

НАНОМАТЕРИАЛЫ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО И КОНСТРУКЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ

УДК 621.362

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ PbTe, GeTe И SiGe

© 2021 г. М. Ю. Штерн¹, А. А. Шерченков¹,
Ю. И. Штерн^{1,*}, М. С. Рогачев¹, А. В. Бабич¹

¹ *Национальный исследовательский университет “МИЭТ”, Москва, Россия*

**E-mail: hptt@miee.ru*

Поступила в редакцию 25.11.2020 г.

После доработки 14.12.2020 г.

Принята к публикации 23.12.2020 г.

Разработаны составы и методы получения эффективных среднетемпературных PbTe (легирован 0.2 мас. % PbI₂, 0.3 мас. % Ni), GeTe (легирован 7.4 мас. % Bi), высокотемпературных Si_{0.8}Ge_{0.2} (легирован 1.7 мас. % P) и Si_{0.8}Ge_{0.2} (легирован 0.5 мас. % V) наноструктурированных термоэлектрических материалов (ТЭМ). С помощью растровой электронной микроскопии проведены исследования состава и структуры полученных материалов. Проведены исследования температурной зависимости электропроводности и термоэдс ТЭМ. Абсолютным стационарным методом исследована теплопроводность и определены составляющие теплопроводности в ТЭМ. Установлено снижение теплопроводности в наноструктурированных материалах на 10–15% по сравнению с обычной структурой за счет фонованного теплопереноса. По полученным данным рассчитаны термоэлектрическая добротность (Z) и параметр ZT . Впервые проведены исследования температурных зависимостей теплоемкости для наноструктурированных ТЭМ на основе PbTe, GeTe и Si_{0.8}Ge_{0.2} n -типа с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). С помощью повторных ДСК-измерений установлено, что наноструктурированные ТЭМ термически стабильны в рабочих интервалах температур. Проведен термогравиметрический анализ и установлены температуры, после которых начинается значительная сублимация ТЭМ. Определены интервалы рабочих температур, в которых исследованные ТЭМ имеют максимальную эффективность и термическую стабильность, что актуально для моделирования многосекционных термоэлементов, работающих в широком интервале температур.

DOI: 10.1134/S1992722321030171

ВВЕДЕНИЕ

Термоэлектричество является одной из альтернативных и перспективных технологий преобразования тепловой энергии в электрическую. Термоэлектрические генераторы (ТЭГ) применяются там, где требуются надежные источники электрической энергии с длительным сроком автономной работы [1–5]. Эффективность современных генерирующих энергию систем не превышает 40%. Это означает, что более половины вырабатываемой энергии составляют тепловые потери. Использование даже части этого бесполезно теряемого тепла за счет термоэлектрической генерации электроэнергии приведет не только к существенной экономии энергоресурсов, но и к снижению вредных выбросов в атмосферу. Радионуклидные ТЭГ являются перспективными, а иногда безальтернативными источниками электрической энергии, например, при освоении космического пространства, мирового

океана, Арктики и труднодоступных территорий крайнего Севера, Сибири, Дальнего Востока.

Для широкого использования ТЭГ необходимо увеличение их эффективности. Коэффициент полезного действия ТЭГ определяется выражением [6]:

$$\eta = \frac{T_H - T_C}{T_H} \frac{\sqrt{1 + ZT_{avg}} - 1}{\sqrt{1 + ZT_{avg}} + \frac{T_C}{T_H}}, \quad (1)$$

где T_H – температура горячих спаев термоэлементов (ТЭ), T_C – температура холодных спаев ТЭ, T_{avg} – средняя температура ТЭ.

Как следует из уравнения (1), эффективность ТЭГ определяется термоэлектрической добротностью (Z) полупроводниковых термоэлектрических материалов (ТЭМ), из которых изготавливаются ТЭ, она пропорциональна разности температур (ΔT) горячих и холодных спаев ТЭ. Для

увеличения ΔT необходимо расширять интервал рабочих температур ТЭГ.

В настоящее время разработаны ТЭМ, позволяющие создавать ТЭГ с интервалом рабочих температур от 300 до 1200 К [7–10]. Термоэлектрическая добротность таких материалов существенно зависит от температуры и имеет достаточно резкие максимумы. Поэтому максимальные значения добротности ТЭМ наблюдаются в узком интервале температур. В связи с этим для увеличения эффективности ТЭ в его конструкции необходимо использовать несколько различных материалов, имеющих максимальные значения Z в интервале рабочих температур [11, 12].

Конструктивно реализовать этот замысел возможно двумя способами. Первый предполагает создание каскадных термоэлектрических устройств на основе нескольких термоэлектрических модулей (батарей), изготовленных с использованием различных ТЭМ [13, 14]. Второй способ связан с изготовлением многосекционных ветвей в ТЭ. Каждая секция работает в определенном интервале температур и изготавливается из ТЭМ, имеющего максимальную Z в данном интервале температур [15–20]. Создание ТЭГ с многосекционными ТЭ – наиболее перспективный способ увеличения их эффективности.

Таким образом, в настоящее время основной задачей термоэлектрического материаловедения является создание эффективных ТЭМ для широкого интервала температур. Эффективность ТЭМ определяется их термоэлектрической добротностью:

$$Z = \frac{s^2 \sigma}{\kappa}, \quad (2)$$

где s – термоэдс, σ – электропроводность, κ – теплопроводность ТЭМ.

В связи с этим комплексное исследование тепло- и электрофизических параметров, определяющих Z , является необходимым условием в процессе создания ТЭМ, позволяющим целенаправленно управлять составом, структурой и, соответственно, технологией получения ТЭМ.

Последние достижения нанотехнологий открыли новые возможности в поиске перспективных ТЭМ. Достигнут заметный прогресс в увеличении Z в наноструктурированных ТЭМ. В [21, 22] установлен эффект увеличения фактора мощности ($s^2 \sigma$) в наноструктурированных материалах за счет повышения коэффициента термоэдс. В [23] проведены исследования зависимости электропроводности и термоэдс от размеров зерен в ТЭМ, что позволит увеличить термоэдс на 10–20% для образцов на основе Bi_2Te_3 – Sb_2Te_3 . Однако основным направлением увеличения Z является снижение теплопроводности наноструктурированных материалов в основ-

ном за счет уменьшения решеточной составляющей теплопроводности, связанное с рассеянием фононов на границах нанозерен и наночастиц [24–29]. Целый ряд научных групп занимается разработкой наноструктурированных ТЭМ, которые можно получить в виде объемных и которые имеют высокий потенциал практического применения [7, 24, 30–36]. Ранее [12] были получены наноструктурированные ТЭМ на основе PbTe , GeTe , SiGe горячим прессованием нанопорошков с повышенным значением Z , имеющие хорошую перспективу для использования в ТЭГ.

Однако, несмотря на впечатляющие успехи в увеличении Z , новые перспективные наноструктурированные ТЭМ на данный момент далеки от практической реализации в термоэлектрических устройствах. Для успешного практического применения наряду с высокими значениями Z необходимо обеспечить высокую термическую стабильность свойств ТЭМ. ТЭГ длительное время работают в критических условиях эксплуатации в широком интервале температур при многократном термоциклировании [11, 15, 17, 37, 38]. В таких условиях может происходить изменение структуры ТЭМ, приводящее к ухудшению термоэлектрических параметров. Эта проблема особенно важна и не изучена в случае наноструктурированных материалов.

Еще одна недостаточно изученная проблема, связанная с термостабильностью ТЭМ, обусловлена возможностью их сублимации и окисления при высоких температурах. Основные ТЭМ, как правило халькогениды, скуттерудиты, сплавы Гейслера, содержат легколетучие компоненты, которые могут сублимировать при повышенных температурах [39–41]. В некоторых случаях имеет место изменение плотности и объема материала, обусловленное, например, фазовым переходом, как в случае GeTe [42].

Таким образом, для оценки возможности практического применения наноструктурированных ТЭМ наряду с исследованием их термоэлектрических характеристик необходимо изучение термической стабильности. В связи с этим целью данной работы является исследование указанных характеристик объемных наноструктурированных ТЭМ на основе PbTe , GeTe , SiGe , полученных искровым плазменным спеканием (ИПС) нанопорошков и предназначенных для многосекционных ТЭ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез ТЭМ на основе PbTe n -типа проводимости осуществляли методом прямого сплавления взятых в стехиометрическом соотношении компонентов с добавлением легирующих примесей (0.2 мас. % PbI_2 и 0.3 мас. % Ni). В качестве ис-

ходных компонентов использовали Pb и Te чистотой 99.99 и 99.999 мас. % соответственно. Синтез проводили в кварцевых ампулах с пироуглеродным защитным покрытием на внутренней поверхности. Ампулы после загрузки компонентов вакуумировали и заполняли аргоном. Для эффективного перемешивания расплава синтез проводили в качающейся печи при температуре 1320 К в течение 2 ч.

Синтез GeTe *p*-типа проводимости с добавлением 7.4 мас. % Bi проводили аналогично PbTe при температуре 1240 К в течение 3 ч. В качестве исходных компонентов использовали Ge и Bi чистотой 99.99 мас. % и Te чистотой 99.999 мас. %. После завершения синтеза ампулы с ТЭМ подвергли закалке со скоростью охлаждения 600 К/мин.

Синтезированные ТЭМ использовали для получения нанопорошков и наноструктурированных на их основе объемных образцов с помощью метода ИПС на установке SPS511S. Для этой цели синтезированные ТЭМ измельчали в щековой дробилке ШД-6 до размеров 5–10 мм, затем в мельнице ножевого типа ИКАА11 до размера частиц менее 500 мкм. После этого с помощью высокоэнергетической планетарной шаровой мельницы Retsch PM400-MA получали порошок ТЭМ. Время измельчения составляло 70 мин при скорости вращения 400 об./мин. Из порошка методом холодного прессования получали заготовки в виде таблеток. Полученные таблетки помещали в графитовые прессформы и спекали на установке SPS511S. Искровое плазменное спекание PbTe осуществляли в течение 10 мин при температуре 850 К и давлении 50 МПа, а GeTe – в течение 10 мин при 750 К и 50 МПа. Для предотвращения окисления все операции проводили в защитной атмосфере аргона.

Нанопорошок ТЭМ $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ *n*- и *p*-типа проводимости получали с помощью механохимического синтеза в планетарной мельнице Retsch PM 400-MA. Вначале исходные материалы (Si и Ge чистотой 99.99 мас. % и легирующие примеси: 1.7 мас. % Р для получения *n*-типа и 0.5 мас. % В для получения *p*-типа) предварительно измельчали в щековой дробилке и ножевой мельнице до получения порошка со средним размером частиц не более 500 мкм. Затем измельчение осуществляли в планетарной шаровой мельнице. Время измельчения составляло 50 мин при скорости вращения 400 об./мин. Для получения $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ измельченные порошки Si и Ge загружали в мельницу в стехиометрическом соотношении компонентов с добавлением порошка легирующей примеси. Механохимический синтез проводили в инертной среде аргона в течение 20 ч при скорости вращения 400 об./мин.

Полученный нанопорошок использовали для изготовления объемных наноструктурированных образцов $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ *n*- и *p*-типов проводимости на установке ИПС в течение 10 мин при температуре 1370 К и давлении 50 МПа.

С использованием анализатора Photocor Complex проведена оценка размеров частиц порошков PbTe и GeTe, полученных с помощью планетарной шаровой мельницы Retsch PM400-MA. Установлено, что для PbTe и GeTe доля частиц размером 10–20 нм составляет не менее 70%. Для SiGe размер частиц порошка 10–15 нм составляет не менее 75%.

Размер зерен и частиц, их образующих, в объемных наноструктурированных образцах PbTe, GeTe и SiGe исследовали с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) JSM-6480LV. Установлено, что для PbTe, GeTe и SiGe зерна с размером частиц до 30 нм составляют не менее 60% от объема ТЭМ. Таким образом, в результате температурных воздействий в процессе спекания происходит укрупнение наночастиц в объемном наноструктурированном образце ТЭМ по отношению к исходному нанопорошку.

Для определения элементного состава в изготовленных объемных наноструктурированных ТЭМ использовали РЭМ JSM-6480LV с приставкой для энергодисперсионной спектроскопии INCA ENERGY DRY COOL. Было подготовлено по пять образцов PbTe, GeTe и SiGe. Результаты исследований показали, что элементный состав объемных наноструктурированных ТЭМ соответствует исходной шихте.

Измерения, проведенные с помощью рентгеновского дифрактометра Bruker D8, позволили установить однофазный состав всех исследованных объемных наноструктурированных ТЭМ.

В данной работе для измерения теплопроводности использовали разработанную авторами методику прямого измерения с использованием абсолютного стационарного метода. Методика наряду с определением теплопроводности позволяет в едином измерительном цикле проводить температурные исследования электропроводности и термоэдс [43]. Температура исследований соответствовала рабочим температурам каждого ТЭМ: для PbTe и GeTe – до 900 К, для $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ – до 1200 К.

Измерение теплоемкости наноструктурированных ТЭМ проводили с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на предварительно откалиброванном калориметре Netzsch DSC 204 F1 Phoenix в динамическом режиме. Калибровку осуществляли с использованием эталона из синтетического сапфира $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [44]. Образцы ТЭМ массой 15–20 мг подготавливали в виде порошков дисперсностью ~100 мкм, которые запрессовывали в алюминиевый тигель.

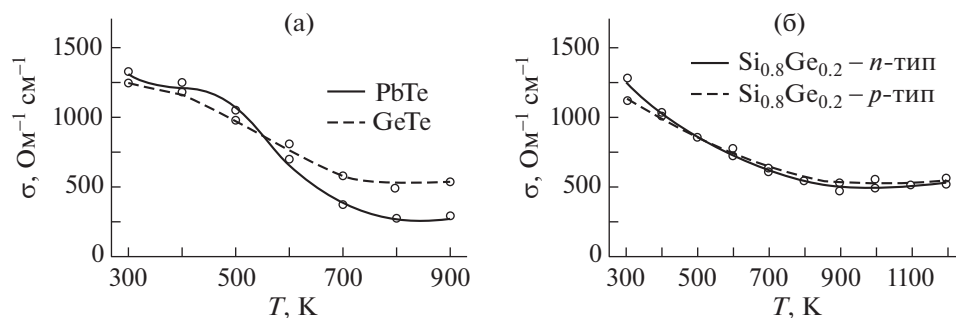


Рис. 1. Температурные зависимости электропроводностей ТЭМ: PbTe и GeTe (а), $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ (б) *n*- и *p*-типов.

В качестве эталона использовали пустые алюминиевые тигли. Исследования проводили в интервале температур 300–900 К при скорости нагрева 10 К/мин в потоке аргона (скорость потока 50 мл/мин).

Определение теплоемкости осуществляли в соответствии с [45]:

$$Cp(s) = Cp(st) \frac{DSC(s)}{DSC(st)}, \quad (3)$$

где $Cp(s)$, $Cp(st)$ – теплоемкость образца и стандарта, $DSC(s)$, $DSC(st)$ – сигнал ДСК соответственно для образца и стандарта с учетом массы образца и вычетом базовой линии.

Оценку термической стабильности исследуемых ТЭМ осуществляли с помощью ДСК на калориметре Shimadzu DSC-50. При этом проводили по пять измерений каждого образца ТЭМ в атмосфере азота со скоростью нагрева 10 град/мин. Образец ТЭМ подготавливали в виде порошка с дисперсностью ~100 мкм, массой ~15 мг и загружали в алюминиевый тигель. В качестве эталона при ДСК-измерениях использовали пустой Al-тигель. Предварительно калориметр был откалиброван по температуре с помощью пяти эталонных образцов (In, Sn, Pb, Cd, Zn).

Термогравиметрический анализ (ТГА) с целью исследования сублимирующего испарения наноструктурированных ТЭМ проводили с помощью термоанализатора TA Instruments SDT Q600. Чувствительность весов прибора для определения изменения массы – 0.1 мкг. Скорость нагрева образцов ТЭМ массой ~20 мг составляла 10 град/мин. Измерения проводили на пяти образцах каждого ТЭМ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены полученные температурные зависимости электропроводностей наноструктурированных PbTe, GeTe и SiGe. Как видно из рисунка, электропроводность уменьшается до 800, 750 и 1000 К для PbTe, GeTe и SiGe соответственно. Выше этих температур наблюдается ста-

билизация электропроводности и даже некоторое ее увеличение (для SiGe).

На рис. 2 представлены температурные зависимости термоэдс наноструктурированных PbTe, GeTe и SiGe. Как видно из рисунка, для всех исследованных ТЭМ термоэдс с ростом температуры увеличивается, достигая максимума. Для PbTe и GeTe максимум термоэдс соответствует 800 К. Выше этих температур наблюдаются тенденции к уменьшению термоэдс. Температурные зависимости термоэдс SiGe обоих типов проводимости близки и возрастают с небольшим расхождением, не превышающим 8% в интервале 700–1100 К. Максимумы достигаются при температурах 1050 и 1100 К для материалов *n*- и *p*-типов соответственно (рис. 2). Выше этих температур термоэдс начинает снижаться.

Характер температурных зависимостей электропроводности и термоэдс свидетельствует о том, что исследованные ТЭМ являются частично вырожденными полупроводниками. Вид температурных зависимостей электропроводности можно объяснить тем, что механизм электропереноса в исследованных ТЭМ определяется их интерметаллической природой. С ростом температуры концентрация основных носителей практически не изменяется, а электропроводность уменьшается за счет рассеяния носителей заряда на колебаниях решетки. Минимум электропроводности с последующим ростом наблюдается, когда вклад неосновных носителей заряда в процесс электропереноса становится заметным. При дальнейшем увеличении температуры вклад неосновных носителей заряда в электропроводность становится существенным, что сопровождается ее увеличением. Начало увеличения электропроводности коррелирует с уменьшением термоэдс, что подтверждает влияние неосновных носителей заряда.

На рис. 3 представлены результаты измерений температурных зависимостей теплопроводности ($\kappa_{\text{общ}}$) и расчетные данные ее составляющих для исследованных наноструктурированных ТЭМ. Как видно из рисунка, измеренная теплопровод-

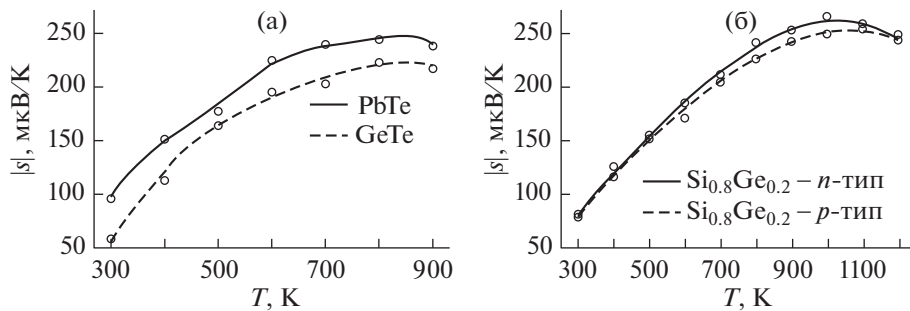


Рис. 2. Температурные зависимости термоэдс ТЭМ: PbTe и GeTe (а), Si_{0.8}Ge_{0.2} (б) *n*- и *p*-типов.

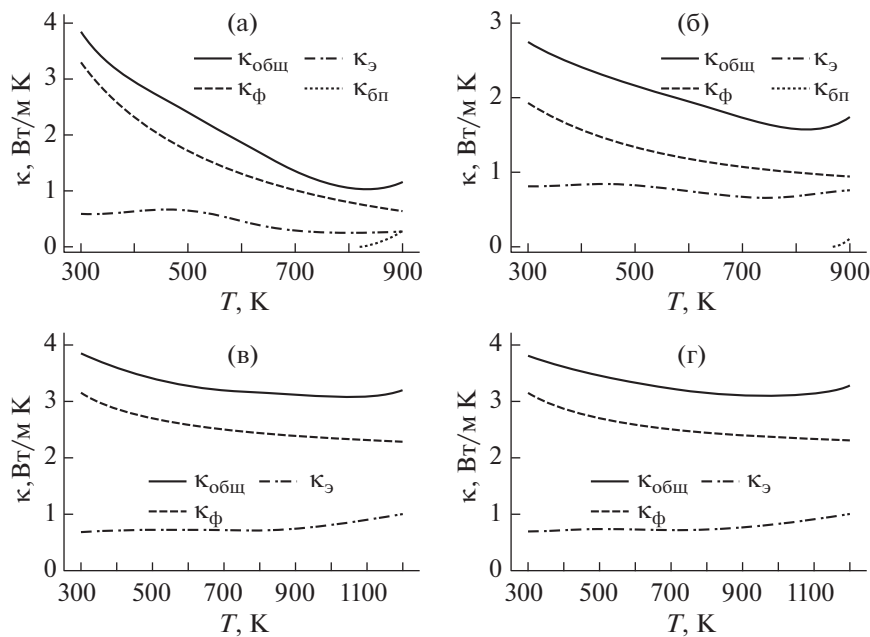


Рис. 3. Температурные зависимости теплопроводности и ее составляющих для ТЭМ: PbTe (а), GeTe (б), Si_{0.8}Ge_{0.2} (в) *n*-типа, Si_{0.8}Ge_{0.2} (г) *p*-типа.

ность ($\kappa_{\text{общ}}$) для PbTe резко уменьшается и достигает минимума при 800 К. Для GeTe $\kappa_{\text{общ}}$ снижается не столь существенно, достигая минимума при 750 К. Теплопроводность $\kappa_{\text{общ}}$ SiGe в области рассматриваемых температур уменьшается незначительно, не более чем на 12%.

Механизм теплопереноса в ТЭМ в области рассматриваемых температур определяется тремя основными составляющими теплопроводности: фононной ($\kappa_{\text{ф}}$), электронной ($\kappa_{\text{э}}$) и биполярной ($\kappa_{\text{бп}}$). Расчет составляющих осуществляли следующим образом. Электронную составляющую теплопроводности определяли по формуле

$$\kappa_{\text{э}} = L\sigma T, \quad (4)$$

где σ – электропроводность, T – температура, L – число Лоренца.

Для области температур, где $\kappa_{\text{бп}}$ можно пренебречь, фононную составляющую рассчитывали по формуле

$$\kappa_{\text{ф}} = \kappa_{\text{общ}} - \kappa_{\text{э}}. \quad (5)$$

Далее фононную составляющую экстраполировали на весь температурный диапазон с учетом того, что $\kappa_{\text{ф}}$ при увеличении температуры согласно закону Дебая снижается пропорционально T^{-1} .

Значения биполярной составляющей находили по формуле

$$\kappa_{\text{бп}} = \kappa_{\text{общ}} - \kappa_{\text{ф}} - \kappa_{\text{э}}. \quad (6)$$

Результаты расчета температурных зависимостей $\kappa_{\text{э}}$, $\kappa_{\text{ф}}$ и $\kappa_{\text{бп}}$ представлены на рис. 3.

Анализ полученных зависимостей позволяет сделать выводы о причинах изменения температурных зависимостей теплопроводности для ис-

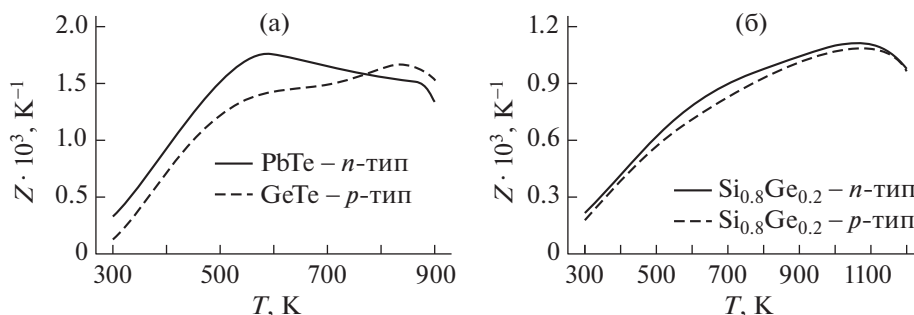


Рис. 4. Температурные зависимости Z для исследованных ТЭМ: PbTe (а) и GeTe, Si_{0.8}Ge_{0.2} (б) n - и p -типа.

следованных ТЭМ. Для PbTe резкое снижение $\kappa_{\text{общ}}$ обусловлено как за счет $\kappa_{\text{ф}}$, так и $\kappa_{\text{з}}$. Снижение $\kappa_{\text{общ}}$ для GeTe связано с изменением $\kappa_{\text{ф}}$ и в некоторой степени $\kappa_{\text{з}}$. Для SiGe $\kappa_{\text{общ}}$ уменьшается в основном за счет $\kappa_{\text{ф}}$. Достижение минимальных значений $\kappa_{\text{общ}}$ ТЭМ и последующее их увеличение объясняются следующим. Для PbTe увеличение $\kappa_{\text{общ}}$ связано в большей степени с увеличением биполярного теплопереноса. В увеличении теплопроводности GeTe в равной степени принимают участие $\kappa_{\text{з}}$ и $\kappa_{\text{бп}}$. Тенденция к увеличению теплопроводности SiGe связана с $\kappa_{\text{з}}$. Биполярный теплоперенос у SiGe до 1200 К практически отсутствует.

Отметим, что полученные температурные зависимости для электропроводности, термоэдс и теплопроводности с наличием экстремумов на них для каждого из ТЭМ коррелируют между собой. Наличие экстремумов объясняется возрастанием вклада неосновных носителей заряда в процессы электро- и теплопереноса.

Как показали экспериментальные исследования, теплопроводность наноструктурированных ТЭМ при аналогичной температурной зависимости на 10–15% ниже значений теплопроводности ТЭМ на основе PbTe, GeTe и SiGe с обычной структурой [20].

Результаты измерения термоэлектрических параметров использовали для расчета температурных зависимостей Z исследуемых ТЭМ (рис. 4). Максимальные значения Z для каждого ТЭМ наблюдаются в узком интервале температур. Результаты просуммированы в табл. 1. Значения

Z представлены в интервале температур, при которых проводили исследования.

Положение экстремумов определяется одновременным действием трех факторов, обусловленных началом вклада в электроперенос неосновных носителей заряда: уменьшением термоэдс (рис. 2) и увеличением теплопроводности (рис. 3), что приводит к уменьшению Z , и увеличением электропроводности (рис. 1), что увеличивает Z . Снижение Z происходит при температурах, когда факторы изменения термоэдс и теплопроводности начинают преобладать.

Теплоемкость ТЭМ – один из важнейших параметров, определяющих характер изменения температуры при нагреве. Она связана с температуропроводностью и теплопроводностью и таким образом влияет на термоэлектрическую добротность. В связи с этим исследование теплоемкости имеет важное значение для отработки технологии ТЭМ. Данные по теплоемкости необходимы для определения тепловой инерционности термоэлектрических устройств. С помощью ДСК удается достаточно просто и быстро оценить теплоемкость материала, поэтому метод применяли для исследования теплоемкости перспективных наноструктурированных ТЭМ. На рис. 5 представлены температурные зависимости теплоемкости, полученные по результатам ДСК-измерений, впервые проведенных для наноструктурированных ТЭМ. Для каждого образца ТЭМ проводили по пять измерений теплоемкости (кривые 1–5).

Как видно из рисунка, теплоемкость исследованных ТЭМ слабо зависит от температуры в

Таблица 1. Добротность ТЭМ

Материал	$Z \times 10^3, \text{K}^{-1}$	$Z_{\text{max}} \times 10^3, \text{K}^{-1}$	$T(Z_{\text{max}}), \text{K}$	ZT_{max}	$T(ZT_{\text{max}}), \text{K}$
PbTe	0.32–1.34	1.76	590	1.31	870
GeTe	0.13–1.50	1.66	840	1.41	860
Si _{0.8} Ge _{0.2} (P)	0.22–0.97	1.12	1070	1.23	1130
Si _{0.8} Ge _{0.2} (B)	0.18–0.99	1.09	1050	1.21	1150

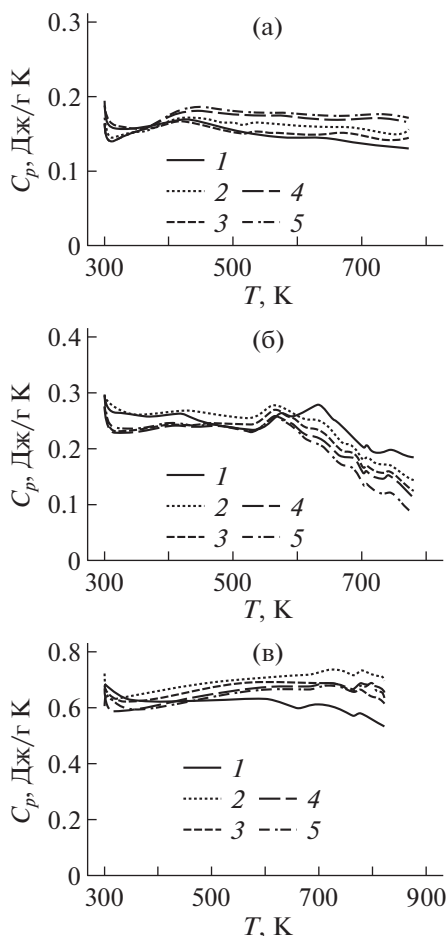


Рис. 5. Температурные зависимости теплоемкостей для исследованных ТЭМ: PbTe (а), GeTe (б), Si_{0,8}Ge_{0,2} (в) *n*-типа.

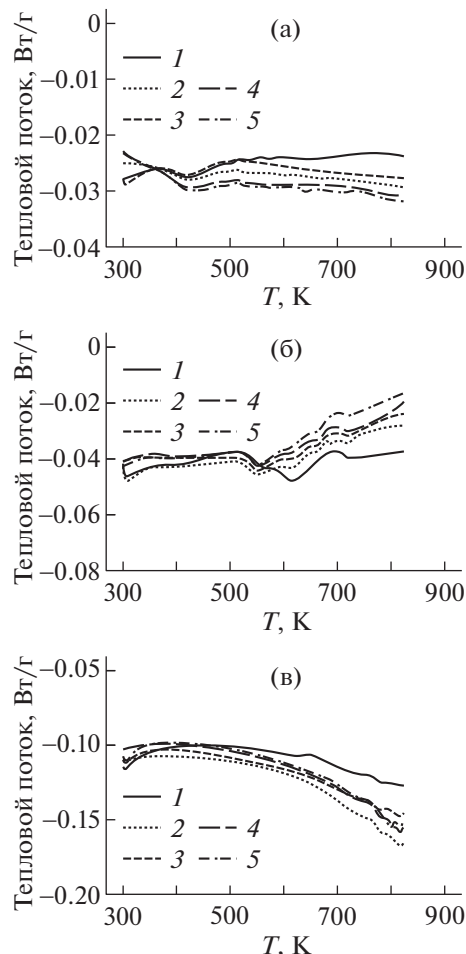


Рис. 6. ДСК-кривые ТЭМ: PbTe (а), GeTe (б), Si_{0,8}Ge_{0,2} (в) *n*-типа.

широком диапазоне температур, начиная от комнатной. Такая зависимость теплоемкости наблюдается при температурах, значительно превышающих температуру Дебая, когда удельная теплоемкость приближается к предельному значению, определяемому законом Дюлонга–Пти [46].

Исследование термической стабильности объемных образцов наноструктурированных ТЭМ осуществляли с помощью повторных ДСК-измерений (рис. 6). На каждом из ТЭМ проводили по пять измерений (кривые 1–5).

Как видно из рис. 6, на ДСК-кривых явных тепловых эффектов во всем температурном интервале измерений не наблюдается, кривые повторных измерений близки между собой. Таким образом, исследуемые материалы являются термически стабильными при температурах до 900 К. Отметим, что в [47] для PbTe и GeTe с обычной структурой наблюдались значительные изменения термических свойств в области температур выше 900 К, в частности для GeTe на ДСК-кри-

вой был обнаружен интенсивный эндотермический пик при температуре 968 К.

Одна из основных проблем при разработке высокотемпературных ТЭ связана с тем, что при высоких температурах эксплуатации могут наблюдаться значительная сублимация и окисление ТЭМ ветвей ТЭ. Эти явления могут привести к изменению состава и термоэлектрических свойств материалов и, соответственно, работы многосекционного ТЭ в целом. В связи с этим в данной работе с помощью ТГА (рис. 7) оценивали возможные сублимацию и окисление исследованных материалов. На каждом образце ТЭМ проводили по пять измерений (кривые 1–5).

Первоначальное небольшое увеличение массы на кривых ТГА для всех исследованных образцов может быть связано с незначительным окислением ТЭМ. Дальнейшее увеличение температуры сопровождается монотонным несущественным снижением массы. Выше 850 К для PbTe и GeTe начинается резкое уменьшение массы образцов, что свидетельствует о начале интенсивной субли-

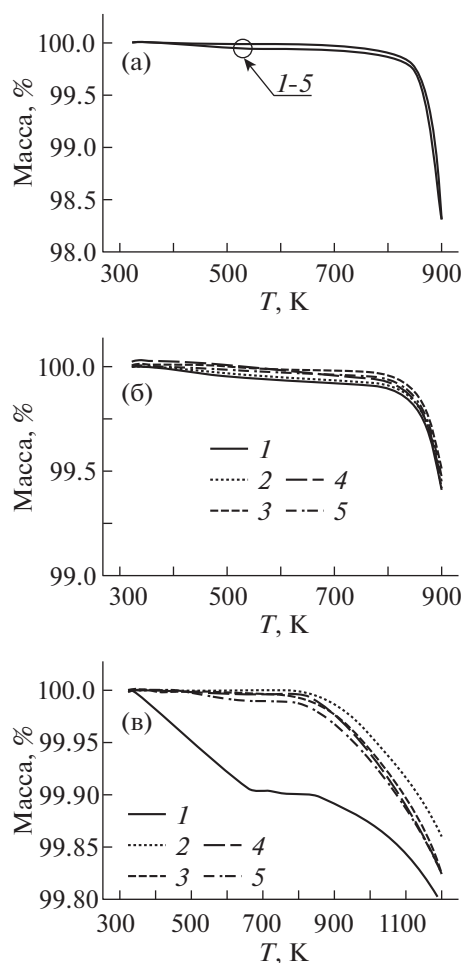


Рис. 7. Кривые ТГА ТЭМ: PbTe (а), GeTe (б), Si_{0.8}Ge_{0.2} (в) *n*-типа.

мации этих материалов. Для SiGe *n*-типа масса образца несущественно уменьшается вплоть до 1200 К.

Таким образом, результаты ДСК и термогравиметрии свидетельствуют о том, что нанострук-

турированные материалы PbTe, GeTe и SiGe *n*-типа стабильны в широком интервале температур без заметной сублимации до 850 и 1200 К соответственно.

Для исключения негативных процессов окисления и сублимации целесообразно использование защитных покрытий для ТЭ. С помощью этого приема возможно увеличение интервала рабочих температур [47].

Отметим, что в дальнейшем планируем исследование временной стабильности наноструктурированных материалов после длительного термического воздействия (более 1000 ч) при предельных рабочих температурах для каждого ТЭМ.

Совместный анализ результатов исследования термоэлектрических характеристик и термической стабильности объемных наноструктурированных материалов позволил выбрать оптимальные рабочие температуры для каждого из ТЭМ, разработанных для многосекционных ТЭ. Результаты обобщены в табл. 2 и показаны на рис. 8.

В табл. 2 и на рис. 8 представлены данные образцов ТЭМ 1–4 исследованных ранее в [12], а также для исследованных в настоящей работе объемных наноструктурированных средне- и высокотемпературных ТЭМ (образцы 5–8). Как видно из рисунка и таблицы, указанные ТЭМ могут быть использованы для изготовления многосекционных ТЭ с рабочими температурами от 300 до 1200 К.

Результаты проведенных исследований показывают, что для выбора диапазона рабочих температур ТЭМ необходимо учитывать не только температурные зависимости их термоэлектрических параметров, но и термическую стабильность материалов. Например, для PbTe и GeTe верхний диапазон рабочих температур должен быть ограничен 850 К (рис. 8), несмотря на то, что выше этой температуры эти материалы имеют *ZT* большее, чем у SiGe. Это объясняется недостаточной термической стабильностью PbTe и GeTe и нача-

Таблица 2. Рабочие диапазоны и параметры ТЭМ

Образец	Тип	Материал	ZT_{\max}	T , К	Рабочий интервал, К	Литература
1	<i>n</i>	Bi ₂ Te _{2.8} Se _{0.2} (0.14 мас. % CdCl ₂)	0.91	330	300–395	[12]
2	<i>p</i>	Bi _{0.5} Sb _{1.5} Te ₃ (2 мас. % Te и 0.14 мас. % TeI ₄)	0.99	340	300–380	
3	<i>n</i>	Bi ₂ Te _{2.4} Se _{0.6} (0.18 мас. % CuBr)	1.00	500	395–585	
4	<i>p</i>	Bi _{0.4} Sb _{1.6} Te _{3.0} (0.12 мас. % PbCl ₂ и 1.50 мас. % Te)	1.06	510	380–595	
5	<i>n</i>	PbTe (0.2 мас. % PbI ₂ и 0.3 мас. % Ni)	1.31	870	585–850	Настоящая работа
6	<i>p</i>	GeTe (7.4 мас. % Bi)	1.41	860	595–850	
7	<i>n</i>	Si _{0.8} Ge _{0.2} (1.7 мас. % P)	1.23	1130	850–1200	
8	<i>p</i>	Si _{0.8} Ge _{0.2} (0.5 мас. % B)	1.21	1150	850–1200	

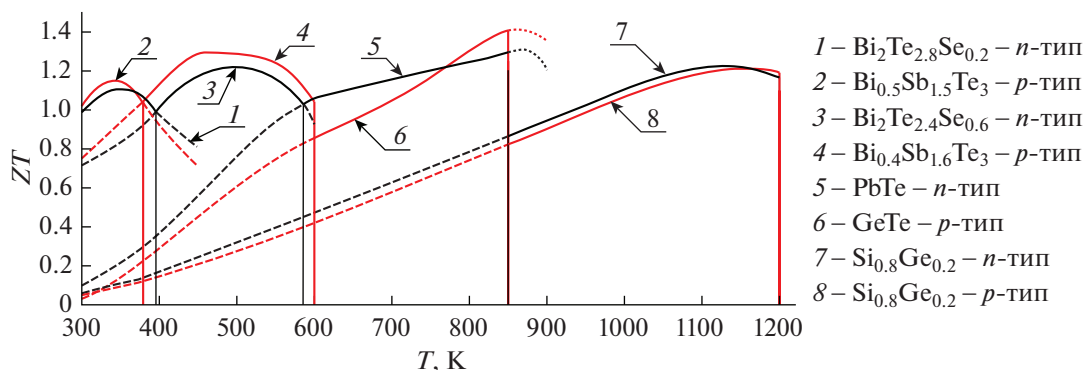


Рис. 8. Температурные зависимости параметра ZT для $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.8}\text{Se}_{0.2}$, $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$, $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$, $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$, PbTe , GeTe и $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ *n*- и *p*-типов.

лом интенсивной сублимации выше 850 К. Поэтому в многосекционном ТЭ при температурах выше 850 К целесообразно использовать SiGe .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложены эффективные ТЭМ: PbTe (легирован 0.2 мас. % PbI_2 , 0.3 мас. % Ni), GeTe (легирован 7.4 мас. % Bi), $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ (легирован 1.7 мас. % P) и $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ (легирован 0.5 мас. % B). Материалы получены с помощью искрового плазменного спекания нанопорошков с размером частиц от 10 до 20 нм. Исследованы химический и фазовый состав, а также структура ТЭМ.

В результате исследования температурных зависимостей термоэлектрических параметров определена термоэлектрическая добротность. Максимальные значения параметра ZT составили для ТЭМ на основе PbTe – 1.31, GeTe – 1.41, SiGe – 1.23 для *n*-типа и 1.21 для *p*-типа. Установлено, что увеличение добротности в наноструктурированных ТЭМ по сравнению с обычной структурой определяется снижением теплопроводности на 10–15% за счет фоновом теплопереноса.

Впервые с помощью ДСК проведены исследования температурных зависимостей теплоемкости для наноструктурированных ТЭМ: PbTe , GeTe и $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ *n*-типа. Установлено, что в исследованных интервалах температур теплоемкости ТЭМ слабо зависят от температуры.

Повторные ДСК-измерения показали, что наноструктурированные ТЭМ термически стабильны в рекомендуемых интервалах рабочих температур. Проведен термогравиметрический анализ и установлено, что выше 850 К для PbTe и GeTe начинается резкое уменьшение массы образцов, что свидетельствует о начале интенсивной сублимации этих материалов. Для SiGe *n*-типа масса образцов несущественно уменьшается вплоть до температуры 1200 К.

На основании проведенных исследований определены интервалы рабочих температур, в которых исследованные ТЭМ имеют максимальную эффективность и термическую стабильность, что актуально для создания многосекционных ТЭ, работающих в широком интервале температур.

Необходимо отметить целесообразность проведения исследований временной термической стабильности для наноструктурированных материалов после длительного воздействия (более 1000 ч) при предельных рабочих температурах для каждого ТЭМ.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 20-19-00494).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ding L.C., Akbarzadeh A., Tan L. // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2018. V. 81. P. 799. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.08.010>
2. Huang F., Zheng J., Baleynaud J.M., Lu J. // *J. Energy Institute.* 2017. V. 90. № 6. P. 951. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2016.07.012>
3. Yang L., Chen Z.-G., Dargusch M.S., Zou J. // *Adv. Energy Mater.* 2017. V. 8. № 6. P. 1701797. <https://doi.org/10.1002/aenm.201701797>
4. Twaha S., Zhu J., Yan Y., Li B. // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2016. V. 65. P. 698. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.07.034>
5. He W., Zhang G., Zhang X. et al. // *Appl. Energy.* 2015. V. 143. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.12.075>
6. Rowe D.M. *Thermoelectrics handbook: macro to nano.* CRC Press, 2006. 954 p. <https://doi.org/10.1201/9781420038903>
7. Sherchenkov A.A., Shtern Yu.I., Mironov R.E. et al. // *Nanotechnologies in Russia.* 2015. V. 10. № 11–12. P. 827. <https://doi.org/10.1134/S1995078015060117>
8. Aswal D.K., Basu R., Singh A. // *Energy Convers. Manag.* 2016. V. 114. P. 50. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.01.065>

9. Shi X., Chen L., Uher C. // *Int. Mater. Rev.* 2016. V. 61. № 6. P. 379.
<https://doi.org/10.1080/09506608.2016.1183075>
10. Zhang X., Zhao L.-D. // *J. Materiomics.* 2015. V. 1. № 2. P. 92.
<https://doi.org/10.1016/j.jmat.2015.01.001>
11. Shtern M.Y., Rogachev M.S., Shtern Y.I. et al. // 2019 International Seminar on Electron Devices Design and Production, SED 2019 – Proceedings / IEEE, 2019. P. 8798432.
<https://doi.org/10.1109/SED.2019.8798432>
12. Shtern M.Yu., Rogachev M.S., Sherchenkov A.A., Shtern Yu.I. // *Materials Today: Proceedings.* 2020. V. 20. P. 295.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.10.066>
13. Cook B.A., Chan T.E., Dezi G. et al. // *J. Electron. Mater.* 2015. V. 44. № 6. P. 1936.
<https://doi.org/10.1007/s11664-014-3600-9>
14. Luo Y., Kim C.N. // *Int. J. Energy Res.* 2019. V. 43. P. 2172.
<https://doi.org/10.1002/er.4426>
15. Olsen M.L., Warren E.L., Parilla P.A. et al. // *Energy Procedia.* 2014. V. 49. P. 1460.
<https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.03.155>
16. Ngan P.H., Christensen D.V., Snyder G.J. et al. // *Phys. Status Solidi. A.* 2014. V. 211. № 1. P. 9.
<https://doi.org/10.1002/pssa.201330155>
17. Ngan P.H., Han L., Christensen D.V. // *J. Electron. Mater.* 2018. V. 47. № 1. P. 701.
<https://doi.org/10.1007/s11664-017-5827-8>
18. Cramer C.L., Wang H., Ma K. // *J. Electron. Mater.* 2018. V. 47. P. 5122.
<https://doi.org/10.1007/s11664-018-6402-7>
19. Shtern M.Yu. // *Proceedings of the 2019 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering.* 2019. P. 1914.
<https://doi.org/10.1109/EIConRus.2019.8656785>
20. Shtern Y.I., Gromov D.G., Shtern M.Yu. et al. // *Proceedings of the 2017 IEEE Russia Section Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering Conference.* 2017. P. 1201.
<https://doi.org/10.1109/EIConRus.2017.7910776>
21. Martin-Gonzalez M. // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2013. V. 24. P. 288.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.03.008>
22. Snyder J.G., Toberer E.S. // *Nature Mater.* 2008. V. 7. P. 105.
<https://doi.org/10.1038/nmat2090>
23. Булат Л.П., Драбкин И.А., Каратаев В.В. и др. // *ФТТ.* 2011. Т. 53. № 1. С. 29.
24. Sherchenkov A.A., Shtern Y.I., Shtern M.Y., Rogachev M.S. // *Nanotechnologies in Russia.* 2016. V. 11. № 7–8. P. 387.
<https://doi.org/10.1134/S1995078016040157>
25. Булат Л.П., Драбкин И.А., Каратаев В.В. и др. // *ФТТ.* 2010. Т. 52. № 9. С. 1712.
26. Булат Л.П., Освенский В.Б., Пиенай-Северин Д.А. // *ФТТ.* 2013. Т. 55. № 12. С. 2323.
27. Chen G. // *Phys. Rev. B.* 1998. V. 57. P. 14958.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.14958>
28. Zhou X., Yan Y., Lu X. et al. // *Mater Today.* 2018. V. 21. P. 974.
<https://doi.org/10.1016/j.mattod.2018.03.039>
29. Awad A.H. // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2015. V. 119. P. 1459.
<https://doi.org/10.1007/s10973-014-4284-3>
30. Dmitriev A.V., Zvyagin I.P. // *Physics-Uspekhi.* 2010. V. 53. P. 789.
<https://doi.org/10.3367/UFNe.0180.201008b.0821>
31. Dresselhaus M.S., Chen G., Tang M.Y. et al. // *Adv. Mater.* 2007. V. 19. № 8. P. 1043.
<https://doi.org/10.1002/adma.200600527>
32. Poudel P., Hao Q., Ma Y. et al. // *Science.* 2008. V. 320. № 5876. P. 634.
<https://doi.org/10.1126/science.1156446>
33. Tan G., Zhao L.-D., Kanatzidis M.G. // *Chem. Rev.* 2016. V. 116. P. 12123.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00255>
34. Zhu T., Liu Y., Fu C. et al. // *Adv. Mater.* 2017. V. 29. P. 1605884.
<https://doi.org/10.1002/adma.201605884>
35. Zhou B., Li S., Li W. et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2017. V. 9. P. 34033.
<https://doi.org/10.1021/acsmi.7b08770>
36. Булат Л.П., Освенский В.Б., Пархоменко Ю.Н., Пиенай-Северин Д.А. // *ФТТ.* 2012. Т. 54. № 11. С. 2036.
37. Tian H., Jiang N., Jia Q. et al. // *Energy Procedia.* 2015. V. 75. P. 590.
<https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.07.461>
38. Li S.Y., Pei J., Liu D.W. et al. // *Energy.* 2016. V. 113. P. 35.
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.07.034>
39. Shi X., Yang J., Salvador J.R. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. V. 133. P. 7837.
<https://doi.org/10.1021/ja11199y>
40. Hu X., Jood P., Ohta M. et al. // *Energy Environ. Sci.* 2016. V. 9. P. 517.
<https://doi.org/10.1039/C5EE02979A>
41. Song M.-E., Lee H., Kang M.-G. et al. // *ACS Appl. Energy Mater.* 2019. V. 2. P. 4292.
<https://doi.org/10.1021/acsaem.9b00522>
42. Xing T., Song Q., Qiu P. et al. // *Natl. Sci. Rev.* 2019. V. 6. № 5. P. 944.
<https://doi.org/10.1093/nsr/nwz052>
43. Shtern M.Y. // *Proceedings of the 2019 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering.* 2019. P. 1920.
<https://doi.org/10.1109/EIConRus.2019.8657108>
44. Dittmars D.A., Ishihara S., Chang S.S., Bernstein G. // *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 1982. V. 87. № 2. P. 159.
<https://doi.org/10.6028/JRES.087.012>
45. ASTM E1269–11: Standard Test Method for Determining Specific Heat Capacity by Differential Scanning Calorimetry. 2018.
46. Павлов П.В., Хохлов А.Ф. *Физика твердого тела.* М.: Высшая школа, 2000. 494 с.
47. Shtern Yu.I., Igumnova N.V., Sherchenkov A.A. et al. // *J. Physics: Conf. Series.* 2017. V. 857. № 1. P. 012041.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/857/1/012041>