НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2020, том 56, № 8, с. 836–843

УДК 669-13546.87/86/03

ПОЛУЧЕНИЕ И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕЛЛУРИДА СВИНЦА С МЕЛКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ

© 2020 г. Л. Д. Иванова[1, *], Ю. В. Гранаткина[1], А. Г. Мальчев[1], И. Ю. Нихезина[1], С. П. Криворучко[2], М. И. Залдастанишвили[2], Т. С. Векуа[2], Н. М. Судак[2]

[1]*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Ленинский пр., 49, Москва, 119334 Россия*

[2]*Сухумский физико-технический институт Академии наук Абхазии, Кодорское ш., 665, Синоп, Сухум, Абхазия*

**e-mail: ivanova@imet.ac.ru*

Поступила в редакцию 05.11.2019 г.
После доработки 24.12.2019 г.
Принята к публикации 05.03.2020 г.

Разработаны условия получения и исследованы микроструктура и термоэлектрические свойства материалов на основе теллурида свинца *n*-типа проводимости, легированного йодидом свинца, с мелкокристаллической структурой. Образцы получали горячим прессованием порошков, приготовленных измельчением слитка в планетарной мельнице до размеров частиц порядка сотен микрон, до размеров частиц меньше сотен нанометров (механоактивацией) и спиннингованием расплава. Сколы образцов изучались на оптическом и растровом электронном микроскопах. Все образцы имели неоднородную структуру: присутствовали как мелкие зерна, так и более крупные. Наноразмерные зерна выявлены в образцах, полученных из порошков, приготовленных механоактивцией. Измерены коэффициент Зеебека, удельная электропроводность и теплопроводность при комнатной температуре и в интервале 300–800 K. Рассчитаны решеточная составляющая теплопроводности и коэффициент термоэлектрической добротности *ZT*. Установлено, что с уменьшением размеров зерен уменьшается решеточная составляющая теплопроводности. Наибольшей термоэлектрической добротностью $(ZT)_{max} = 1.32$ при 630 K обладали материалы, полученные из механоактивированного порошка.

Ключевые слова: теллурид свинца, измельчение в планетарной мельнице, механоактивация, спиннингование расплава, горячее прессование, микроструктура, термоэлектрические свойства

DOI: 10.31857/S0002337X20080060

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы интенсивно исследуются материалы, которые используются для прямого преобразования тепловой энергии в электрическую. Материалы на основе теллурида свинца широко применяются для изготовления термоэлектрических генераторов, работающих в интервале температур 300–800 K, причем изучаться и использоваться эти материалы начали в середине XX века [1–6]. Это соединение плавится с открытым максимумом при 1190 K, имеет узкую область гомогенности (максимальная при 1048 K – от 49.994 до 50.013 ат. % Te). Кристаллическая решетка типа NaCl, пр. гр. O_h^5–$Fm3m$, межатомные расстояния 3.23 Å, характер связей ионно-ковалентный. Ширина запрещенной зоны, состоящей из двух подзон, составляет 0.25 эВ (при 300 K). Для прямых переходов получено значение 0.32 эВ, для непрямых – 0.29 эВ. Считается, что в этом соединении преобладает рассеяние на акустических колебаниях решетки, т.е. электронная часть теплопроводности хорошо согласуется с теоретической кривой, построенной по закону Видемана–Франца при предположении, что $r = 0$.

Легирующими добавками, обеспечивающими высокую термоэлектрическую эффективность теллурида свинца, является иод (*n*-тип) и натрий (*p*-тип), вводимые с определенным количеством избыточного свинца и теллура. Границы твердых растворов на основе PbTe определены при исследовании разрезов PbTe–PbI_2 и PbTe–(Pb + PbI_2)(1 : 1) с помощью микроструктурного анализа, измерений микротвердости, удельной электропроводности и коэффициента Зеебека в работе [3]. Они составляют при 398°C: 0.3 ± 0.1 мол. % PbI_2 по разрезу PbTe–PbI_2 и 0.15 ± 0.05 мол. % PbI_2, 0.15 ± ± 0.05 ат. % Pb по разрезу PbTe–(Pb + PbI_2). Установлена зависимость концентрации носителей

заряда и положения максимума термоэлектрической эффективности Z_{max} материалов на основе теллурида свинца *n*-типа проводимости от количества вводимого иода [4–6].

Увеличение термоэлектрической эффективности материалов возможно за счет использования нанокристаллических структур. Этому увеличению способствуют три механизма: 1 – дополнительное рассеяние фононов на границах нанозерен, 2 – туннелирование электронов между наноструктурными элементами, 3 – энергетическая фильтрация носителей вследствие наличия потенциальных барьеров между нанозернами. Если размеры зерен в образцах будут меньше десятков нанометров, а расстояния между зернами около единиц нанометров, тогда длина свободного пробега носителей будет больше размеров зерен и решеточная составляющая теплопроводности уменьшится сильнее, чем электропроводность. В наноструктурах при уменьшении размеров зерен может происходить увеличение коэффициента Зеебека за счет энергетической фильтрации носителей [7].

Данное исследование посвящено определению зависимости термоэлектрических параметров горячепрессованных образцов теллурида свинца *n*-типа проводимости, легированных иодидом свинца, от условий приготовления исходного порошка, полученного измельчением слитка до фракций различных размеров и спиннингованием расплава. Иодид свинца вводился в шихту в количестве 0.04 мас. %.

В настоящее время активация измельчением получает дальнейшее развитие как один из способов химического синтеза неорганических веществ, который позволяет ускорить процесс приготовления твердых растворов при более низких температурах, причем кристаллическое вещество может изменить свою структуру и приобрести новые свойства.

При спиннинговании расплава, когда скорости охлаждения расплава могут достигать 10^4–10^6 К/с, при кристаллизации твердого раствора возможно подавление ликвационного процесса и переход жидкой фазы в твердую того же состава. Большое переохлаждение расплава и интенсивный отвод тепла от фронта кристаллизации обуславливают высокую химическую однородность и приобретение новых физико-механических и электрических свойств, отличных от свойств материалов, полученных сплавлением в ампулах или направленной кристаллизацией. Эти методы и были использованы для получения горячепрессованных образцов теллурида свинца *n*-типа проводимости, легированных иодидом свинца.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными материалами для приготовления слитков теллурида свинца являлись свинец Pb-000, дистиллированный и дегазированный теллур Т-1 (до содержания 99.98% основного вещества) и иодид свинца PbI_2, который добавляли в количестве 0.04 мол. % (состав $PbTe_{0.96}I_{0.04}$). Сплавы получали синтезом исходных компонентов в вакуумированных до давления ~1×10^{-3}мм рт. ст. кварцевых ампулах при температуре ~1373 К. Сплавление исходных компонентов проводилось в горизонтально расположенной печи качания в течение 30 мин. В процессе синтеза проводилось перемешивание расплава за счет покачивания печи в вертикальной плоскости со скоростью 30 качаний в минуту.

Полученные слитки измельчались в порошок, из которого формировались брикеты. Термообработка брикетов проводилась при температуре ~873 К. Брикеты отжигались в инертной среде в течение 50 ч. После термообработки брикеты измельчались в порошок, который использовался для изготовления образцов горячим прессованием. Часть образцов формировалась из порошка с размером частиц порядка сотен микрон (исходный). Для других образцов использовали очень мелкий порошок, который получали размолом слитков в планетарных высокоэнергетических мельницах в аргоновой камере при вращении водила от 20 до 40 об./мин (механоактивацией). Было установлено, что дисперсность получаемого порошка зависит от размеров и массы загрузки шаров, энергетических параметров размола. С уменьшением крупности зерна до наноразмеров наблюдалось слипание размолотых частиц в агломераты – крупные кластеры с размерами от 100 нм до 400 мкм. Мелкие агломераты были объединены в пористые структуры-агрегаты, которые легко разрушались при механическом воздействии. Порошковые материалы после такой обработки хранению не подлежали и сразу использовались для получения горячепрессованных образцов.

И, наконец, часть материала получали спиннингованием расплава. Заранее синтезированный сплав загружался в тигель и расплавлялся с помощью высокочастотного нагрева. В камере создавалось давление инертного газа 1.5–1.7 атм. Расплав перегревали на 350–400 К выше температуры плавления (до 1370–1400 К). После выдержки расплава при этой температуре в течение 2–3 мин создавался перепад давления 1.2 атм между плавильной камерой и камерой кристаллизации. Расплав сливался в виде тонкой струи диаметром 0.8–1.2 мм через сифон на поверхность медного водоохла-

ждаемого быстро вращающегося кристаллизатора, покрытого тонким слоем никеля (скорость вращения вала кристаллизатора до 6500 об./мин). Закристаллизовавшийся материал за счет центробежной силы выбрасывался с поверхности кристаллизатора в пространство камеры кристаллизации с наклонными поверхностями, по которым он ссыпался в контейнер для сбора материала. Скорость охлаждения при таком способе кристаллизации может достигать 10^5–10^6 К/с.

Горячепрессованные образцы получали в графитовых пресс-формах диаметром 25 мм (контрольные образцы) или диаметром 45 мм (заготовки) в вакуумном прессе. Удельная нагрузка составляла ~30 МПа, время прессования 15 мин, температура прессования 923–973 К. Образцы размером 10 × 10 × 20 мм вырезали на алмазно-отрезных станках с внутренней режущей кромкой.

Микроструктуру полученных образцов изучали на металлографическом оптическом микроскопе Polivar-Met-66 после травления шлифов: ~10 с в растворе $HNO_3 : H_2O = 1 : 1$, затем ~3 с в растворе $H_2O_2 : HNO_3 = 1 : 1$. На растровом электронном микроскопе (**РЭМ**) LEO 1420 исследовались фрактограммы сколов образцов.

Коэффициент Зеебека (α), электропроводность (σ), теплопроводность (κ) образцов измеряли при комнатной температуре по стандартным методикам и рассчитывали значения электронной ($\kappa_{эл} = L\sigma T$, где L – число Лоренца), и решеточной ($\kappa_{реш} = \kappa - \kappa_{эл}$) составляющих теплопроводности, коэффициента термоэлектрической эффективности $Z = \alpha^2\sigma/\kappa$ и коэффициента термоэлектрической добротности ZT. Были проведены измерения $\alpha(T)$, $\sigma(T)$ и $\kappa(T)$ в интервале температур 300–800 К и оценены наклоны этих зависимостей.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование на оптическом микроскопе полированных поверхностей после их травления в растворе $HNO_3 : H_2O = 1 : 1$ и $HNO_3 : H_2O_2 = 1 : 1$ выявило хорошо очерченные границы зерен образцов, полученных горячим прессованием порошка, приготовленного измельчением в мельнице (размеры до нескольких сотен мкм) (рис. 1а, 1б) и спиннингованием расплава (десятки микрометров) (рис. 1в, 1г). В образце, полученном из мелкого порошка, когда проведена механоактивация в течение 20 мин, границы зерен менее выражены, при этом хорошо видна структура с размерами зерен меньше микрометра (рис. 1д, 1е). Все образцы имели неоднородную структуру: присутствовали как мелкие зерна, так и более крупные. Более высокое разрешение удалось получить на РЭМ при изучении сколов образцов (рис. 2). Наиболее крупные зерна у образца, полученного горячим прессованием порошка с частицами в сотни микрометров (рис. 2а, 2б). Более мелкие зерна у образца, полученного из порошка, приготовленного спиннингованием расплава, при этом наблюдаются области с зернами в сотни микрометров и с зернами меньше десятков микрометров (рис. 2в). На фрактограмме (рис. 2г) хорошо видна огранка зерен, характерная для структуры типа NaCl. Образец, полученный горячим прессованием порошка, приготовленного механоактивацией (рис. 2д, 2е), состоит из наиболее мелких частиц, в нем имеются области с зернами меньше сотен нанометров и области с более крупными зернами (десятки микрометров).

Исследование распределения термо-ЭДС, проведенное с помощью микрозонда по длине образцов, полученных горячим прессованием порошка, измельченного в планетарной мельнице до размеров частиц порядка сотен микрон (рис.3а) и полученного спиннингованием расплава (рис. 3б) указывает на значительно более высокую однородность образца на основе порошка, полученного спиннингованием расплава.

В табл. 1 приведены термоэлектрические свойства образцов: коэффициент Зеебека, электропроводность, теплопроводность общая и решеточная и коэффициент термоэлектрической эффективности при комнатной температуре. Горячепрессованный образец из порошка, полученного спиннингованием расплава, имел более высокую концентрацию носителей тока (более низкий коэффициент Зеебека) по сравнению с образцами, спрессованными из порошков, приготовленных измельчением слитка. Это объясняется тем, что при очень быстрой кристаллизации расплава частицы содержат больше иода, чем порошки, приготовленные из слитков того же состава, сплавленных в печи. С уменьшением размеров зерен уменьшается решеточная составляющая теплопроводности, и образец с наименьшими зернами, спрессованный из порошка, полученного механоактивацией, имел решеточную составляющую теплопроводности на ~20% меньше, чем исходный образец с зернами в несколько сотен микрометров.

В литературе приведены теоретические расчеты по рассеянию на границах зерен, которые показывают, что $\kappa_{реш}$ PbTe почти не изменяется, пока объемные размеры зерен превышают 1 мкм, и резко уменьшается при размере зерен 0.01 мкм [8, 9]. В ряде работ [10–15] при исследовании мелкозеренных материалов на основе теллурида свинца

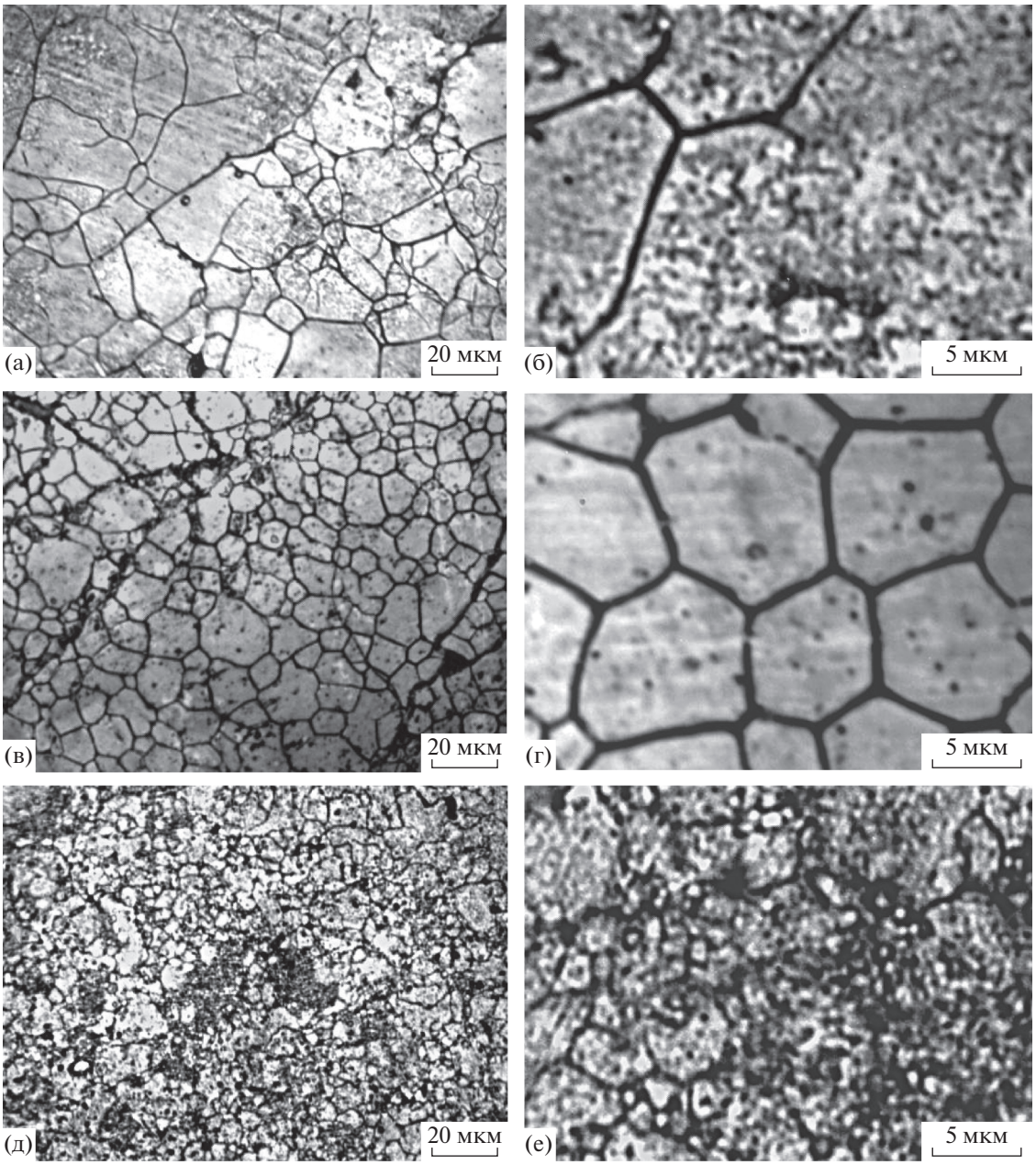

Рис. 1. Микроструктура горячепрессованных образцов из порошков, полученных измельчением слитка в планетарной мельнице до частиц размером в несколько сотен мкм (исходный), прессование при 973 K (а, б); спиннингованием расплава, прессование при 923 K (в, г); механоактивацией (измельчением в планетарной мельнице в течение 20 мин), прессование при 973 K (д, е).

обнаружено снижение теплопроводности при уменьшении размеров зерен.

Измерения температурных зависимостей $\sigma(T)$, $\alpha(T)$ и $\kappa(T)$ в интервале 300–800 K горячепрессованного образца, полученного из порошка, измельченного в планетарной мельнице (рис. 4), указывают на то, что этот материал является вырожденным полупроводником: α возрастает, σ и κ уменьшаются с увеличением температуры от 300 до 600 K, затем наблюдается перегиб кривых $\alpha(T)$ и $\kappa(T)$. Используя данные этих прямых измерений $\kappa(T)$, оценили температурную зависимость решеточной составляющей теплопроводности в области 300–550 K. Расчет показал, что $\kappa_{реш} \sim T^x$, где $x = -0.6$. Тогда, рассчитав электронную составляющую теплопроводности для всех образцов в интервале температур 300–550 K, зная вели-

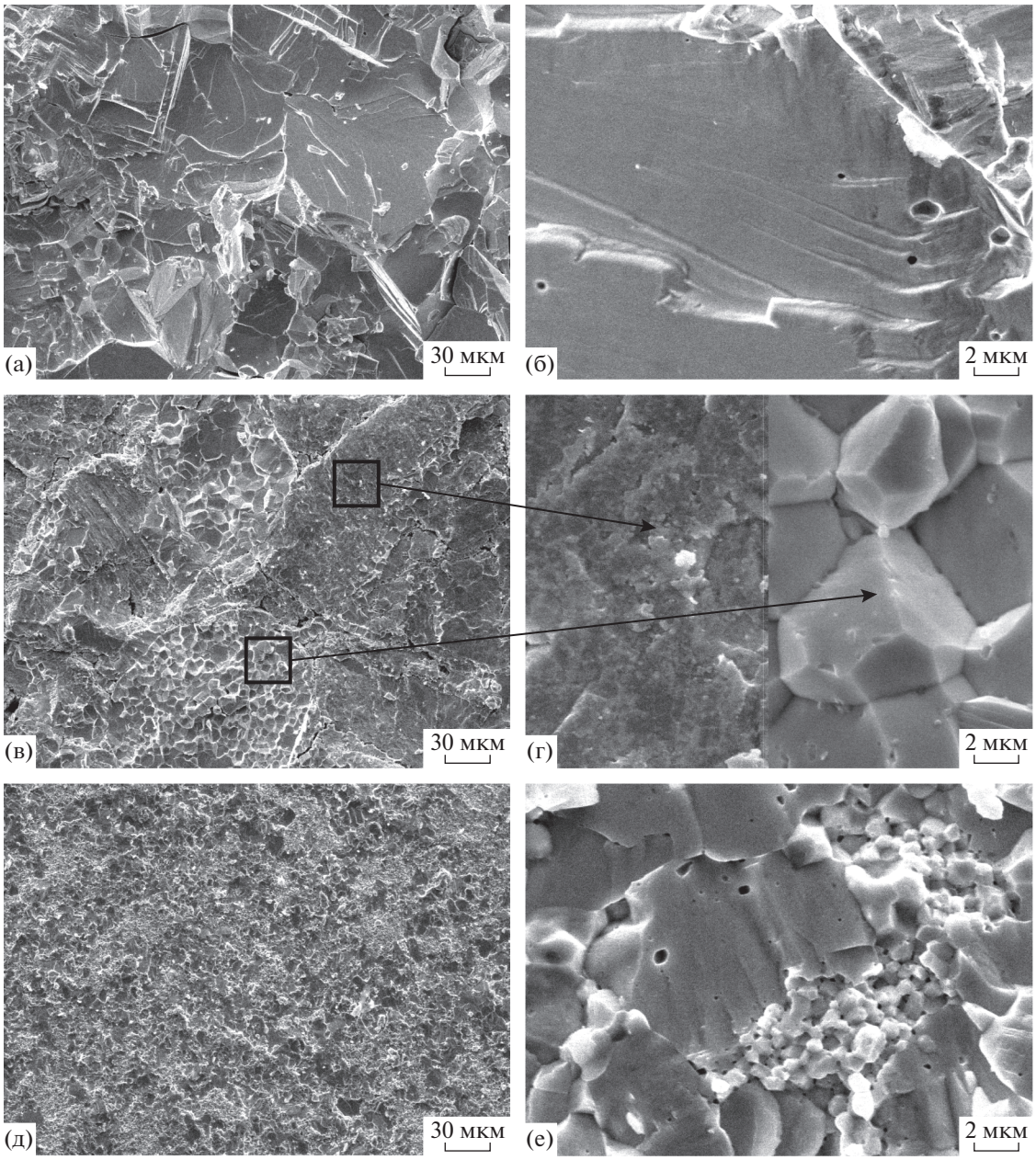

Рис. 2. РЭМ-изображения сколов горячепрессованных образцов (см. подпись к рис. 1).

чину $\kappa_{реш}$ при комнатной температуре и показатель x, получили температурные зависимости κ, Z и ZT. Данные приведены на рис. 5, 4в–4д.

В табл. 1 приведены параметры температурных зависимостей коэффициента Зеебека $\alpha = f(\ln T) - A$, электропроводности $\lg\sigma = f(\lg T^r) - r$, рассчитанные по наклону кривых в интервале температур 300–550 K. Для исследованных материалов эти параметры составили $A = 195 \pm 5$ мкВ/K, $r = -(2.3 \pm \pm 0.3)$, что отличается от теоретических значений $A = 129$ мкВ/K, $r = -1.5$ для параболической зонной структуры и акустического механизма рассеяния носителей заряда [16], т.е. полученные зависимости более резкие. Было установлено, что максимумы термоэлектрической добротности образцов, полученных горячим прессованием порошков, измельченных в планетарной мельнице до размеров в сотни микрометров и полученных механоактивацией, составляют $ZT \sim 0.9$ и $ZT \sim 1.3$ при температурах 550–600 K соответственно. В случае использования порошка, полученного спиннингованием расплава, максимум термоэлектрической доброт-

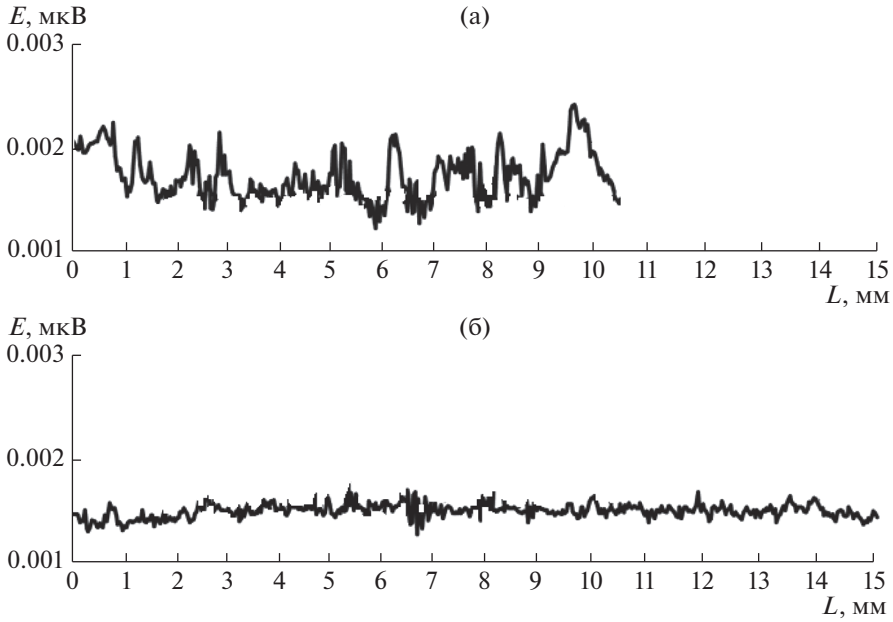

Рис. 3. Распределение термо-ЭДС по длине горячепрессованных образцов из порошков, полученных: измельчением слитка в планетарной мельнице до частиц размером в несколько сотен мкм (а), спиннингованием расплава (б).

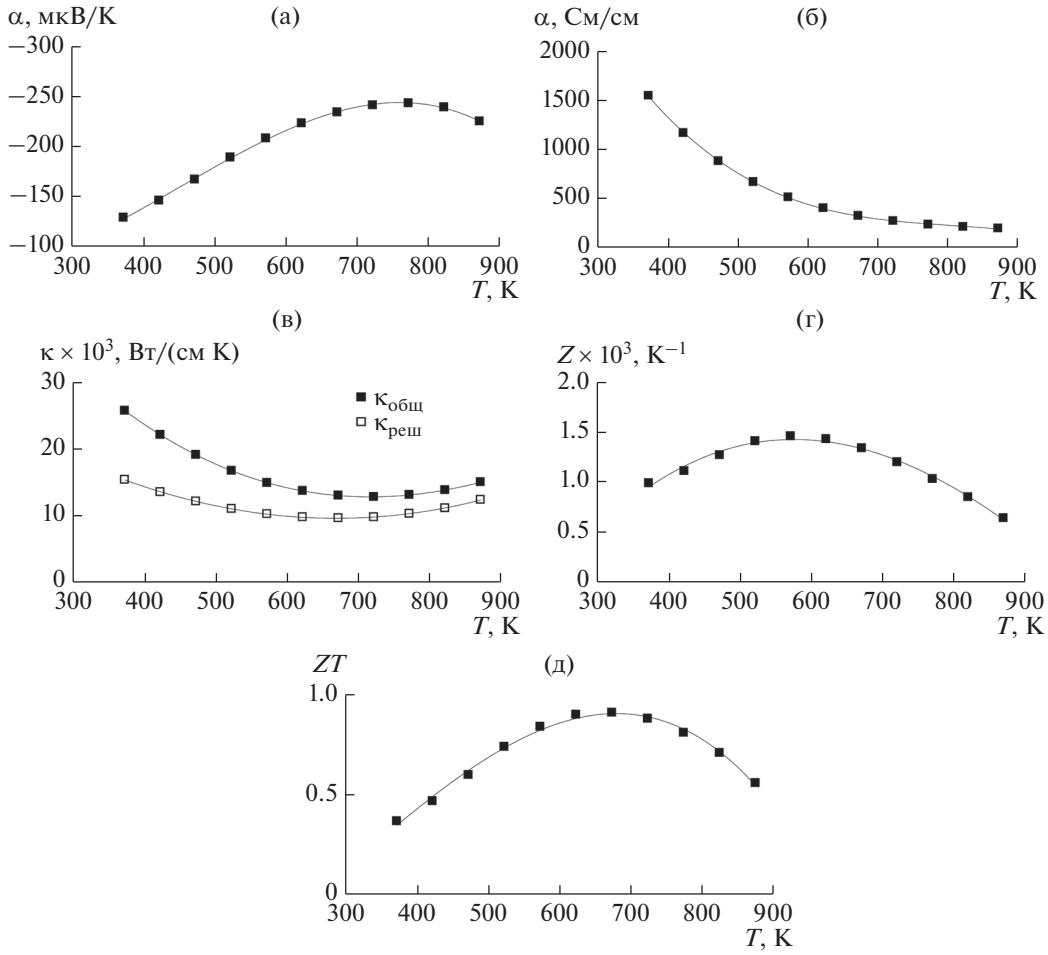

Рис. 4. Температурные зависимости в интервале 373–873 K коэффициента Зеебека (а), электропроводности (б), общей и решеточной теплопроводности (в), коэффициента термоэлектрической эффективности (г) и термоэлектрической добротности (д) горячепрессованного образца из порошка, полученного измельчением слитка в планетарной мельнице до частиц размером в несколько сотен мкм.

Таблица 1. Термоэлектрические свойства при комнатной температуре горячепрессованных образцов из порошков, полученных измельчением слитка в планетарной мельнице (*1*), механоактивацией (*2*) и спиннингованием расплава (*3*) и тангенсы углов наклона зависимостей $\lg\sigma = f(\lg T) - r$ и $\alpha = f \ln T - A$

Образец	α, мкВ/К	σ, См/см	$\kappa_{общ} \times 10^3$, Вт/(см К)	$\kappa_{реш} \times 10^3$, Вт/(см К)	$Z \times 10^{-3}$, K^{-1}	*r*	*A*, мкВ/К
1	−110	2500	29.2	15.3	1.03	−2.6	200
2	−120	1900	22.0	11.7	1.24	−2.2	190
3	−88	3300	33.6	14.4	0.76	−2.0	200

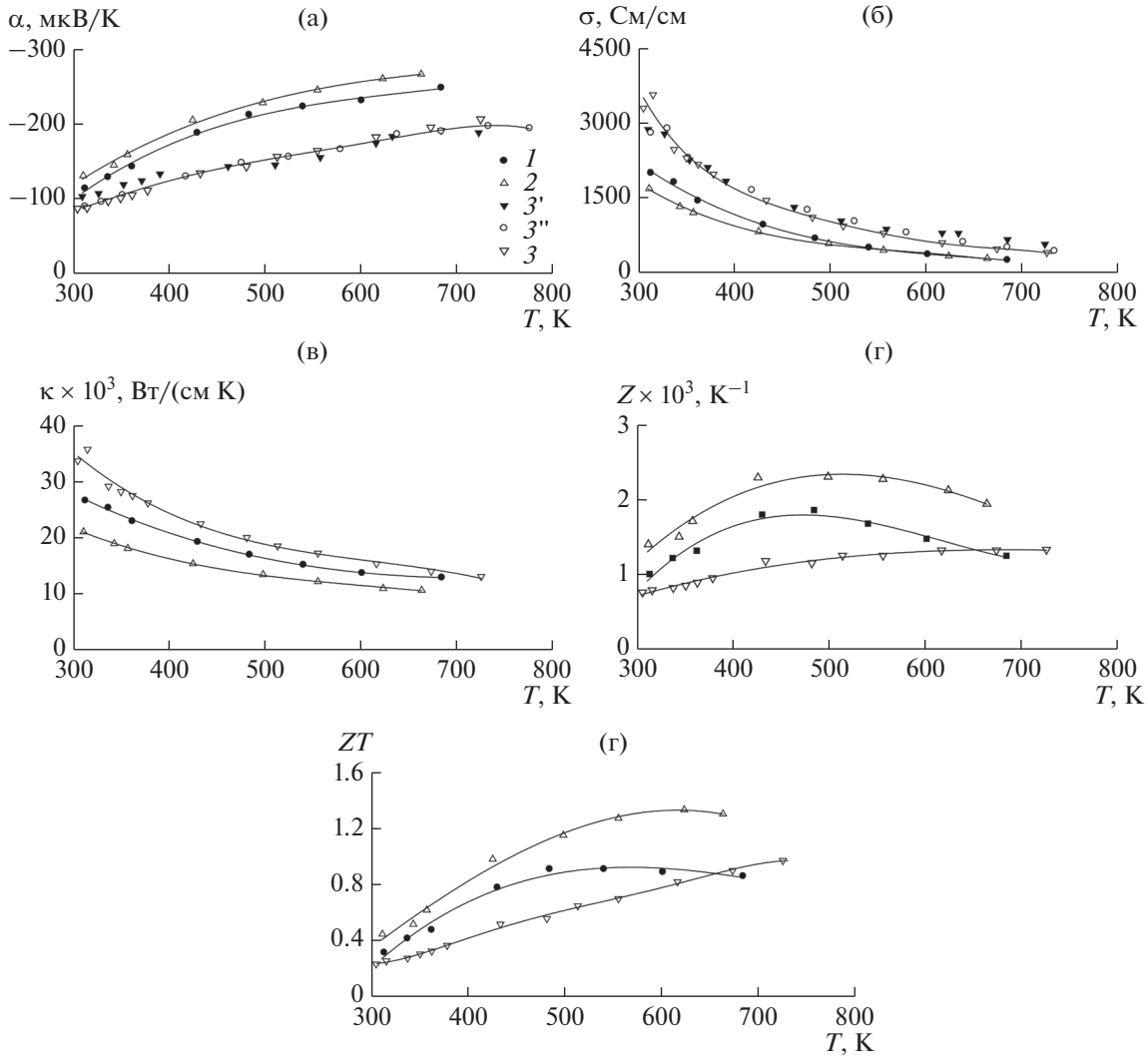

Рис. 5. Температурные зависимости в интервале 300–600 К коэффициента Зеебека (а), электропроводности (б), общей и решеточной теплопроводности (в), коэффициента термоэлектрической эффективности (г) и термоэлектрической добротности (д) горячепрессованных образцов из порошков, полученных измельчением слитка в планетарной мельнице до частиц размером в нескольких сотен мкм (*1*), механоактивацией (*2*) и спиннингованием расплава (*3*, *3'*, *3''*).

ности смещен в сторону высоких температур ZT ~ ~ 0.95 при 700 K, при этом имеется тенденция к дальнейшему росту, т.к. исследованный образец (*3*) имел более высокую концентрацию носителей тока (более низкий коэффициент Зеебека) по сравнению с другими образцами. Измерения $\sigma(T)$ и $\alpha(T)$ были проведены на трех образцах (*3*, *3'* и *3"*), и они хорошо согласуются между собой (рис. 5а, 5б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработаны условия получения и исследованы микроструктура и термоэлектрические свойства материалов на основе теллурида свинца *n*-типа проводимости, легированного иодидом свинца. Образцы получали горячим прессованием порошка, приготовленного измельчением слитка до размеров зерен в сотни микрометров, механоактивацией и спиннингованием расплава. Все образцы имели неоднородную структуру: присутствовали как мелкие зерна, так и более крупные. Наноразмерные зерна выявлены в образцах, полученных из порошков, приготовленных механоактивцией.

Микрозондовый анализ распределения термо-ЭДС по длине образцов показал более высокую однородность образца, спрессованного из порошка, приготовленного спиннингованием расплава. Установлено, что с уменьшением размеров зерен уменьшается решеточная составляющая теплопроводности. Горячепрессованный образец из порошка, полученного механоактивацией, имел решеточную составляющую теплопроводности на ~20% меньше, чем образец с зернами в несколько сотен микрометров. Наиболее высокую величину коэффициента термоэлектрической добротности $(ZT)_{max} = 1.3$ при температуре 620 K имел горячепрессованный образец из порошка, полученного механоактивацией.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке АО “НИИТФА”, Договор № 38/5793-Д от 26.09.2019 года и по Государственному заданию № 075-00746-19-00.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Равич Ю.И., Ефимова Б.А., Смирнов И.А.* Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS. М.: Наука. 1968. 384 с.
2. *Dalven R.* A Review of the Semiconductor Properties of PbTe, PbSe, PbS and PbO // Infrared Phys. 1969. № 9. P. 141–184. https://doi.org/10.1016/0020-0891(69)90022-0
3. *Один И.Н., Поповкин Б.А., Новоселева А.В.* Изучение некоторых разрезов в тройной системе Pb–Te–I // Изв. АН СССР. Неорган.материалы. 1970. Т. 6. № 3. С. 482–485.
4. *Гречко Н.И., Криворучко С.П., Инглизян П.Н., Сабо Е.П., Судак Н.М.* Оптимизация концентрации электронов в теллуриде свинца // Термоэлектрики и их применение. С.-Петербург, 2008. С. 168–171.
5. *Криворучко С.П., Инглизян П.Н., Гречко Н.И., Судак Н.М.* Прогнозирование температурных зависимостей термоэлектрических параметров *n*-PbTe по данным измерений при комнатной температуре // Термоэлектрики и их применение. С.-Петербург, 2008. С. 176–181.
6. *Gelbstein Y., Dashevsky Z., Dariel M.P.* High Performance *n*-Type PbTe-Based Materials for Thermoelectric Applications // Physica B: Condens Matter. 2005. V. 363. P. 196–205. https://doi.org/10.1016/j.physb.2005.03.022
7. *Poudel B., Hao Q., Ma Y., Lan X.Y., Minnich A., Yu B., Yan X., Wang D.Z., Muto A., Vashaee D., Chen X.Y., Liu J.M., Dresselhaus M.S., Chen G., Ren Z.F.* High-Thermoelectric Performance of Nanostructured Bismuth Antimony Telluride Bulk Alloys // Science. 2008. V. 320. № 5876. P. 634–638. https://doi.org/10.1126/science.1156446
8. *Yoshino J.* Theoretical Estimation of Thermoelectric Figure of Merit in Sintered Materials and Proposal of Grain-Size-Graded Structures // Functionally Graded Materials 1996. N.Y.: Elsevier, 1997. P. 495–500. https://doi.org/10.1016/B978-044482548-3/50081-0
9. *Yoshino J.* Thermoelectric Energy Conversion // Theory and Application. Ed. Sakata M. Tokyo: Shokabo, 2005. P. 44–51.\
10. *Papageorgiou C., Hatzikraniotis E., Lioutas C.B., Frangis N., Valassiades O., Paraskevopoulos K.M., Kyratsi T.* Thermoelectric Properties of Nanocrystalline PbTe Synthesized by Mechanical Alloying // J. Electron. Mater. 2010. № 39. P. 1665–1668. https://doi.org/10.1007/s11664-010-1234-0
11. *Bhandari C., Rowe D.* The Effect of Phonon-Grain Boundary Scattering, Doping and Alloying on the Lattice Thermal Conductivity of Lead Telluride // J. Phys. D: Appl. Phys. 1983. № 16. P. 75–77. https://doi.org/10.1088/0022-3727/16/4/003
12. *Hanus R., Agne M.T., Rettie A.J., Chen Z., Tan G., Chung D.Y., Kanatzidis M.G., Pei Y., Voorhees P.W., Snyder G.J.* Lattice Softening Significantly Reduces Thermal Conductivity and Leads to High Thermoelectric Efficiency // Adv. Mater. 2019. № 31(21). 1900108. https://doi.org/10.1002/adma.201900108
13. *Bhandari C., Rowe D.* High-Temperature Thermal Transport in Heavily Doped Small Grain-Size Lead Telluride // Appl. Phys. A. 1985. № 37. P. 175–178. https://doi.org/10.1007/BF00617503
14. *Kishimoto K., Koyanagi T.* Preparation of Sintered Degenerate *n*-Type PbTe with a Small Grain Size and Its Thermoelectric Properties // J. Appl. Phys. 2002. № 92. P. 2544–2549. https://doi.org/10.1063/1.1499206
15. *Królicka A., Materna A., Piersa M., Mirowska A.* Impact of Different Conditions of Technological Process on Thermoelectric Properties of Fine-Grained PbTe // Acta Phys. Pol., A. 2016. № 130. P. 1255–1258. https://doi.org/10.12693/A Phys Pol A.130.1255
16. *Гольцман Б.М., Кудинов В.А., Смирнов И.А.* Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3. М.: Наука, 1972. 320 с.