теплопроводность: первый нагрев (1); охлаждение после первого нагрева (2); после отжига образца (3) [19].

Для системы $PbTe-PbS$ (30 мол.% PbS), выявлено три масштабных компонента: точечные дефекты твердого раствора (атомного масштаба); наночастицы (наноразмерные) и границы полукогерентных фаз с регулярно распределенными дислокациями несоответствия (рис. 10) [21].

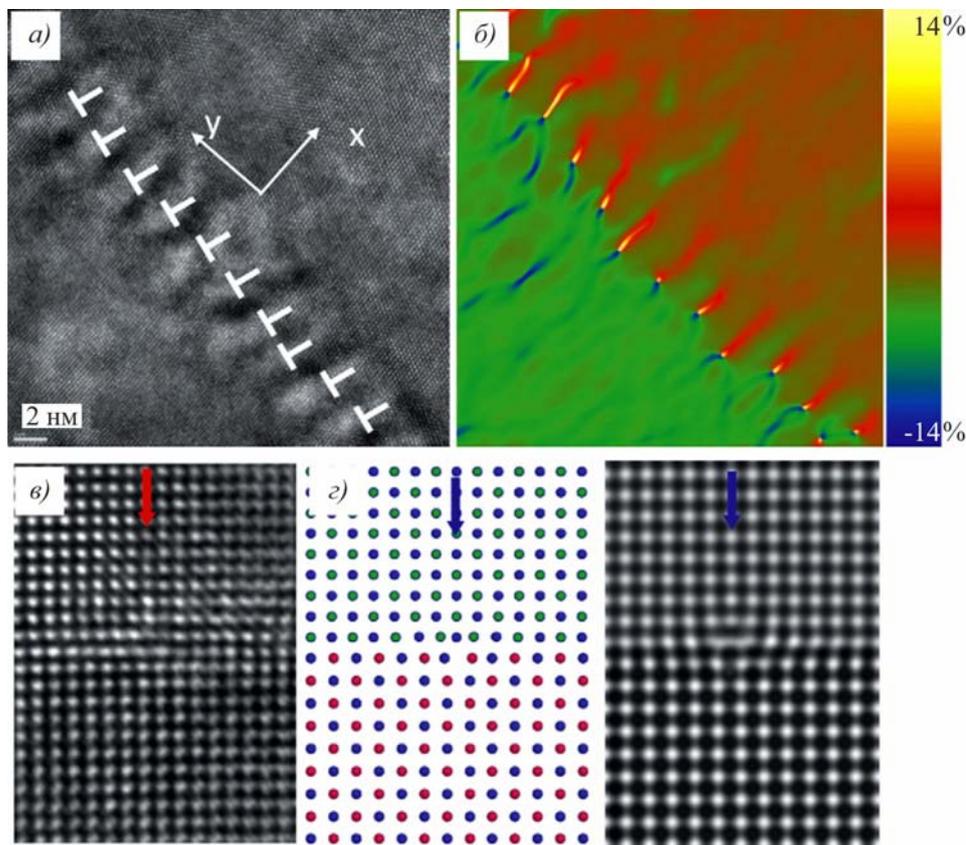


Рис. 10. а) – изображение решетки образца $PbTe_{0.7}S_{0.3}$ на одной границе полосы Муара; б) – изображение ядер дислокаций (красные линии высокой интенсивности); в) – изображение решетки, которая включает одно четкое ядро, дислокации с вектором Бюргерса $1/2 [1 0 0]$; г) – атомное моделирование дислокаций между $PbTe/PbS$ [19].

V. Твердые растворы $PbTe-PbS$, легированные Bi и Sb

Материал получали из элементов Pb , Bi , Te и S (Pb , Sb , Te и S) с чистотой 99.99 %, которые смешивались в соответствующем молярном соотношении в кварцевых трубках, герметизированных под вакуумом $3 \cdot 10^{-3}$ Па [22]. В дальнейшем образцы нагревали до 1273 К в течение 12 ч. и быстро охлаждали до 873 К. Затем выдерживали еще 72 ч., а потом резко охлаждали в жидком азоте. Образцы измельчали в шариковой планетарной мельнице и компактировали искро-плазменным спеканием (SPS) при 853 К на протяжении 5 мин. при давлении 50 МПа.

Термоэлектрические свойства и добротность легированных Bi ($Bi_xPb_{1-x}Te$) $_{0.88}(PbS)_{0.12}$ образцов с $x = 0, 0.001, 0.003, 0.005$ показаны на рис. 11. Удельные сопротивления всех образцов увеличиваются с ростом температуры во всем диапазоне измерения. Как показано на рис. 11, а), нелегированный образец ($PbTe$) $_{0.88}(PbS)_{0.12}$ имеет высокое электрическое сопротивление от $1.98 \cdot 10^{-5}$ Ом при 300 К и $1.37 \cdot 10^{-4}$ Ом при 773 К [23]. Вероятно, это связано с сопротивлением на границах зерен и значительным содержанием PbS . Тем не менее, это приводит к очевидному увеличению коэффициента Зеебека и снижению теплопроводности.

Электрическое сопротивление легированных *Bi* образцов значительно уменьшается с увеличением содержания *Bi* по сравнению с нелегированными.

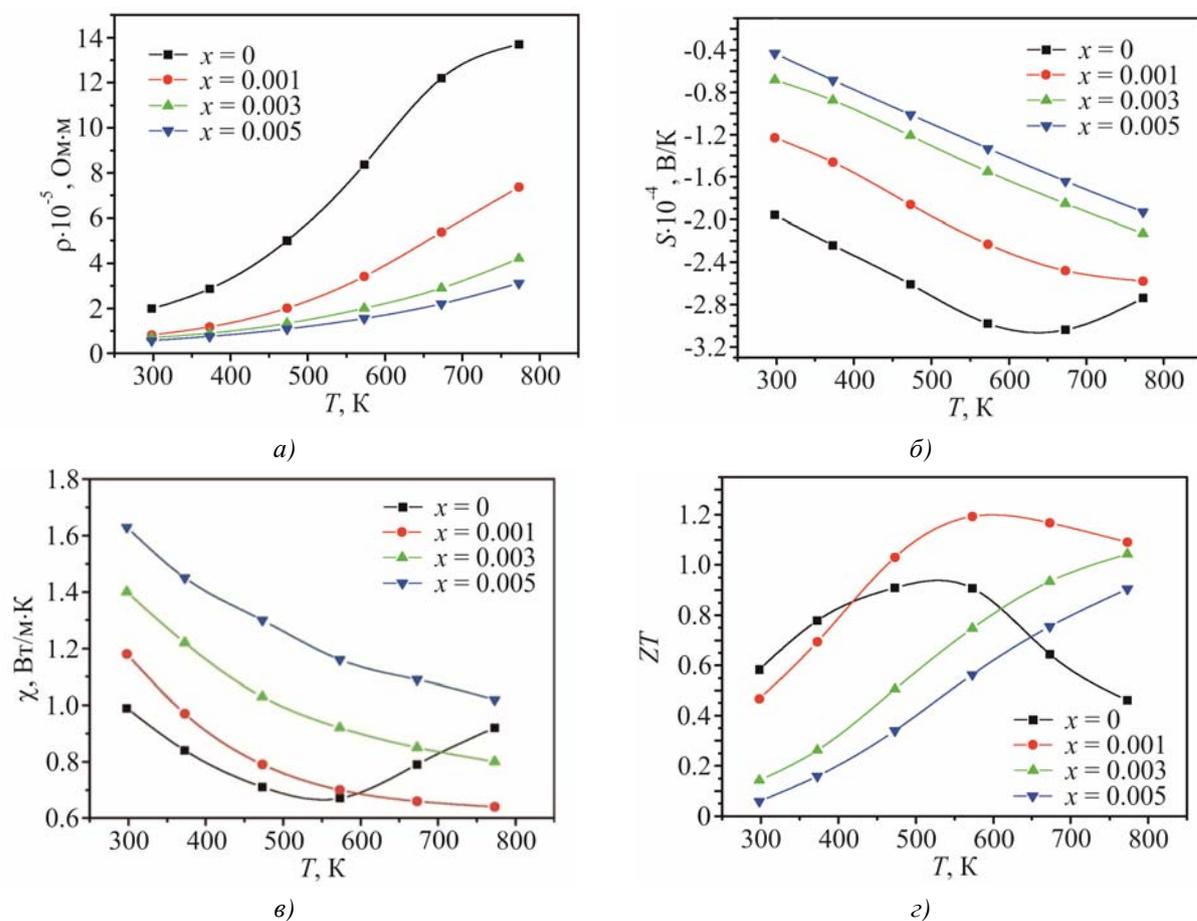


Рис. 11. Температурные зависимости: а) удельного сопротивления ρ , б) коэффициента Зеебека S , в) общей теплопроводности χ , г) значения ZT в легированных образцах $(Bi_xPb_{1-x}Te)_{0.88}(PbS)_{0.12}$ ($x = 0, 0.001, 0.003, 0.005$) [22].

Коэффициенты Зеебека исследованных твердых растворов отрицательны во всем диапазоне температур, что указывает на доминирование носителей *n*-типа (электроны) (рис. 11, б). Для всех образцов с ростом температуры абсолютные значения коэффициентов Зеебека увеличиваются (рис. 11, б).

Общие коэффициенты теплопроводности для исследованных образцов $(Bi_xPb_{1-x}Te)_{0.88}(PbS)_{0.12}$ при $x = 0, 0.001, 0.003$ и 0.005 , показаны на рис. 11, в). Общая теплопроводность для нелегированного образца $(PbTe)_{0.88}(PbS)_{0.12}$ уменьшается от 0.99 до 0.67 Вт/м·К с ростом температуры от 300 до 573 К, но возрастает, когда температура увеличивается от 573 до 773 К (рис. 11, в). Увеличение общей теплопроводности при высокой температуре может быть связано с ростом решеточной теплопроводности, доминирующей над общей теплопроводностью в нелегированных образцах. Возрастание решеточной теплопроводности может быть связано с ангармоническим возбуждением фононов или частичным распадом наноструктур при высоких температурах.

Добротность ZT для исследованных образцов $(Bi_xPb_{1-x}Te)_{0.88}(PbS)_{0.12}$ при $x = 0, 0.001, 0.003$ и 0.005 во всем диапазоне температур показана на рис. 11, г). Образец $(Bi_xPb_{1-x}Te)_{0.88}(PbS)_{0.12}$ при $x = 0.001$ имеет самую высокую $ZT = 1.20$ при 573 К, что значительно больше, чем 0.91 для

нелегированного $(Bi_xPb_{1-x}Te)_{0.88}(PbS)_{0.12}$ при 473 К.

Электрические свойства синтезированных и легированных образцов $(PbTe)_{0.88}(PbS)_{0.12}Sb_xPb_{1-x}Te_{0.88}S_{0.12}$ с $x = 0; 0.002; 0.004; 0.006; 0.008$ приведены на рис. 12. Удельное сопротивление всех образцов увеличивается при повышении температуры во всем измеренном диапазоне. Удельное электрическое сопротивление у нелегированного образца $(PbTe)_{0.88}(PbS)_{0.12}$, (рис. 12, а) довольно высокое и изменяется в пределах от $1.98 \cdot 10^{-5}$ Ом·м при 298 К до $1.37 \cdot 10^{-4}$ Ом·м при 773 К. Это можно объяснить большим сопротивлением межзеренных границ и высоким содержанием PbS в образце, полученном искро-плазменным спеканием. Удельное электрическое сопротивление легированного Sb образца значительно уменьшается с увеличением содержания Sb по сравнению с нелегированным. Снижение удельного электрического сопротивления легированного Sb $(PbTe)_{0.88}(PbS)_{0.12}$ можно объяснить замещением ионами Sb^{3+} ионов Pb^{2+} , так как Sb выступает в качестве эффективного донора электронов [24].

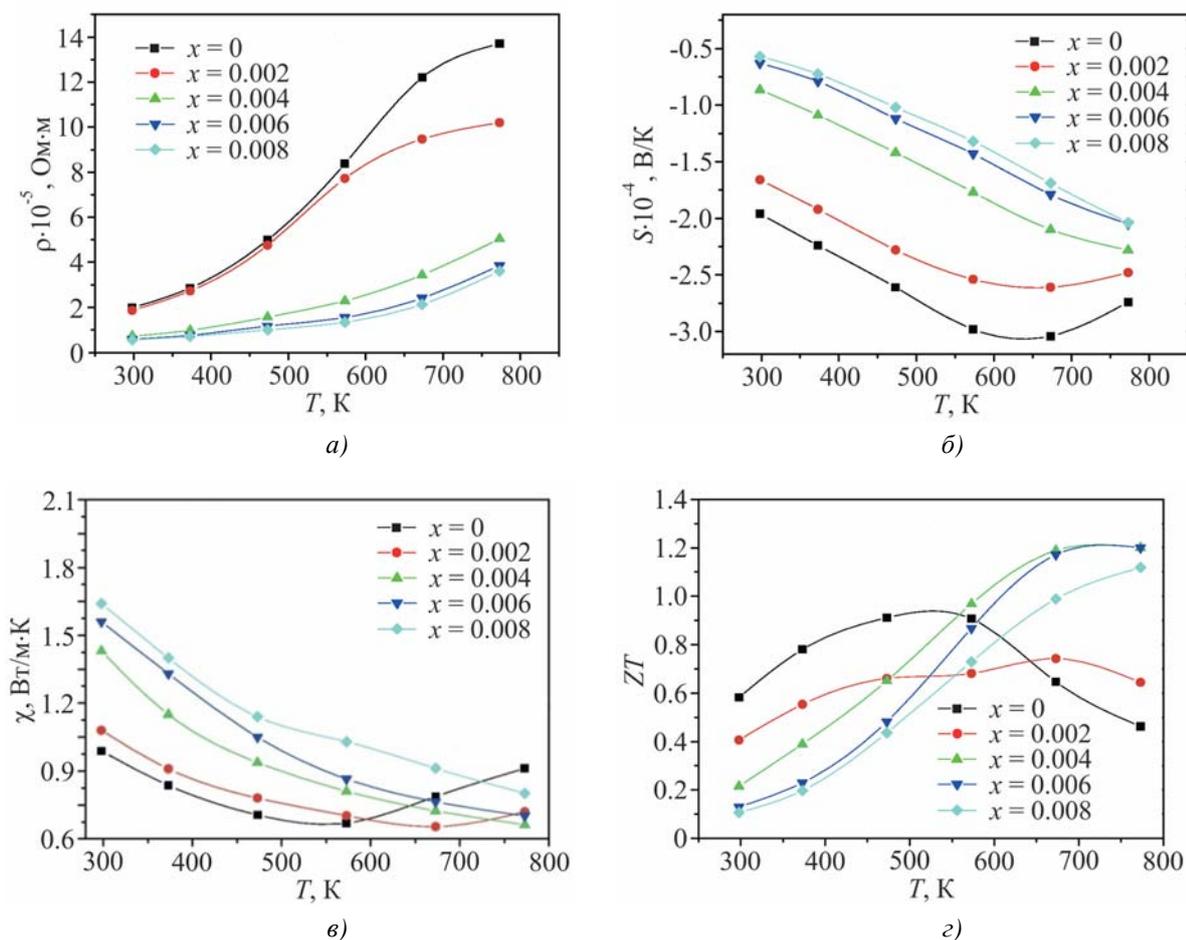


Рис. 12. Температурные зависимости: а) удельного сопротивления ρ , б) коэффициента Зеебека S , в) общей теплопроводности χ , г) значения ZT в легированных образцах $Sb_xPb_{1-x}Te_{0.88}S_{0.12}$ ($x = 0, 0.002, 0.004, 0.006$ и 0.008) [25].

Коэффициенты Зеебека исследованных образцов представлены на рис. 12, б. Они отрицательны во всем диапазоне температур, указывая на доминирование носителей n -типа. Абсолютный коэффициент Зеебека во всех образцах увеличивается с ростом температуры: для нелегированного образца $(PbTe)_{0.88}(PbS)_{0.12}$ он линейно возрастает от 196 мкВ/К при комнатной температуре до 298 мкВ/К при 573 К, а потом слегка уменьшается. Для легированных Sb

образцов он уменьшается с увеличением содержания Sb от 196 мкВ/К при $x = 0$ до 57.0 мкВ/К ($x = 0.008$) при комнатной температуре.

Общие коэффициенты теплопроводности для исследуемых легированных Sb ($PbTe$)_{0.88}(PbS)_{0.12} образцов $Sb_xPb_{1-x}Te_{0.88}S_{0.12}$ с $x = 0, 0.002, 0.004, 0.006$ и 0.008 , показаны на рис. 12, в. Общая теплопроводность для нелегированного образца ($PbTe$)_{0.88}(PbS)_{0.12}, полученного SPS методом, уменьшается от 0.99 Вт/м·К до 0.67 Вт/м·К при повышении температуры от 298 К до 573 К, и незначительно увеличивается, при возрастании температуры от 573 К до 773 К. Теплопроводности $Sb_xPb_{1-x}Te_{0.88}S_{0.12}$ принимают значения от 1.08 Вт/м·К до 0.654 Вт/м·К для $x = 0.002$; от 1.43 Вт/м·К до 0.663 Вт/м·К при $x = 0.004$; от 1.56 Вт/м·К до 0.702 Вт/м·К для $x = 0.006$ и от 1.64 Вт/м·К до 0.802 Вт/м·К при $x = 0.008$ в интервале температур 298 К и 773 К. Низкие коэффициенты теплопроводности можно объяснить малыми размерами зерна и границами зерен, которые образовались в результате измельчения в шариковой мельнице. При легировании Sb ($PbTe$)_{0.88}(PbS)_{0.12} увеличивается общая теплопроводность в основном за счет роста концентрации электронов из-за Sb . Образец $Sb_xPb_{1-x}Te_{0.88}S_{0.12}$ с $x = 0.004$ имеет максимальную добротность ZT 1.20 при 773 К, что выше, чем значение 0.91 для нелегированного ($PbTe$)_{0.88}(PbS)_{0.12} при 473 К.

VI. Твердые растворы $PbTe$ - $PbSe$

Для твердых растворов $PbTe$ - $PbSe$, содержащих $PbSe$, достигаются меньшие значения коэффициентов Зеебека, чем для $PbTe$ и они уменьшаются, когда мольная доля $PbSe$ возрастает (рис. 13, б) Максимальные значения добротности достигают $Z = 2.0 \times 10^{-3} K^{-1}$, что выше на 30 %, чем в $PbTe$.

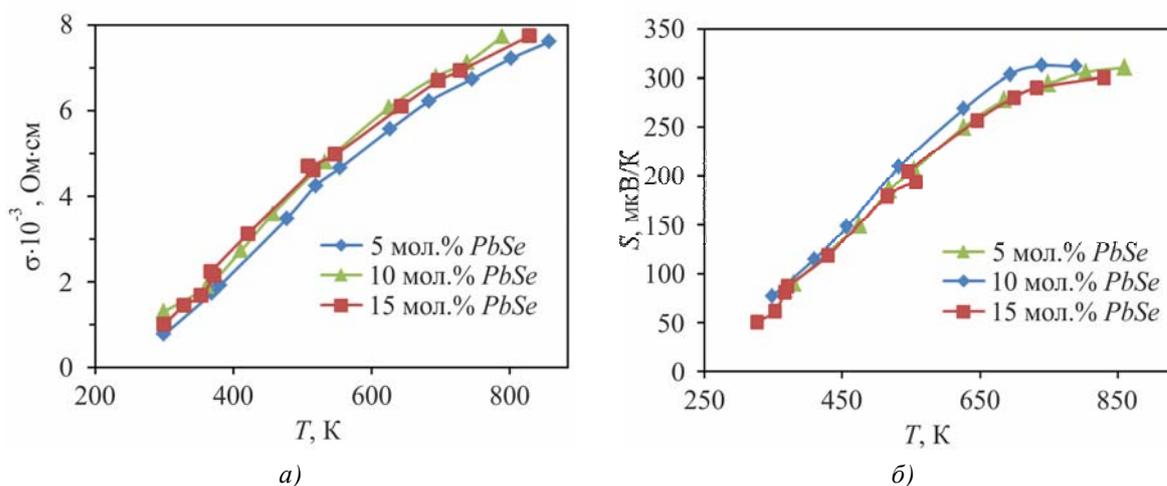


Рис. 13. Температурні залежності питомої електропровідності (σ - а), коефіцієнта Зеебека (S - б) для p -типу $PbTe$ - $PbSe$ [26].

Основной вклад в улучшение добротности по сравнению с $PbTe$ не связан со снижением теплопроводности, а скорее всего с более высокими значениями концентрации носителей при повышенных температурах. Электрические свойства, а следовательно и термоэлектрическая добротность, сильно зависят от концентрации носителей. Удельное электрическое сопротивление (рис. 13, а) возрастает с увеличением содержания $PbSe$. Это не является неожиданным, поскольку известно, что рассеяние в этой системе существенно [26]. Термоэлектрическая добротность идентична в сплавах, содержащих от 5 до 15 мол. % $PbSe$, что

является результатом равновесия двух конкурирующих процессов: уменьшения теплопроводности и увеличения электрического сопротивления. Максимальную добротность имеют соединения с содержанием от 5 до 15 мол. % $PbSe$.

VII. Системы $PbTe-CaTe$ ($BaTe$)

Слитки (10 г) $PbTe-CaTe$ [0.5 – 8 мол. % $CaTe$], легированные Na_2Te (1 моль %), были синтезированы путем смешивания в соответствующих соотношениях исходных компонентов высокой чистоты Pb , Ca , Te и Na_2Te в кварцевых ампулах, покрытых углеродом. Ампулы были запаяны в вакууме $3 \cdot 10^{-3}$ Па и нагревались до 1323 К в течение 15 ч., а затем выдерживались на протяжении 10 ч. После этого образцы медленно охлаждали до 873 К со скоростью 11 К/ч, а потом охлаждали до комнатной температуры на протяжении 15 ч. Контрольный образец состава $PbTe-Na_2Te$ (1 мол. %) был изготовлен по указанной выше процедуре в герметически закрытой ампуле с аналогичным профилем нагрева.

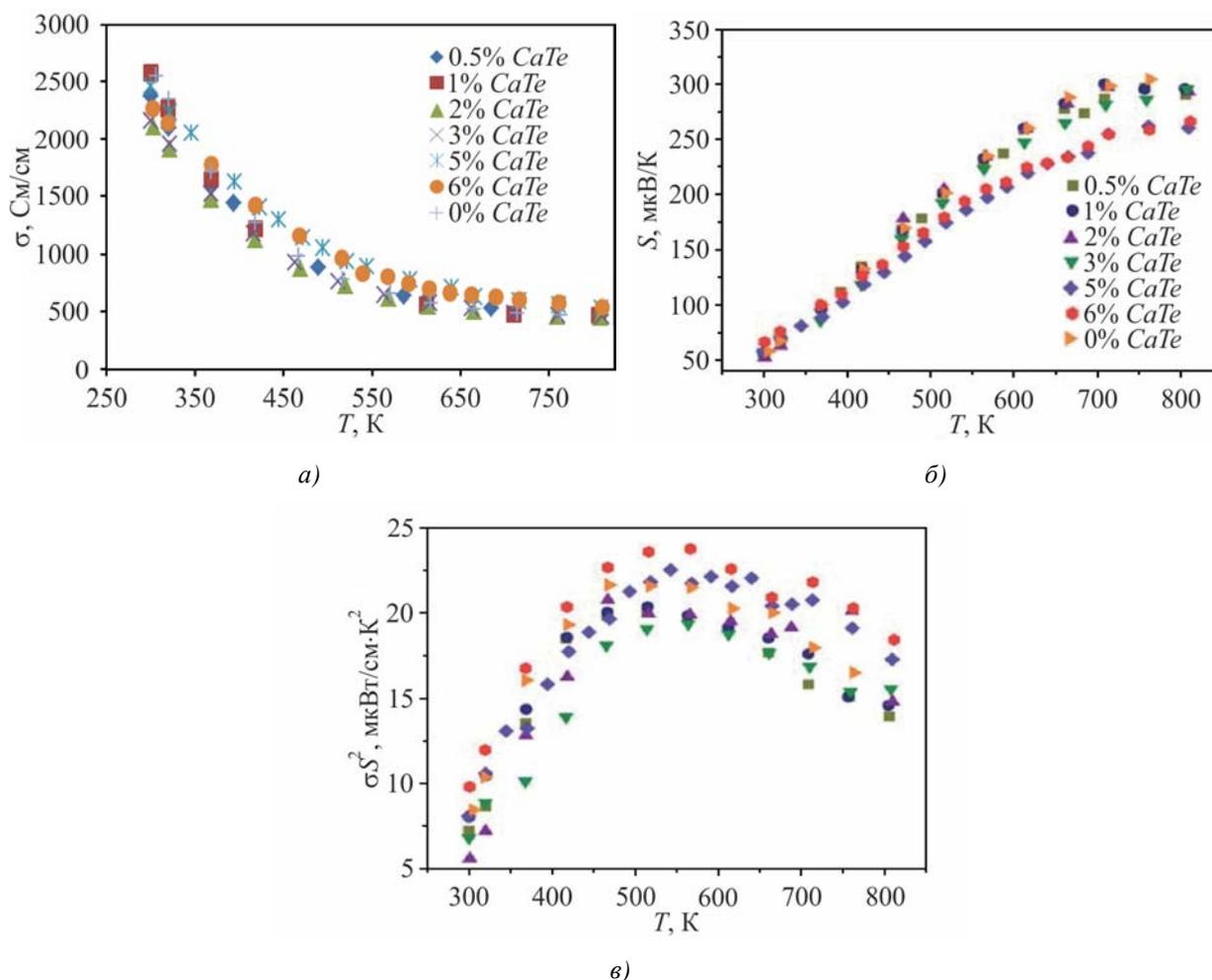


Рис. 14. Температурные зависимости электропроводности (σ – а), коэффициента Зеебека (S – б), коэффициента мощности ($S^2\sigma$ – в) образцов $PbTe-CaTe$, легированных 1 мол. % Na_2Te , и контрольного образца $PbTe-Na_2Te$ (1 мол. %) [27].

Для всех образцов $PbTe-CaTe$, легированных 1 % Na_2Te , σ уменьшается с ростом температуры, что указывает на вырожденную проводимость во всем диапазоне измерений

(300 – 815 К) (рис. 14, а). Как правило, образцы с 6 мол. % $CaTe$ имели проводимость от $2240 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ при комнатной температуре, которая уменьшалась до $260 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ при 810 К. Образцы, содержащие 5 мол. % и 6 мол. % $CaTe$ имеют более высокую электропроводность по сравнению с другими при высокой температуре (450 – 800 К). При комнатных температурах сплавы $PbTe-CaTe$, легированные 1 мол. % Na_2Te , имеют очень близкие значения коэффициентов Зеебека (57 мкВ К^{-1}) рис 14, б. Это согласуется с теорией о вкладе носителей из зоны тяжелых дырок уже при комнатной температуре из-за очень высокого уровня легирования p -типа.

Зависимость значений коэффициента мощности ($S^2\sigma$) образцов $PbTe-CaTe$, легированных 1 % Na_2Te , и контрольного образца без $CaTe$ от температуры приведены на рис. 14, в. Наивысшие значения коэффициента мощности достигали $10 \text{ мкВт}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{К}^{-2}$ для образца, содержащего 6 мол. % $CaTe$, увеличиваясь до максимума ($24 \text{ мкВт}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{К}^{-2}$) при температуре около 565 К, а при 810 К уменьшалась до значения $19 \text{ мкВт}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{К}^{-2}$. Большие значения коэффициента мощности при высоких температурах наблюдаются при 5 мол. % и 6 мол. % $CaTe$, что можно объяснить уменьшением рассеяния дырок с возрастанием температуры.

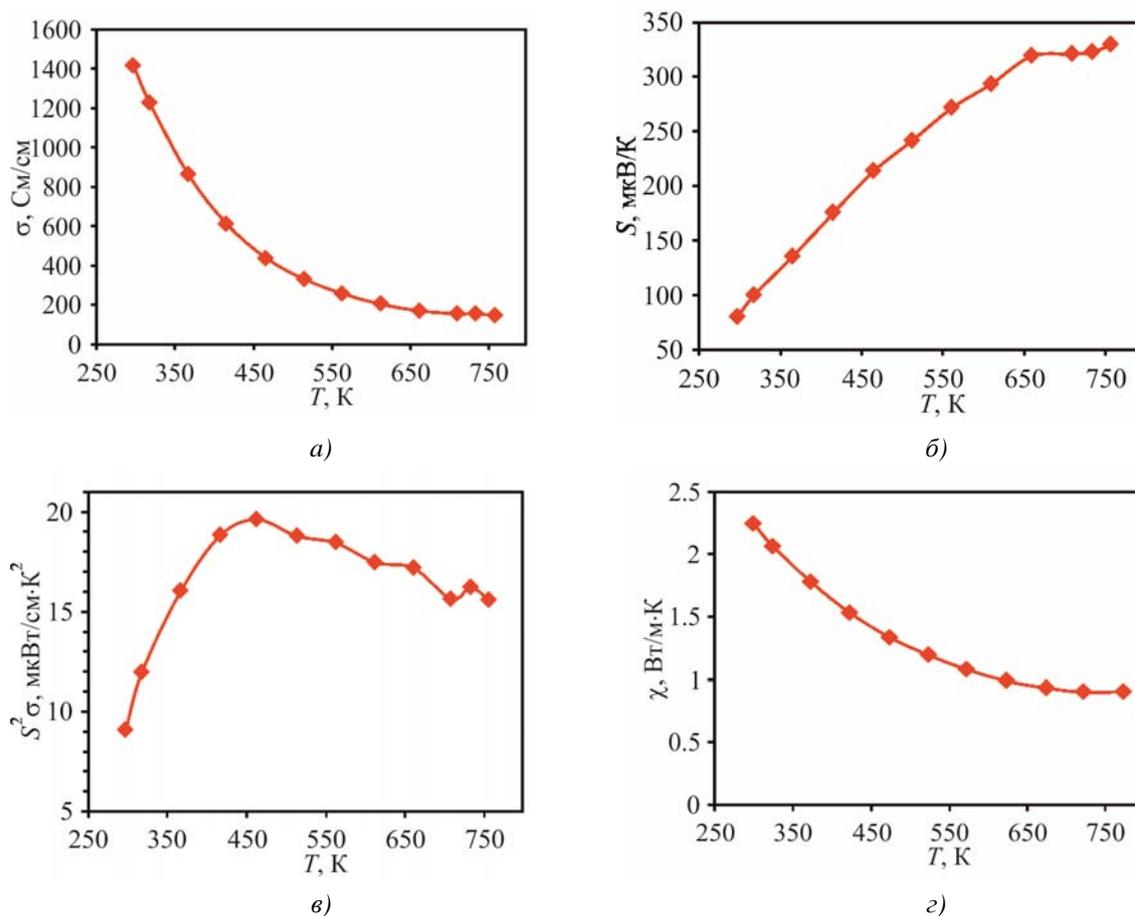


Рис. 15 Температурные зависимости: а) электропроводности σ ; б) коэффициента Зеебека S ; в) коэффициента мощности $S^2\sigma$; г) общей теплопроводности χ в $PbTe-BaTe$ (3 мол. % $BaTe$) с примесью 1 мол. % Na_2Te [27].

Термоэлектрические характеристики сплава $PbTe-BaTe$ (3 мол. %), легированного 1 % Na_2Te , представлены на рис. 15. Образец, который имеет удельную электропроводность

$\sigma = 1410 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ при комнатной температуре, уменьшает ее до $\sigma = 140 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ при 760 К. Значение коэффициента Зеебека, измеренное при комнатной температуре, составляет $S = 80 \text{ мкВ}\cdot\text{К}^{-1}$ и увеличивается до $S = 330 \text{ мкВ}\cdot\text{К}^{-1}$ при 760 К (рис. 15, б). Значение коэффициента мощности при комнатной температуре составляет $9 \text{ мкВт}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{К}^{-2}$ и возрастает до максимума ($20 \text{ мкВт}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{К}^{-2}$) при температуре 465 К, а при температуре 760 К имеет значение $16 \text{ мкВт}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{К}^{-2}$. Теплопроводность в области (300 – 750) К имеет значение (2.5 – 1) Вт/м·К (рис. 15, з).

На рис. 16 а представлена зависимость от температуры общей теплопроводности (χ) различных образцов PbTe-CaTe , легированных 1 % Na_2Te , и контрольного образца. Хорошо видно, что введение CaTe снижает χ . Как правило, при комнатной температуре $\chi = 2.98 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ наблюдается у образца, содержащего 6 мол. % CaTe , и уменьшается до $1.05 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ при 825 К.

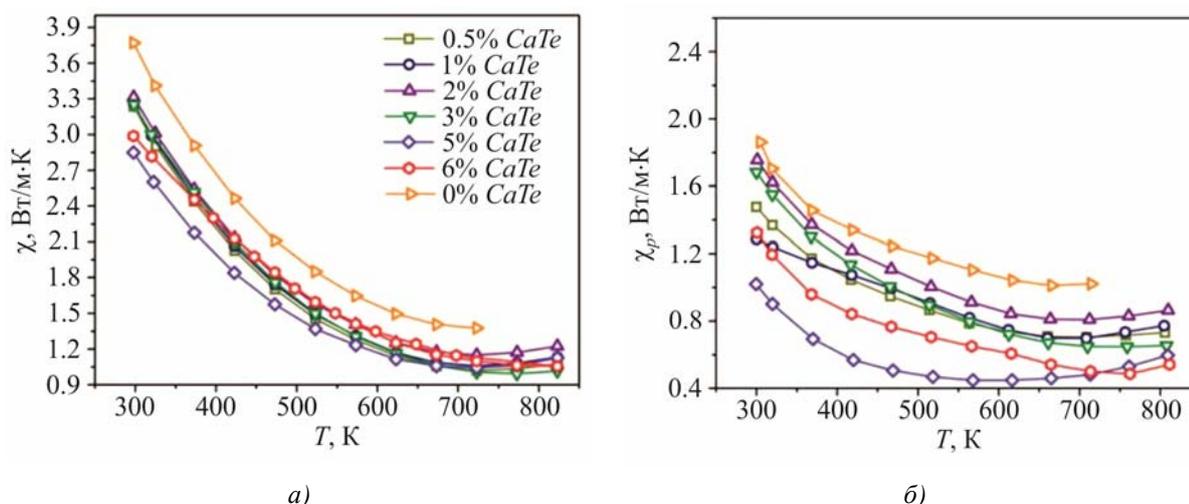


Рис. 16. Температурные зависимости: а) общей χ и б) решеточной теплопроводности χ_{sp} образцов PbTe-CaTe , легированных 1 мол. % Na_2Te , и контрольного образца с составом $\text{PbTe-Na}_2\text{Te}$ (1 мол. %) [27].

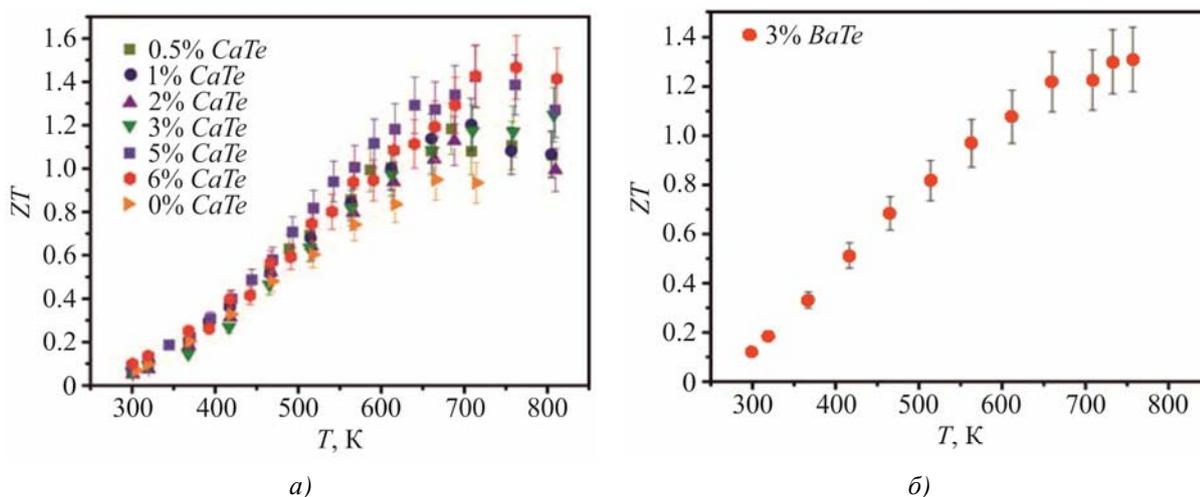


Рис. 17. Зависимости от температуры термоэлектрической добротности (ZT) для образцов PbTe-CaTe , легированных 1 мол. % Na_2Te (а), и PbTe-BaTe (3 мол. % BaTe), легированного 1% Na_2Te (б) [27].

На рис. 17, а представлены температурные зависимости значения добротности ZT для различных образцов $PbTe-CaTe$, легированных 1 мол. % Na_2Te и контрольного образца, не содержащего $CaTe$. Максимальное значение $ZT = 1.5$ при 765 К для образца с 6 мол. % $CaTe$, что на 55 % выше, чем в контрольном $PbTe$ p -типа. Образец с 5 мол. % $CaTe$ также показывает высокое значение $ZT = 1.45$ при 715 К. Образцы с содержанием (0.5 – 3) мол. % $CaTe$ имеют значение ZT в интервале от 1.2 до 1.3 при (685 – 760) К. При увеличении концентрации $CaTe$ максимум ZT смещается от 685 К к 765 К, что связано с более высокой концентрацией дырок в этих образцах. Для образца $PbTe-BaTe$ (3 мол. % $BaTe$), легированного Na_2Te (1 мол. %), достигается значение $ZT = 1.3$ при 760 К (рис. 17, б).

Выводы

1. Представлена характеристика и анализ термоэлектрических свойств твердых растворов, полученных на основе теллурида свинца и халькогенидных соединений других элементов Периодической таблицы.
2. Установлено, что сплавы $PbTe-Ag_2Te_3$ имеют низкую теплопроводность решетки вследствие наличия нановключений Ag_2Te_3 и особенностей электронных свойств, вызванных сложной структурой валентной зоны, что приводит к $ZT > 1.5$ при высоких температурах.
3. Показано, что термоэлектрические свойства твердых растворов на основе $PbTe-Sb_2Te_3$ и $PbTe-Bi_2Te_3$ зависят от содержания $Sb_2Te_3(Bi_2Te_3)$ и установлено, что оптимальным является содержание 0.03 мол. % Sb_2Te_3 и 0.3 мол. % Bi_2Te_3 соответственно.
4. Твердые растворы $PbTe-PbS$, содержащие 8 мол. % PbS , уникальны тем, что могут быть получены в виде твердого раствора или наноструктурированного материала, на фазовых границах которого одновременно со спиноидальным распадом, рассеиваются фононы и поэтому снижается теплопроводность.
5. В твердых растворах $PbTe-PbSe$ достигаются более низкие коэффициенты Зеебека, чем в чистом $PbTe$, но максимальные значения добротности $Z = 2.0 \times 10^{-3} K^{-1}$, что возможно из-за высоких значений концентрации носителей.
6. Образцы систем $PbTe-CaTe$ ($BaTe$) с содержанием 5 мол. % $CaTe$ характеризуются высокими значениями $ZT = 1.45$ при 715 К, а образцы с 3 мол. % $BaTe$ имеют значение $ZT = 1.3$ при 760 К.

Работа выполнена в рамках научного проекта МОН Украины (регистрационный номер 0113U000185) и отдела публичной дипломатии НАТО, согласно программе «Наука ради мира» (NUKR, SEPP 984536).

Литература

1. L.E. Bell, Cooling, Heating, Generating Power, and Recovering Waste Heat with Thermoelectric Systems, *Science* 321 (5895), 1457 (2008).
2. V.M. Shperun, D.M. Freik, and R.I. Zapukhlyak, Thermoelectricity of Lead Telluride and its Analogs, *Ivano-Frankivsk: Plai*, 250 (2008)
3. J.P. Heremans, V. Jovovic, E.S. Toberer, A. Saramat, K. Kurosaki, A. Charoenphakdee, S. Yamanaka, and G.J. Snyder, Enhancement of Thermoelectric Efficiency in $PbTe$ by Distortion of the Electronic Density of States, *Science* 321 (5888), 554 (2008).
4. K.F. Hsu, S. Loo, Fu Guo, W. Chen, J.S. Dyck, C. Uher, T. Hogan, E.K. Polychroniadis, and

- M.G. Kanatzidis, Cubic $AgPb_mSbTe_{2+m}$: Bulk Thermoelectric Materials with High Figure of Merit, *Science* 303 (5659), 818 (2004).
5. Синтез, свойства и механизмы легирования сурьмой термоэлектрического теллурида свинца $PbTe:Sb$ / Д.М. Фреик, Ц.А. Криськов, И.В. Горичок [и др.] // Термоэлектричество. – 2013. – № 2. – С. 45 – 54.
 6. Галушак М.О. Термоэлектричество теллурида свинца, легированного Sb и Bi / М.О. Галушак, И.В. Горичок, О.С. Криницкий, Д.М. Фреик // Термоэлектричество. – 2014. – № 2. – С. 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, 3640–3645 (2011).
 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* 38(1), 17–24 (2002).
 9. T. Sua, P. Zhua, H. Maa, G. Rend, J. Guoa, Y. Imai, and X. Jia, Electrical Transport and Thermoelectric Properties of $PbTe$ Doped with Sb_2Te_3 Prepared by High-Pressure and High-Temperature, *J. Alloys and Compounds* 422, 328 – 331 (2006).
 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, 14–18 (2005).
 11. K. Kishimoto, K. Yamamoto, and T. Koyanagi, Influences of Potential Barrier Scattering on the Thermoelectric Properties of Sintered n -Type $PbTe$ with a Small Grain Size, *Jpn. J. Appl. Phys.* 42, 501 – 508 (2003).
 12. P.W. Zhu, Y. Imai, Y. Isoda, Y. Shinohara, X.P. Jia, and G.T. Zou, *Mater. Transact.* 46, 1810 – 1813 (2005).
 13. G.B. Bokii, *Crystal Chemistry* (Nauka: Moscow, 1971), 139 p.
 14. P. Zhua, Y. Imai, Y. Isoda, Y. Shinohara, X. Jia, and G. Zou, Composition Dependent Thermoelectric Properties of $PbTe$ Doped with Bi_2Te_3 , *J. Alloys and Compounds* 420, 233 – 236 (2006).
 15. E.S. Itskevich, L.M. Kashirskaya, and V.F. Kraidenov, Anomalies in the Low-Temperature Thermoelectric Power of p - Bi_2Te_3 and Te Associated with Topological Electronic Transitions under Pressure, *Semiconductors* 31, 276 – 278 (1997).
 16. Y.M. Blanter, M.I. Kaganov, A.V. Pantsulaya, and A.A. Varlamov, The Theory of Electronic Topological Transitions, *Phys. Rep.* 245, 160 – 257 (1994).
 17. S.N. Girard, K. Schmidt-Rohr, T.C. Chasapis, E. Hatzikraniotis, B. Njegic, E.M. Levin, A. Rawal, K.M. Paraskevopoulos, and M.G. Kanatzidis, Analysis of Phase Separation in High Performance $PbTe-PbS$ Thermoelectric Materials, *Adv. Funct. Mater.* 23 (6), 747 – 757 (2012).
 18. M.S. Darrow, W.B. White, and R. Roy, Micro-Indentation Hardness Variation as a Function of Composition for Polycrystalline Solutions in the Systems $PbS/PbTe$, $PbSe/PbTe$, and $PbS/PbSe$, *J. Materials Science* 4, 313 – 319 (1969).
 19. J. He, M.G. Kanatzidis, and V.P. Dravid, High Performance Bulk Thermoelectrics via a Panoscopic Approach, *Materials Today* 16(5), 166 – 176 (2013).
 20. S.N. Girard, J. He, C. Li, S. Moses, G. Wang, C. Uher, V.P. Dravid, and M.G. Kanatzidis, In Situ Nanostructure Generation and Evolution within a Bulk Thermoelectric Material to Reduce Lattice Thermal Conductivity, *Nano Lett.* 10 (8), 2825 (2010).
 21. J. He, S.N. Girard, M.G. Kanatzidis, and V.P. Dravid, Microstructure-Lattice Thermal Conductivity Correlation in Nanostructured $PbTe_{0.7}S_{0.3}$ Thermoelectric Materials, *Adv. Funct. Mater.* 20 (5), 764 (2010).

22. X.X. Li, J.Q. Li, F.S. Liu, W.Q. Ao, H.T. Li, and L.C. Pan, Enhanced Thermoelectric Properties of $(PbTe)_{0.88}(PbS)_{0.12}$ Composites by Bi Doping, *J. Alloys and Compounds* 547, 86 – 90 (2013).
23. J. Androulakis, C.H. Lin, H.J. Kong, C. Uher, C.I. Wu, T. Hogan, B.A. Cook, T. Caillat, K.M. Paraskevopoulos, and M.G. Kanatzidis, 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, 9780 – 9788 (2007).
24. W. Liu, X.F. Tang, H. Li, K. Yin, J. Sharp, X.Y. Zhou, and C. Uher, 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, 13653 (2012).
25. J.Q. Li, X.X. Li, F.S. Liu, W.Q. Ao, and H.T. Li, Enhanced Thermoelectric Properties of $(PbTe)_{0.88}(PbS)_{0.12}$ Composites by Sb Doping, *J. Electronic Materials*, 42 (3), 2013.
26. I. Kudman, Thermoelectric Properties of p -type $PbTe-PbSe$ Alloys, *J. Materials Science* 7, 1027 – 1029 (1972).
27. K. Biswas, J. He, G. Wang, S.-H. Lo, C. Uher, V.P. Dravid, and M.G. Kanatzidis, High Thermoelectric Figure of Merit in Nanostructured p -type $PbTe-MTe$ ($M = Ca, Ba$), *Energy Environ. Sci.* 4, 4675 – 4684 (2011).

Поступила в редакцию 22.07.14.