

О.С. Криницький

## Термоелектричні композитні матеріали на основі легованого плюмбум телуриду (огляд)

Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу, вул. Карпатська, 15,  
Івано-Франківськ, 76001, Україна e-mail: [oleksandr.krynytsky@gmail.com](mailto:oleksandr.krynytsky@gmail.com)

Проведено огляд робіт, присвячених проблемам отримання і дослідження комплексу термоелектричних властивостей композитних матеріалів на основі легованого різними елементами Періодичної таблиці плюмбум телуриду перспективної напівпровідникової сполуки для середньої температурної області (500-850) К.

**Ключові слова:** термоелектрика, плюмбум телурид, композити, напівпровідники.

Стаття поступила до редакції 11.05.2013; прийнята до друку 12.12.2013.

### Зміст

#### Вступ

1. Кристалічна структура та фізико-хімічні властивості
2. Термоелектричні властивості чистого плюмбум телуриду
3. Вплив легування Na і K на властивості PbTe
4. PbTe, легований елементами III групи
5. Плюмбум телурид легований Sb і Bi
6. Легування La і I плюмбум телуриду
7. Плюмбум телурид, легований європієм

#### Висновки

#### Література

### Вступ

Ефективність використання термоелектричного матеріалу в першу чергу визначається його можливістю досягнення високих значень термоелектричної добротності ( $Z = \alpha^2 \sigma / \chi$ , де  $\alpha$  – коефіцієнт термо-е.р.с.,  $\sigma$  – питома електропровідність,  $\chi$  – коефіцієнт теплопровідності) [1].

Сполуки  $A^{IV}B^{VI}$  перспективні напівпровідникові матеріали для створення термоелектричних пристроїв, які працюють в інтервалі температур від кімнатної до 800-900К. Серед плюмбум халькогенідів вигідно відрізняється своїми властивостями PbTe – багато долинний характер енергетичного спектру ( $N=4$ ); низькі значення граткової теплопровідності ( $\chi_r = 2,09 \cdot 10^{-2}$  Вт·К<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>) порівняно високі рухливості носіїв ( $\mu \approx 10^3$  см<sup>2</sup>·В<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>); найбільше значення величини  $\mu\chi^{-1}$ , що веде до суттєвого зростання

максимального значення термоелектричної добротності ( $Z_{\max}$ ) [2].

Збільшення відношення рухливості носіїв струму до теплопровідності речовини можна досягти введенням ізовалентних атомів заміщення за рахунок зростання розсіювання фононів і суттєвого зменшення коефіцієнта теплопровідності ( $\chi_r$ ). Ще одним важливим моментом підвищення  $Z$  є зростання коефіцієнта термо-е.р.с. для області сильного виродження за рахунок селекції носіїв за енергію бар'єрами на границях кристалів чи на блоках зерен, що особливо ефективно для композитного матеріалу. У зв'язку із цим, задача підвищення термоелектричної добротності включає як розробку технологічних методів цілеспрямованого створення визначених міжкристалічних та міжзеренних меж, так і вибору процедури легування: так елементів та їх кількість. Перспективним у цьому напрямку є формування легованих композитів які

дають можливість так модернізувати електронну і фононну підсистему матеріалів, щоб добитися оптимальних термоелектричних параметрів.

У представленому огляді робіт зроблена спроба продемонструвати реалізацію всіх ще наявних напрямків на основі легованого плюмбум телуриду.

## I. Кристалічна структура та фізико-хімічні властивості

Плюмбум телурид утворює кубічну структуру типу (NaCl), яка, належить до Fm3m просторової групи. Як показано на рис. 1, кожний атом Pb (Te) оточений шістьма атомами Te (Pb). Обидва атоми Pb і Te перебувають у фіксованих положеннях  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$  і 000 відповідно. Ця структура ізотропна і тому термоелектричні властивості у всіх напрямках однакові.

Плюмбум телурид непрозорий і має характерний металічний блиск. Він є крихкими і легко розщеплюються, уздовж площини (100). Хімічний зв'язок у PbTe змішаний йонно-ковалентний, і класифікується як полярний напівпровідник. На відміну від суто ковалентних сполук, в яких електронна пара поділена порівну обома взаємодіючими атомами, в полярних зв'язках електрони знаходяться протягом тривалого часу під впливом того чи іншого ядра. [3]. У з'єднаннях із змішаним типом зв'язку, властивості визначаються домінуючою (йонною або ковалентною)

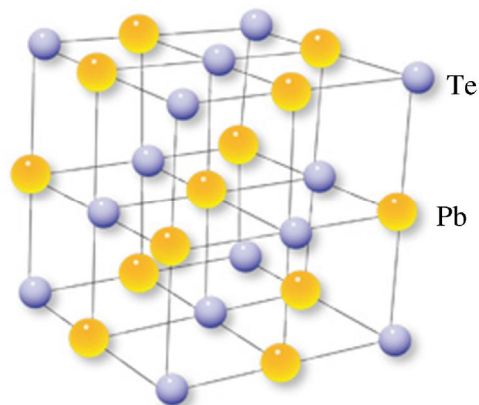


Рис. 1. Кристалічна структура PbTe [3].

компонентами. Протягом тривалого часу, плюмбум халькогеніди вважалися типовими напівпровідниками з переважаючим йонним типом зв'язку. Цей висновок ґрунтувався на наступних спостереженнях: структура ізоморфна зі структурою типових йонних сполук, відстані між найближчими сусідами ближчі до йонних ніж до ковалентних радіусів. Однак більш пізні дослідження механізму розсіювання носіїв переконливо свідчать про те, що тип ковалентних зв'язків переважає. Відзначено що, для кристалів із переважно йонним типом зв'язку домінує розсіювання носіїв головним чином на оптичних фонах. Дослідження розсіювання носіїв у плюмбум халькогенідах показали, що розсіювання носіїв відбувається як на оптичних так і акустичних фонах, при цьому роль акустичного розсіювання є

Таблиця 1. Основні фізико-хімічні властивості PbTe [4,5]

Молярна маса	334,80 г/моль
Стала ґратки	6,454 Å
Густина	8,164 г/см <sup>3</sup>
Параметр Грюнайзена	1,96
Поздовжня швидкість звуку	3596 м/с
Поперечна швидкість звуку	1610 м/с
Середня швидкість звуку	1770 м/с
Модуль Юнга	27,7 ГПа
Температура Дебая	136 К
Температура плавлення	1197 К
Концентрація носіїв	2,6 10 <sup>18</sup> см <sup>-3</sup>
Рухливість носіїв	383 см <sup>2</sup> /В с
Розчинність в воді	нерозчинний
Ширина забороненої зони	0,25 еВ (0 К) 0,32 еВ (300 К)
Рухливість електронів	1600 см <sup>2</sup> В <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup> (0 К) 6000 см <sup>2</sup> В <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup> (300 К)
Стандартна ентальпія формування $\Delta_f H_{298}^0$	-70,7 кДж·моль <sup>-1</sup>
Стандартна ентальпія згоряння $\Delta_c H_{298}^0$	110,0 Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>
Стандартна молярна ентропія $S_{298}^0$	50,5 Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>

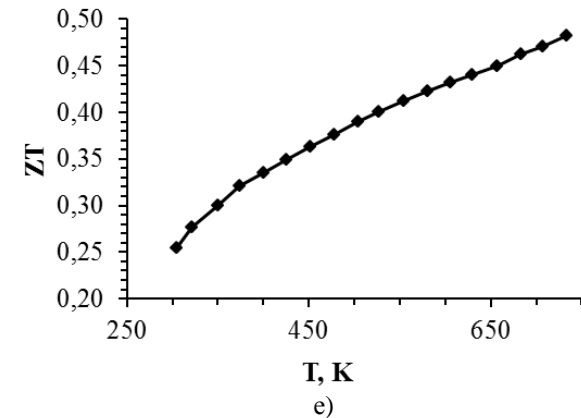
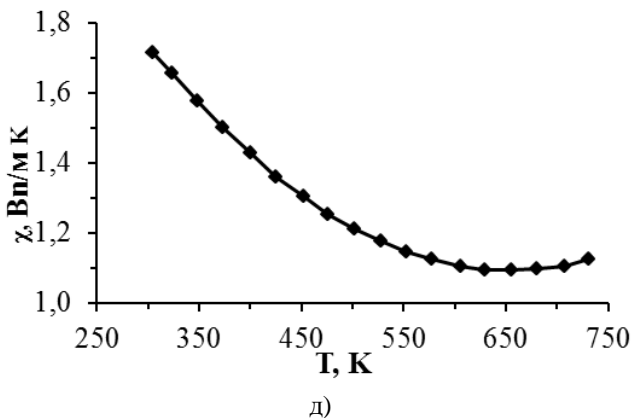
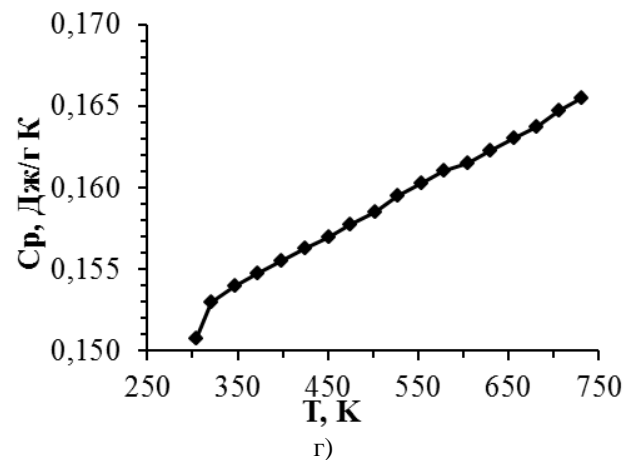
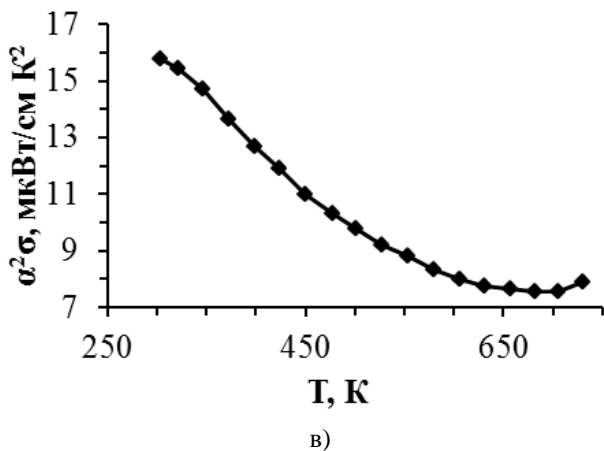
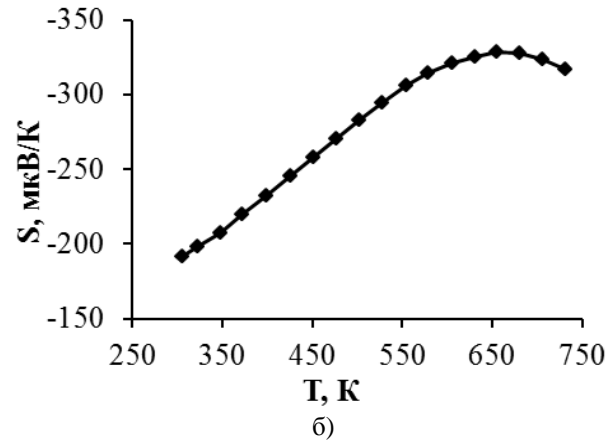
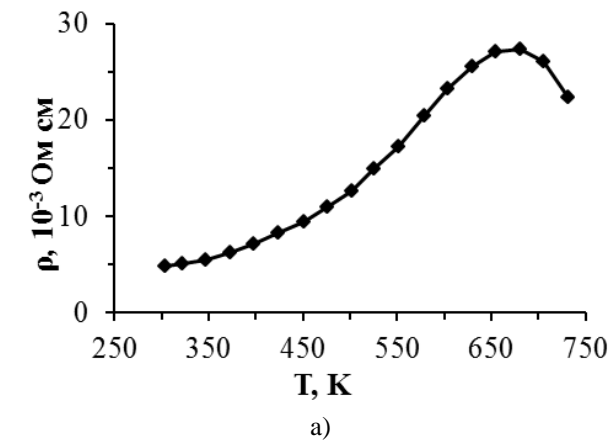
дуже важливим.

## II. Термоелектричні властивості чистого пльомбум телуриду

Пльомбум телурид отримували використанням змішування елементарного свинцю і телуру всередині кварцових ампул покритих вуглецем з наступним вакуумуванням до тиску від  $10^{-4}$  торр. Отриману ампулу повільно нагрівають до 723 К протягом 12 год для плавлення, а потім до 1323 К

протягом 7 год, і витримують при цій температурі ще протягом 6 год, і охолоджували до кімнатної температури [6].

На рис. 2 показані залежності від температури електричних і транспортних властивостей для РЬТе. Рис. 2 (а) показує, що електричний опір залежить від температури і змінюється як в металів: збільшується із підвищенням температури. На рис. 2, б коефіцієнт Зеебека вказує, що зразки є n- типу, і головними носіями є електрони. Абсолютні значення коефіцієнта Зеебека для РЬТе показують тенденцію до збільшення із зростанням температури. Різна поведінка електроопору і коефіцієнта Зеебека



**Рис. 2** Температурні залежності (а) електричного опору, (б) коефіцієнт Зеебека, (в) коефіцієнт потужності, (г) питомої теплоємності, (д) загального коефіцієнта теплопровідності і (е) термоелектричної добротності ZT для РЬТе [6].

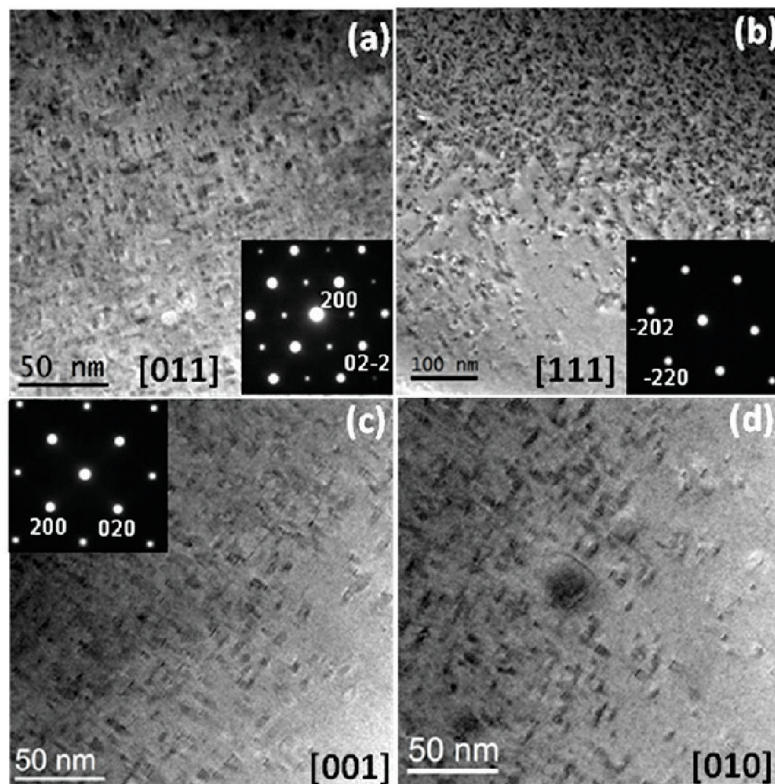


Рис. 3. Типові зображення мікроструктури зразків: PbTe:Na 2,5 ат.%, (а), PbTe:K 1,25 ат.% Na 0,4 ат.% (б) і PbTe:K 2,5 ат.% (с, d) [11].

знаходиться в добрій узгодженості із концентрацією носіїв і рухливістю, як показано в таблиці 1. Наявні електричний опір і коефіцієнт Зеебека можна пояснити шириною забороненої зони яка визначає мінімальну кількість енергії для переходу носіїв (електронів чи дірок). Ширина забороненої зони еквівалентна енергії, необхідній для переходу в зону провідності. Коефіцієнт Зеебека зі збільшенням ширини забороненої зони зростає. Для PbTe ширина забороненої зони складає 0,32 eV і температура власної провідності відповідає 650 K. При цьому опір ( $\rho$ ) і коефіцієнт Зеебека ( $S$ ) описуються (рис. 2, а, б). Зразки PbTe мають максимальні значення коефіцієнта потужності  $S^2\sigma$  при кімнатній температурі, і зменшується із температурою (рис. 2, в). При кімнатній температурі він становить  $16 \text{ мкВт}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{К}^{-2}$  (рис. 2, в).

З Рис 2 (г) видно що теплоємність плюмбум телуриду у всьому діапазоні температур від кімнатної температури до 723 K має майже лінійну залежність від температури, тобто  $C_p \propto T$ . PbTe має низьку теплопровідність і зменшується із температурою (Рис. 2, д). Значення термоелектричної добротності ( $ZT$ ) для PbTe має максимум при 723 K,  $ZT = 0,48$  (рис. 2, е)

### III. Вплив легування Na і K на властивості PbTe

PbTe легований Na і K, є ефективним матеріалом р-типу. Протягом багатьох років вважалося, що при легуванні PbTe Na (K) утворюються однорідний

твердий розчин [7,8]. Однак комплексне дослідження з використанням скануючої/просвічуючої електронної мікроскопії (S/TEM), показали, що Na та K утворюють твердий розчин тільки при низькому легуванні (0,5 ат.%). Перевищення цієї межі призводить до утворення наноструктур у матриці PbTe. Таким чином, сильно леговані Na зразки PbTe природно, неоднорідні на нанорівні [9,10].

На рис. 3, а, б, представлено мікроструктуру для зразків PbTe:Na 2,5 ат.% та [111] PbTe:K 1.25 ат.% Na 0,4 ат.% відповідно де спостерігається висока густина нанорозмірних наноструктур круглої форми з розподілом за розмірами (0,5-4) нм у напрямку [011]. На рис 3, с, д зображено PbTe:K 2,5 ат.% у напрямку [001] і [010], відповідно. Ці обидва зображення вказують на високу густину нанорозмірних включень. Зокрема, отримана мікроструктура складається з легованої Na матриці PbTe, а також нанорозмірних включень, що містять Na. Таким чином, існує коефіцієнт розподілу Na по гратці PbTe і нанорозмірних включень (додатково до сегрегації). Крім того, дослідження показали, що дані сполуки чинять помітний опір ефективному розсіюванню фононів і таким чином, істотно не сприяють зменшенню граткової теплопровідності цієї системи (рис. 4) [9]. Ці результати показують, що не всі наноструктури однаково ефективні для розсіювання фононів (тобто зменшення граткової теплопровідності)[9].

Добротності  $ZT$  для зразків PbTe легованих Na представлені (рис. 5). Максимальна  $ZT$  складає 1,6 для PbTe:Na 1,75 ат.%

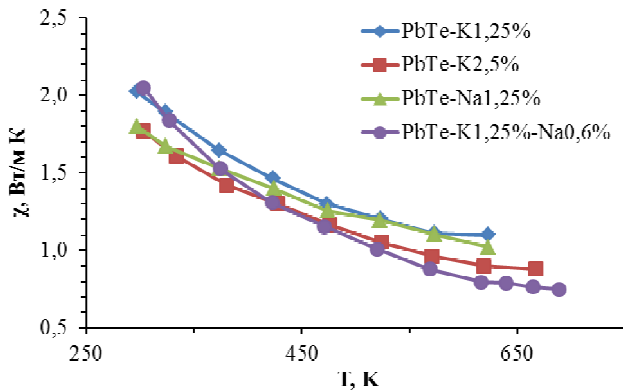


Рис. 4. Температурні залежності граткової теплопровідності, легованого (Na, K) зразків PbTe [11].

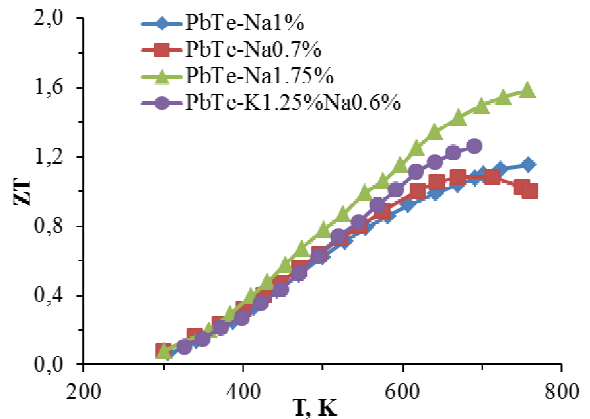


Рис. 5. Температурна залежність термоелектричної добротності для PbTe:Na [12].

до збільшення термоелектричної добротності.

#### IV. PbTe легований елементами III групи

Введення у PbTe елементів III групи Періодичної таблиці: In, Ga і Tl - відображається в основному на його електронних властивостях, створює появу резонансних станів у межах дозволених зон [13-15]. Для покращення термоелектричних властивостей цього матеріалу найбільш цікавим виявляється додавання Tl у концентрації до 2 ат.%. У результаті цього в межах валентної зони PbTe утворюється домішкова зона, розташована приблизно на 60 меВ нижче стелі валентної зони і має ширину приблизно 30 меВ (рис. 6, а) [14]. Утворені в навколо домішкової зони різкі зміни густини станів можуть при відповідному виборі положення рівня Фермі приводити до суттєвого зростання термо-ЕРС в порівнянні з матеріалом, в якому такої зони немає. Це видно, наприклад, з відомої формули Мотта, застосовної у разі виродженої статистики електронів [16]:

$$S = \frac{p^2 T}{3e} \frac{\partial \ln S}{\partial E} \Big|_{E=E_F} = \frac{p^2 T}{3e} \frac{\partial \ln(v^2 g \tau)}{\partial E} \Big|_{E=E_F}$$

Тут  $v$  - швидкість носіїв,  $\tau$  - їх час релаксації,  $g$  - густина станів.

В експериментах [17], проведених на зразках  $Tl_xPb_{1-x}Te$ , дійсно спостерігалось зростання у два рази термоелектричної добротності для складу  $Tl_{0,02}Pb_{0,98}Te$ , у порівнянні з чистим PbTe (рис. 6, б). Зростання термо-ЕРС при збільшенні концентрації дірок у діапазоні  $(2,5-5,5) \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$  виявлено не було, але, що важливо, не спостерігалось і її зменшення, що зазвичай відбувається при зростанні концентрації. Незвичайна відсутність зменшення  $S$  пов'язувалось саме із швидким зростанням густини станів в околі домішкової зони Tl [17]. Теплопровідність (рис. 6, д)  $Tl_{0,02}Pb_{0,98}Te$  не залежала від рівня легування, провідність збільшувалася із зростанням концентрації дірок, і її зростання, не супроводжується падінням термо-ЕРС, і приводило

#### V. Плюмбум телурид легований Sb і Bi

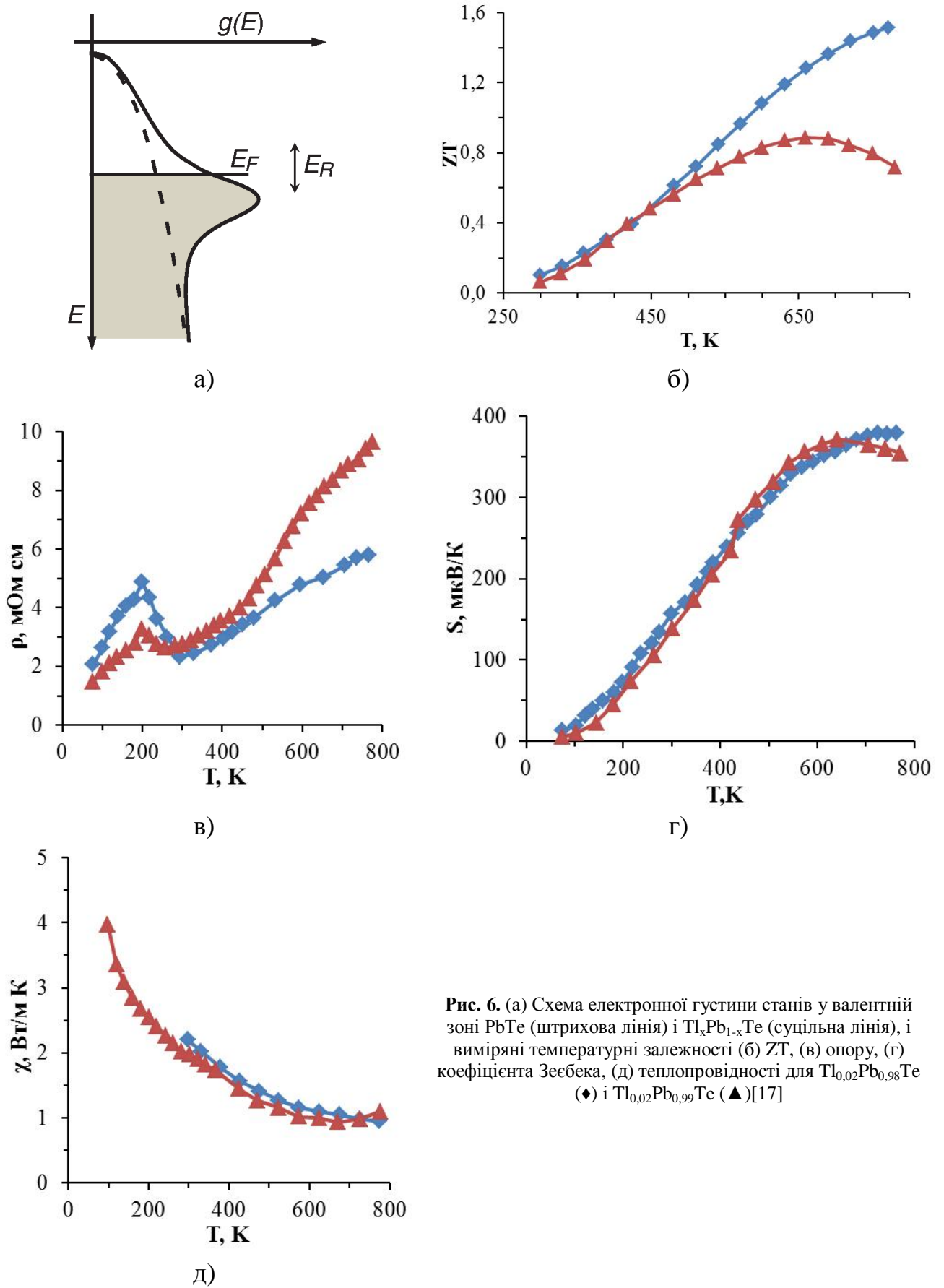
Теоретичні дослідження показують, що включення домішок Sb можуть підвищити термо-ЕРС PbTe [18]. Так як Sb має низьку розчинність у твердій фазі PbTe, очікується, що частина вмісту Sb, сегрегується коли відбувається поділ фаз між PbTe і Sb при охолодженні.

У роботі [19] полікристалічні злитки  $Pb_{9,6}Sb_{0,2}Te_{10}$  були отримані з використанням високо температурних твердотільних реакцій. Термоелектричні властивості вимірювали в температурному діапазоні від 300 K до 800 K (рис. 7).

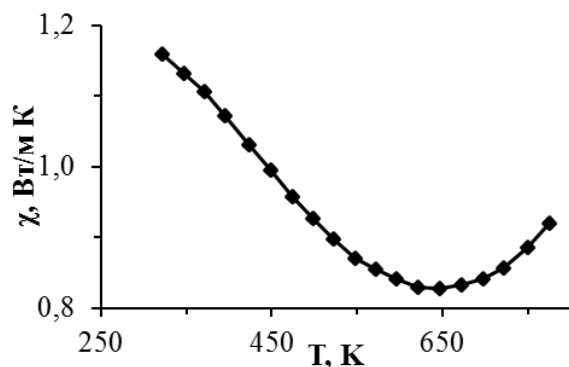
Найменша граткова теплопровідність,  $\chi_L$  становить приблизно 0,9 Вт/м·K при 650 K. Сильне зменшення теплопровідності кристалічної решітки  $\chi_L$  призводить до значного підвищення безрозмірною добротності до 1,2 (Рис. 8).

Кілька зразків PbTe були отримані із вбудованими наночастинками Sb, Bi і InSb, з використанням рідкої техніки інкапсуляції в матрицю [20-21]. Так само, як і Sb, Bi і InSb мають низьку розчинність в PbTe [22]. Зразки з досить низькою концентрацією легуючих домішок, утворюють осад меншого розміру, який сприяє розсіювання фононів. Наночастки Sb були виявлені в ПЕМ-зображень легованого сурмою PbTe (рис. 9). Кількість і розмір наночасток збільшується з концентрацією Sb (Рис. 9, С, D). Теплопровідність визначається шляхом вимірювання коефіцієнта температуропровідності і питомої теплоємності окремо. Граткові теплопровідності були отримані шляхом обчислення електронних компонент від загальної теплопровідності із закону Відермана-Франца (Рис. 10). Наночастки (наприклад Sb, InSb), які мають велику масу в PbTe сприяли сильному розсіюванню на акустичних фононах.

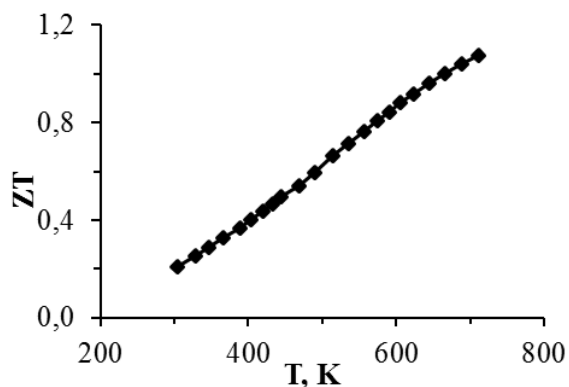
Ці результати показують, що значне зниження теплопровідності може бути досягнуто за умови,



**Рис. 6.** (а) Схема електронної густини станів у валентній зоні  $\text{PbTe}$  (штрихова лінія) і  $\text{Tl}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Te}$  (суцільна лінія), і вимірні температурні залежності (б)  $ZT$ , (в) опору, (г) коефіцієнта Зеебека, (д) теплопровідності для  $\text{Tl}_{0,02}\text{Pb}_{0,98}\text{Te}$  (◆) і  $\text{Tl}_{0,02}\text{Pb}_{0,99}\text{Te}$  (▲)[17]



**Рис. 7.** Температурна залежність ґраткової теплопровідності полікристалічних зразків  $Pb_{9,6}Sb_nTe_{10}$ . [19]



**Рис. 8** Температурна залежність безрозмірною добротності  $ZT$  з  $Pb_{9,6}Sb_{0,2}Te_{10}$  [19].

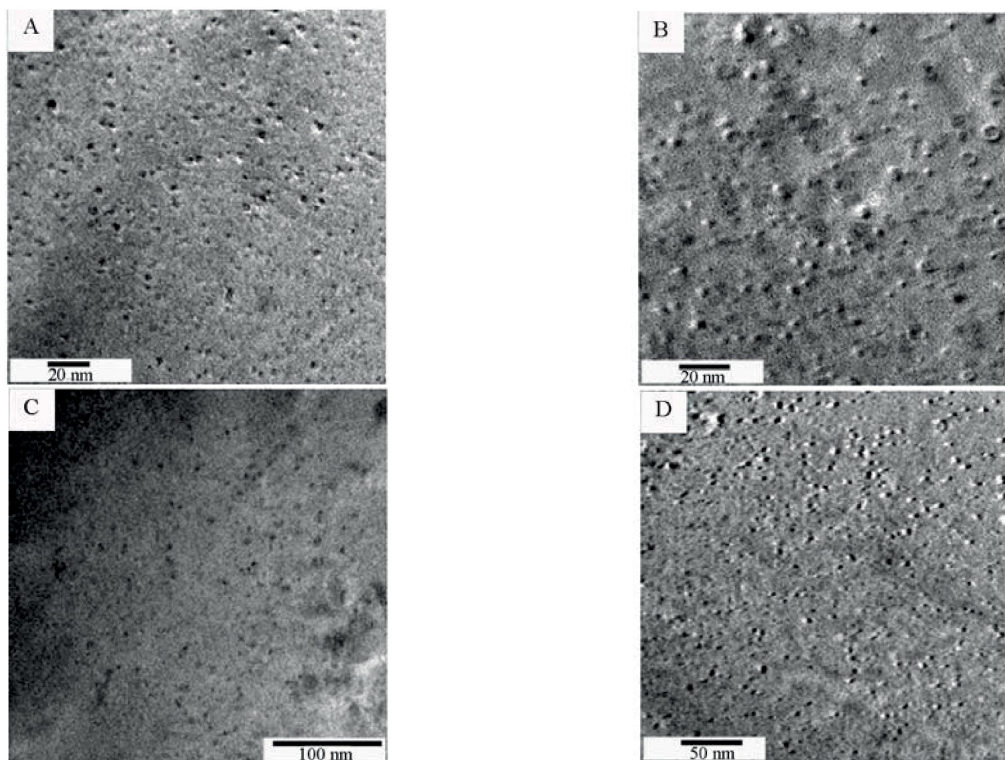
нанорозмірних фаз (наприклад Sb) правильно вибраних для підвищення розсіювання фонів в ґратці PbTe. Однак існує оптимальна концентрація, за якої ґраткова теплопровідність починає зростати з концентрацією наночастинок. Експериментальні результати показують, що оптимальна концентрація Sb в PbTe становить менше 2 ат.%. Теоретичні дослідження показують, що наночастки ефективно розсіюють середньо- і довгохвильового фонони, в той час як атомні дефекти ефективно розсіюють короткохвильові фонони. Наночастинки Sb діють як ефективні центри розсіювання для середньо та довгохвильових фононів у ґратці PbTe.

Масивні зразки PbTe:Vі 0,1-1 ат.%, які були виготовлені холодним пресуванням володіли n-типом провідності. Питома електропровідність зростає від значень  $\sigma \approx (100-200) (\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$  для бездомішкового

до  $\sigma \approx (700-800) (\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$  для легованого 0,3 ат. % Sb плумбум телуриду. Коефіцієнт термо-ЕРС при цьому зменшується в середньому на 50 мкВ/К у всьому температурному інтервалі, проте абсолютне значення залишається досить високим ( $\approx 300$  мкВ/К). Збільшення концентрації домішки до 1,0 ат. % Sb призводить до суттєвого зменшення як коефіцієнта термо-ЕРС, так і питомої електропровідності досліджуваних зразків.

Температурні залежності питомої електропровідності (рис. 11, а), на відміну від коефіцієнта термо-ЕРС, характеризуються відмінними нахилами. Визначені на їх основі енергії активації становлять 0,01 еВ, 0,06 еВ, 0,02 еВ та 0,03 еВ для зразків з концентрацією домішки 0 ат. %, 0,1 ат. %, 0,3 ат. % та 1,0 ат. %, відповідно.

У роботі [24] були використані два способи для



**Рис. 9.** ПЕМ-зображення (А) PbTe:Sb (2 ат.%) (В) PbTe:Sb (4 ат.%) (С) PbTe:Sb (8 ат.%) (D) PbTe:Sb (16 ат.%), із нанокристаллами Sb [21].

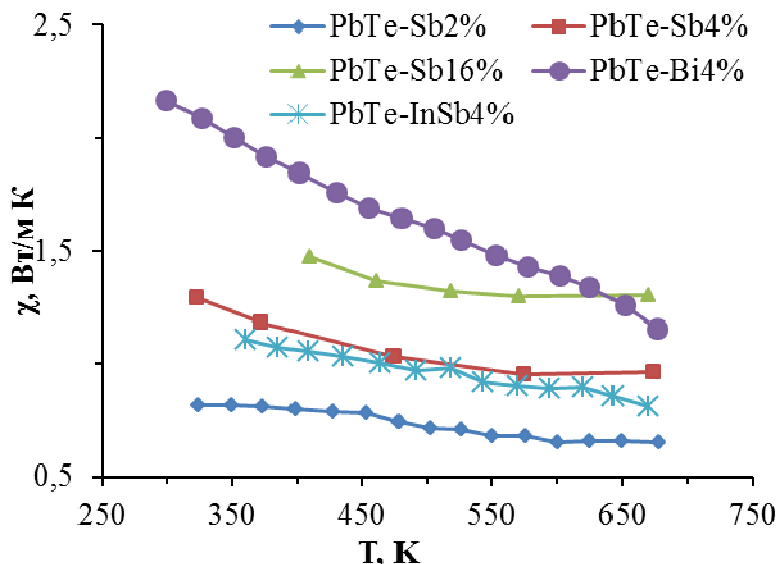


Рис. 10. Граткові теплопровідності для PbTe з концентрацією 2 ат.%, 4 ат.% і 16 ат.% Sb [19].

синтезу кристалів різних розмірів n-типу з легованих Ві PbTe: мікроемульсії і прямого осаду (Рис. 12). Кристаліти діаметром 30 нм, були синтезовані за допомогою процесу низькотемпературної зворотної мікроемульсії. Нітрат свинцю ( $Pb(NO_3)_2$ ), телурид натрію ( $Na_2TeO_3$ ) і нітрат вісмуту ( $Bi(NO_3)_3 \cdot 5 H_2O$ ) були використані як джерела Pb, Te і Bi, відповідно. Спочатку, 1,5 г Na розчиняли в 150 мл n-гексану, в який додано 3 ммоль водного розчин  $Pb(NO_3)_2$  (для нелегованих зразків) і перемішували протягом 1 години. Для утворення легованих Ві нанокристалів, було додано 1-25 моль%  $Bi(NO_3)_3 \cdot 5 H_2O$  в  $Pb(NO_3)_2$  і їх розчинили разом за допомогою 2 мл крижаної оцтової кислоти. Через 1 год гомогенного перемішування стехіометричну кількість телуриду натрію додавали до розчину і емульсію нагрівали до 60 °С. Коли речовини повністю розчинилися, 22 мл гідрату гідразину було додано до розчину як відновлюючого агента. Нагрівання і перемішування продовжували ще протягом 4 годин. Потім реакційну суміш охолоджують до кімнатної температури, осад

відфільтровували шляхом повторного центрифугування з водою та етанолом. Кожна реакція дала 2 г PbTe:Bi нанокристалів.

Прямий осад дав розмір зерен 50 нм в діаметрі. Їх отримували наступним чином спочатку, гарячий лужний розчин Te готували шляхом розчинення 3 ммоль порошку Te у водному розчині 40 гр КОН при 383 К. Отриманий розчин був темно-фіолетового кольору з рН=11 [10]. 45 мл водного розчину потім готували шляхом розчинення 3 ммоль ацетату свинцю ( $Pb(CH_3COO)_2$ ) (для нелегованих зразків) або разом з 1-25 моль%  $Bi(NO_3)_3 \cdot 5 H_2O$ , і  $Pb(CH_3COO)_2$  за допомогою 2 мл крижаної оцтової кислоти. Цей розчин потім швидко додають до гарячого лужного розчину Te. Реакційну суміш залишали для продовження реакції протягом 15 хв. Осад в кожному випадку відфільтровували і промивали 0,1 г азотної кислоти, водою та етанолом до того поки рН=7 не було досягнуто. Отримали нанокристали PbTe:Bi (2,5 г).

З рис. 13 видно, як змінюється питомий опір ( $\rho$ ) з

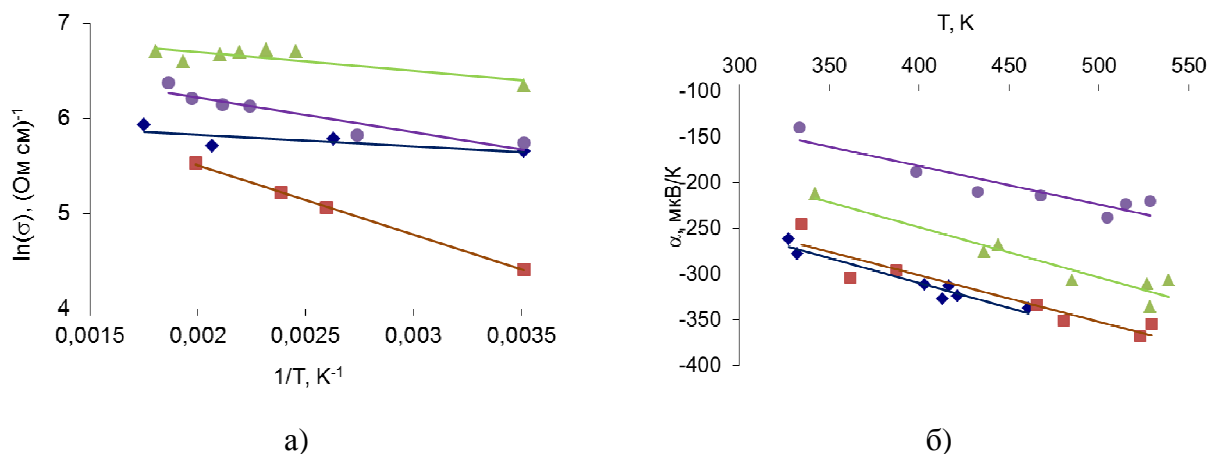


Рис. 11. Залежність питомої електропровідності  $\sigma$  (а) та коефіцієнта термо-ЕРС  $\alpha$  (б) від температури PbTe:Sb. Вміст Sb, ат. %: (♦) – 0; (■) – 0,1; (▲) – 0,3; (●) – 1,0. [23]



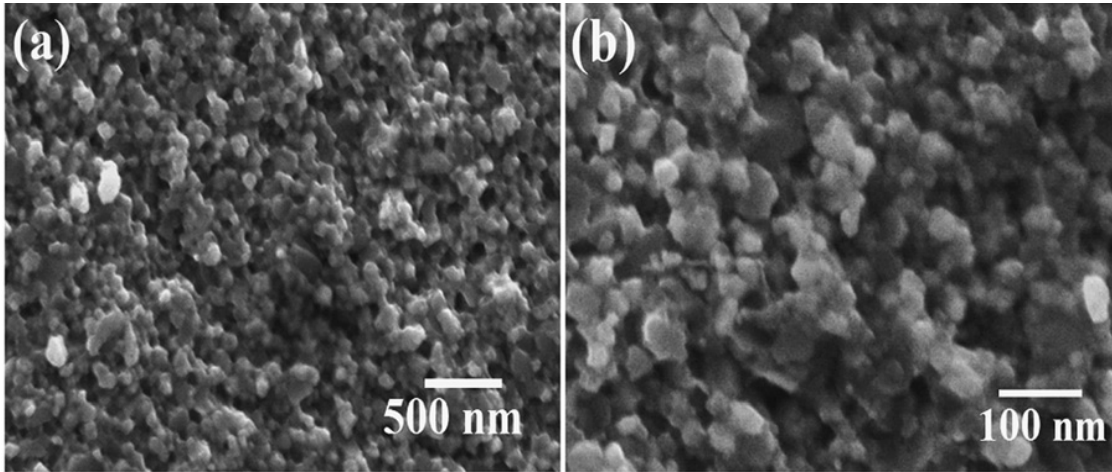


Рис. 12. СЕМ зображення Ві-легованих n-типу PbTe нанокompозитів: (а), приготований з 30 нм нанокристалів PbTe, і (б), приготований з 50 нм нанокристалів PbTe [24].

концентрацією Ві в досліджуваному температурному діапазоні. Відзначимо, що ці відмінності більші при низькій температурі і стають менш значимими для  $T=300$  К.  $S$  і  $\chi$  мають дуже схожі значення як і в 20% так і 25% зразках, хоча абсолютне значення  $S$ ,  $|S|$ , більше в легованих 20% Ві зразках, як і очікувалося.

## VI. Легування La і І пльомбум телуриду

Полікристалічні зразки ( $La_xPb_{1-x}Te$  і  $PbTe_{1-x}I_x$ , де  $0 < x < 0,01$ ) були підготовлені змішування кінцевих сполук у стехіометричному співвідношенні PbTe і  $PbTe_{0,99}I_{0,01}$ . Сполуки отримували розплавленням стехіометричного співвідношення елементарного Pb,

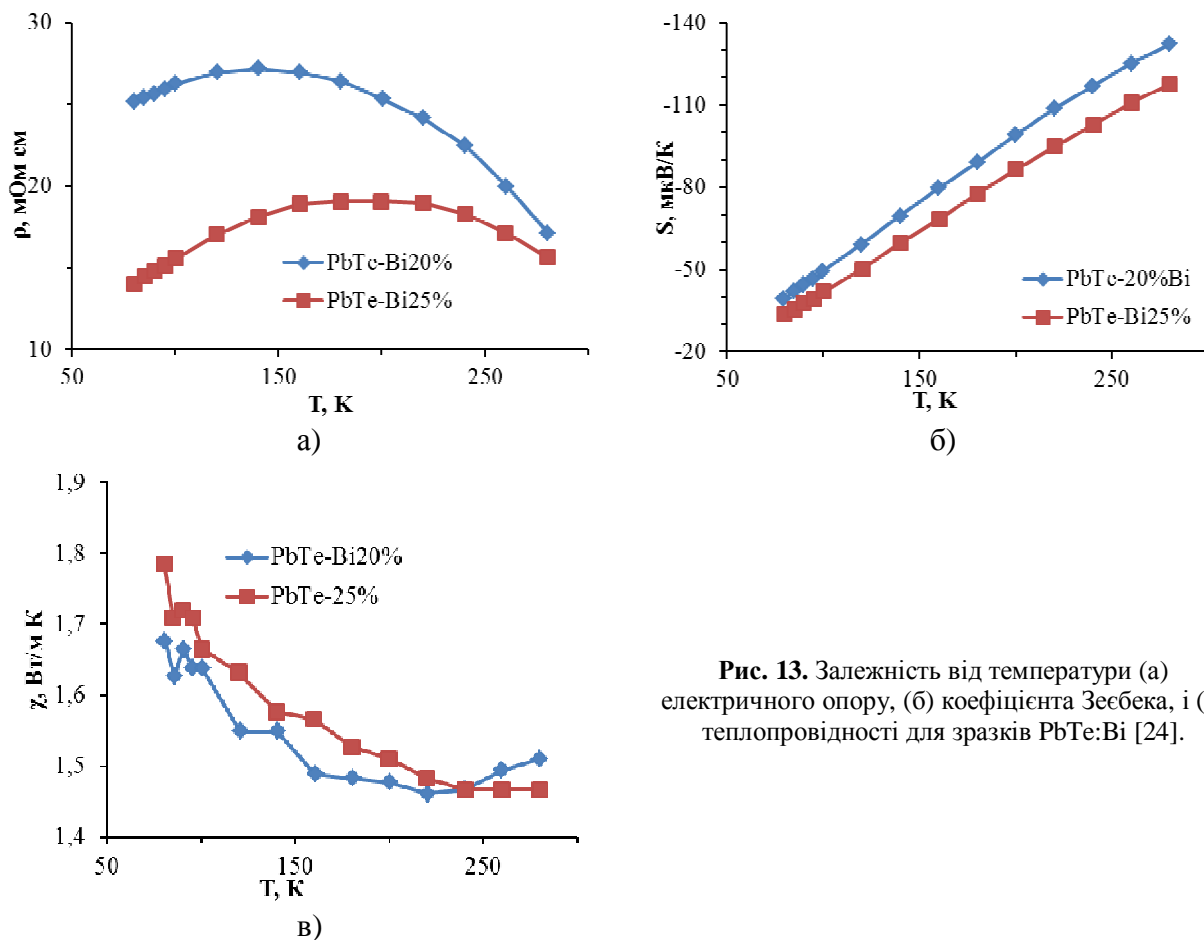
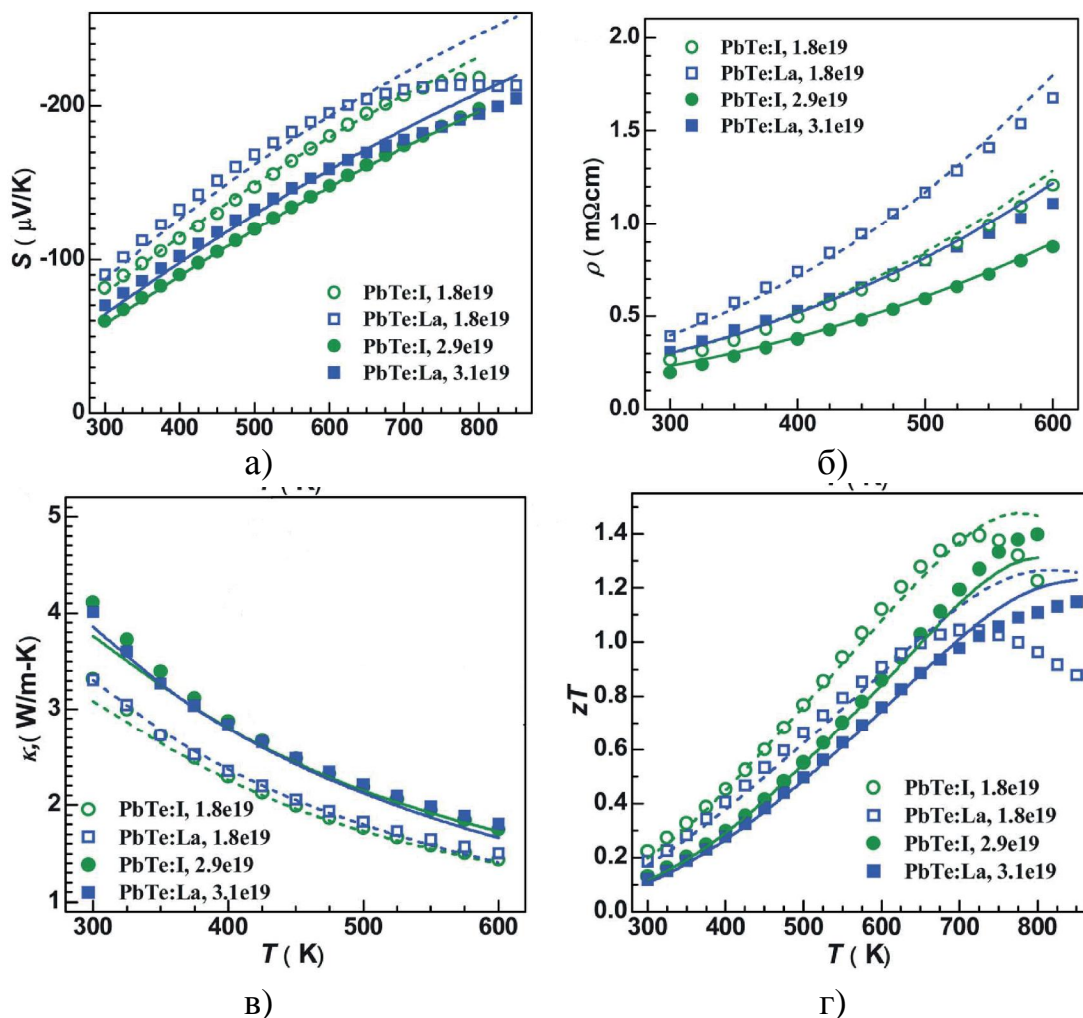


Рис. 13. Залежність від температури (а) електричного опору, (б) коефіцієнта Зеебека, і (в) теплопровідності для зразків PbTe:Bi [24].



**Рис. 14.** Температурні залежності коефіцієнта Зеебека (а), опору (б), теплопровідності (в), і термоелектричної добротності (г) для La- і I-легованого PbTe, які із концентрацію  $1,8$  і  $3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  відповідно [28].

Te і  $\text{PbI}_2$ . Їх завантажували у вакуумовані кварцові ампули нагрівали до 1273 K і витримували протягом  $\sim 6$  год при тій же температурі, а потім охолоджували у воді.  $\text{PbTe}$  і  $\text{PbTe}_{0.99}\text{I}_{0.01}$  були використані для підготовки  $\text{PbTe}_{1-x}\text{I}_x$  зразків.  $\text{PbTe}$  і  $\text{PbTe}_{0.99}\text{I}_{0.01}$  були завантажені в кварцові ампули, розплавлені при 1273 K і витримані протягом 6 годин, з подальшим охолодженням у воді і відпалі при 973 K протягом 48 годин. Відпалені злитки вручну подрібнили на порошок і скомпактували при 823 K протягом 60 хв при тиску 44 МПа гарячим пресуванням [25].

В обох La- і I-легованого PbTe донорні стани дуже дрібні [26] так, що кожен атом легуючої домішки додає один електрон у зону провідності відповідно до правил валентності [25, 27]. Тому всі зразки в цьому дослідженні показують n-тип провідності.

Виміряні залежності від температури коефіцієнти Зеебека, опору, теплопровідності і  $ZT$  показані на рис. 14. Монотонне зростання коефіцієнта Зеебека і опору, а також злегка ( $<10\%$ ) збільшення коефіцієнта Холла (що можна очікувати від невеликої втрати виродження), із підвищенням температури дозволяє припустити про єдину поведінку зони провідності при  $T < 600$  K. Це припущення узгоджується із

дослідженням зонної структури PbTe. [3]

Леговані La- і I- матеріали при аналогічних рівнях легування мають подібну загальну теплопровідність (рис. 14 с). Висока електропровідність легованих I матеріалів призводить до підвищення електронного вкладу в теплопровідність, але це підвищення компенсується низькою гратковою теплопровідністю.

## VII. Плюмбум телурид легований європієм

PbTe легований Eu це спроба хімічної вставки наночастинок в об'ємний PbTe, щоб зменшити граткову теплопровідність. Злитки із складом  $\text{PbTe}+x\% \text{Eu}$  де ( $x=0.5, 1, 2$  і  $3$ ) були синтезовані, але замість того, щоб утворювалися наночастинки Eu, спостерігалось збільшення густини частинок свинцю із збільшенням концентрації Eu. Одне з можливих пояснень такого є те, що  $\text{Eu}^{2+}$  замінює  $\text{Pb}^{2+}$  при охолодженні [19]. Ця думка підтверджується тим фактом, що Eu може легко утворюють твердий розчин з PbTe і  $\text{EuTe}$ , і має

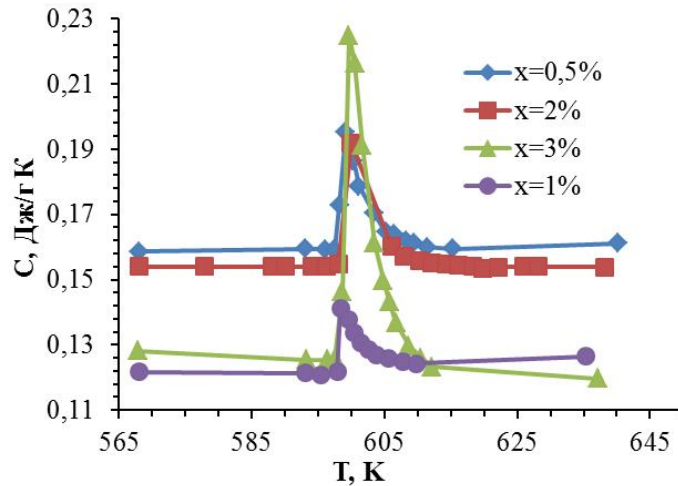


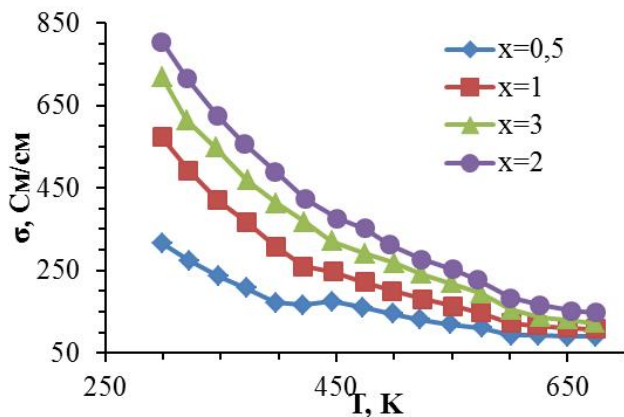
Рис. 15. Залежність питомої теплоємності від температури для  $\text{PbTe}+x\%\text{Eu}$  ( $x = 0.5, 1, 2, 3$ ) [19].

набагато більш високу температуру плавлення (1799 K), ніж  $\text{PbTe}$  (1197 K).

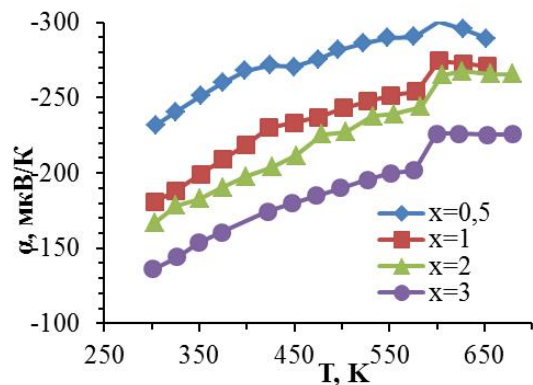
На рис. 15. Представлена питома теплоємність як функція від температури для  $\text{PbTe}$  з 0,5, 1, 2, 3%  $\text{Eu}$ . Пік який спостерігається при  $\sim 600$  K спостерігається для всіх чотирьох зразків. Ця температура збігається з температурою плавлення металу  $\text{Pb}$ . Це є прямим доказом наявності металевих частинок  $\text{Pb}$ , а інтенсивність піку є показником концентрації

частинок  $\text{Pb}$ . Це підтверджується і температурними залежностями інших термоелектричних параметрів (рис. 16).

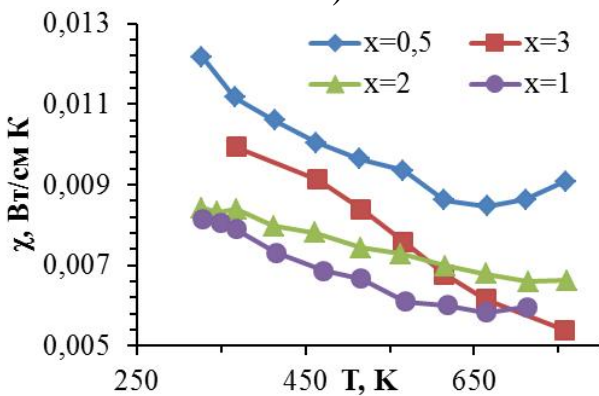
При 300 K, ґраткова теплопровідності  $\chi$  коливається від 1,4  $\text{Вт/м}\cdot\text{К}$  до 2,4  $\text{Вт/м}\cdot\text{К}$  і швидко спадає при підвищенні температури досягає мінімального значення 0,8  $\text{Вт/м}\cdot\text{К}$  близько 650 K (рис. 16, г). Це є значне зниження в порівнянні із 2,1  $\text{Вт/м}\cdot\text{К}$  яке спостерігається для чистого  $\text{PbTe}$  [29].



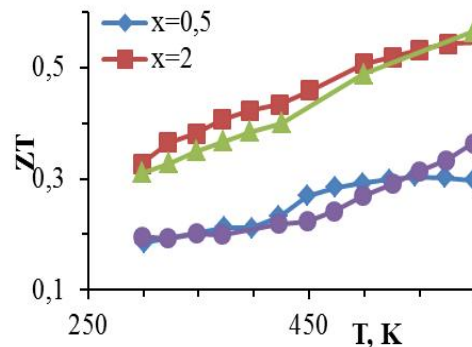
а)



б)



г)



д)

Рис.16. Температурна залежність термоелектричних властивостей  $\text{PbTe}$   $\text{Eu}$  (ат. % 0,5; 1; 2; 3): (а) електропровідність; (б) термо-ЕРС; (в) ґраткова теплопровідність, (г) безрозмірна добротність (ZT) [19].

## Висновки

1. Обґрунтована актуальність термоелектричного перетворення теплової енергії.
2. Представлена характеристика і аналіз термоелектричних композитних матеріалів на основі плюмбум телуриду.
3. На основі аналізу структурного складу, і фізико-хімічних властивостей плюмбум телуриду легованого різними елементами визначено шляхи оптимізації термоелектричної добротності.
4. Встановлено, що при легуванні плюмбум телуриду елементами Na і K, при вмісті їх >0,5 ат.%. спостерігається утворення нанорозмірних включень, а максимальне значення термоелектричної добротності (ZT) для PbTe:Na1,75 ат.% складає 1,6
5. При легуванні плюмбум телуриду елементами III групи Періодичної таблиці утворюються резонансні стани у межах дозволених зон, що призводить до суттєвого зростання термо-ЕРС, максимальне значення якого становить 360мкВ/К, а ZT=1,6.
6. При легуванні Sb і Bi утворюються наночастинки які сприяють сильному розсіюванню на

акустичних фонах, що сприяє значному зниженню теплопровідності.

7. При легуванні PbTe La і I утворюються дуже дрібні донорні стани, тому кожен атом легуючої домішки додає 1 електрон у зону провідності, в загальному значення ZT для даних матеріалів становить 1,2.

8. При легуванні PbTe европієм утворюються наночастинки, що вочевидь покращує теплопровідність яка коливається в межах (1,4-2,4)Вт/м·К.

*Робота виконана у згідно наукових проектів відділу публічної дипломатії НАТО програми «Наука заради миру» (NUKR, SEPP 984536) та МОН України (Державний реєстраційний номер 0113U000185).*

*Автор висловлює вдячність проф. Фреїку Д.М. за постановку задачі і за цінні зауваження при виборі матеріалів для огляду та їх представленні.*

**Криницький О.С.** – аспірант.

- [1] D.M. Freik, M.O. Galuschak, O.S Krunutcky, Physics and chemistry of solid state 14(1), p. 7-20, (2013).
- [2] V.M. Shperun, D.M. Freik, R.I. Zaphulyak, Thermoelectricity lead telluride and its analogues. – Ivano-Frankivsk, Plau. (2008).
- [3] Yu.I. Ravich, B.A. Efimova, I.A. Smirnov, Semiconducting lead chalcogenides, edited by L. S. Stil'bans – Plenum Press, New York, (1970).
- [4] L.R. David, Handbook of Chemistry and Physics (87 ed.), Boca Raton, FL: CRC Press, pp. 4–65, (1998).
- [5] L.D. William, Journal of Applied Physics, 22 (12), 1444–7, (1951).
- [6] Y.-L. Pei, Y. Liu Journal of Alloys and Compounds 514 pp 40– 44, (2012).
- [7] A.J. Crocker, J. Phys. Chem. Solids 28 (10), 1903, (1967).
- [8] K. Hoang, et al. Phys. Rev. B 81 (11) (2010).
- [9] J. He, et al. Nano Lett. 12 (1), p.343, (2012).
- [10] J. He, et al. J. Am. Chem. Soc. 135 (12) p.4624, (2013).
- [11] J. He, J. Androulakis, M. G. Kanatzidis, V. P. Dravid, Nano Lett., 12, p.343–347, (2012).
- [12] Y. Pei, A. L. Londe, S. Iwanaga, G. J. Snyder, Energy Environ. Sci., 4, p.2085, (2011).
- [13] B.A. Akimov et al. Phys. Status Solidi A 137 9 (1993)
- [14] S.A. Nemov, Yu. I. Ravich. Phys. Usp. 41 p.735 (1998).
- [15] B.A. Volkov, L.I. Ryabova, D.R.Khokhlov Phys. Usp. 45 819 (2002)
- [16] N.F. Mott, H. Jones, The Theory of the Properties of Metals and Alloys, Oxford: The Clarendon Press, (1936).
- [17] J P Heremans et al. Science 321 554 (2008).
- [18] S. D. Mahanti, D. Bilc, J. Phys.: Condens. Matter, 16, S5277 (2004).
- [19] H. Kong Thermoelectric Property Studies on Lead Chalcogenides, Double-filled Cobalt Tri-Antimonide and Rare Earth-Ruthenium-Germanium, The University of Michigan (2008).
- [20] L. E. Brus, J. Phys. Chem. 90, 2555 (1986)
- [21] J. Sootsman, R. J. Pcionek, H. Kong, C. Uher, M. G. Kanatzidis, Chem. Mater. 18, 4993 (2006)
- [22] G. W. Henger, E. A. Peretti, J. Less-Common Met. 8, 124 (1965)
- [23] D.M. Freik., Ts.A. Kryskov, T.S. Luba, O.S Krunutcky, O.M.Raczkowski, Thermoelectricity №2 p.44-52, (2013).
- [24] A. Popescu, A. Datta, G. S. Nolas, L. M. Woodsa, Journal of applied physics 109, 103709 (2011).
- [25] A. D. LaLonde, Y. Pei, G. J. Snyder, Energy Environ. Sci., , 4, 2090–2096, (2011).
- [26] B. Volkov, L. Ryabova, D. Khokhlov, Phys.-Usp., 45, 819– 846, (2002)
- [27] E. S. Toberer, A. F. May, G. J. Snyder, Chem. Mater., 22, 624–634, (2010).
- [28] Y. Pei, Aaron D. LaLonde, H. Wang G. J. Snyder, Energy Environ. Sci., 5, 7963, (2012).
- [29] V. Leute, N. Z. Volkmer, Phys. Chem. Neue Folge 144, 145-155 (1985)

O.S Krunutcky

## Thermoelectric Nanocomposite Materials Based on Doped Lead Telluride (Review)

*Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas, 15, Carpathian Str.,  
Ivano-Frankivsk, 76001, Ukraine e-mail: [oleksandr.krynytsky@gmail.com](mailto:oleksandr.krynytsky@gmail.com)*

A review of the problems of obtaining and research complex thermoelectric properties of composite materials doped Update the various elements of the periodic table of lead telluride semiconductor promising compound for medium temperature region (500-850) K. Found that the doping of lead telluride elements Na and K, in the content of more than 0.5 at.% Observed the formation of nano-sized particles, and the maximum value of the thermoelectric figure of merit (ZT) for PbTe: Na1, 75 at.% 1.6. When doped Lead Telluride III elements of the periodic table form resonant states within the allowed zones, resulting in a significant increase in thermopower, the maximum value of which is 360  $\mu\text{V/K}$  and  $ZT = 1.6$ . When doping Sb and Bi nanoparticles are formed that contribute to strong scattering by acoustic phonons, which contributes to a significant decrease in thermal conductivity. When doped PbTe La and I formed a very small donor states, so each dopant atom adds one electron in the conduction band, in general ZT values for these materials is 1.2. When europium doped PbTe formed nanoparticles clearly improves thermal conductivity that varies (1,4-2,4)  $\text{W/m}\cdot\text{K}$ .

**Keywords:** thermoelectricity, Lead telluride, composites, semiconductors.