

03,10

Исследование нанокристаллических и полученных традиционными методами термоэлектрических материалов на основе $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$, $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$, PbTe и GeTe

© Ю.И. Штерн¹, А.А. Шерченков¹, М.Ю. Штерн¹, М.С. Рогачев^{1,¶}, Н.Ю. Табачкова²

¹ Национальный исследовательский университет «МИЭТ», Москва, Россия

² Университет науки и технологий МИСИС, Москва, Россия

¶ E-mail: m.s.rogachev88@gmail.com

Поступила в редакцию 29 октября 2024 г.

В окончательной редакции 14 октября 2025 г.

Принята к публикации 24 октября 2025 г.

Изготовлены и исследованы эффективные термоэлектрические материалы на основе $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$, $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$, PbTe и GeTe для температур 200–900 К, полученные традиционными методами и с помощью наноструктурирования. Проведен сравнительный анализ основных физических параметров этих материалов, определены температурные зависимости термоэлектрических параметров и термоэлектрической добротности. Установлена взаимосвязь структуры и термоэлектрических параметров в нанокристаллических материалах. При исследовании механизмов теплопереноса показано, что увеличение термоэлектрической добротности в нанокристаллических материалах на 10–21 % определяется снижением фоновой теплопроводности. В результате расчета трехсекционного термоэлемента, в структуре которого использованы нанокристаллические термоэлектрические материалы, получено высокое значение КПД, равное 18 % при температурах 300–900 К.

Ключевые слова: термоэлектрические материалы, наноструктура, термоэлектрические параметры, механизмы теплопереноса.

DOI: 10.61011/FTT.2025.10.61962.286-25

1. Введение

Термоэлектричество в последние годы является одним из наиболее активно развивающихся направлений в науке и технике. Достоинства, а также большие нереализованные уникальные возможности использования термоэлектричества для регулирования температуры (эффект Пельтье) и генерации электрической энергии (эффект Зеебека) привлекают к нему повышенный интерес. Необходимо отметить безальтернативные направления применения термоэлектричества: прецизионное регулирование температуры, энергоснабжение космических аппаратов при исследовании дальнего космоса, а также труднодоступных территорий.

Эффективность термоэлектрического преобразования энергии в значительной степени определяется термоэлектрической добротностью ($Z = s^2\sigma/\kappa$, где s — термоЭДС, σ — электропроводность, κ — теплопроводность) полупроводниковых материалов, используемых для изготовления термоэлементов — основы конструкции любого термоэлектрического устройства. Поэтому одной из основных задач термоэлектрического материаловедения является оптимизация термоэлектрических параметров (s , σ , κ) термоэлектрических материалов (ТЭМ). Очевидны следующие пути увеличения Z : повы-

шение фактора мощности ($s^2\sigma$) и снижение теплопроводности ТЭМ.

Разработка эффективных ТЭМ проводится по двум направлениям. Одно связано с поиском новых составов ТЭМ [1–5], а другое с использованием нанотехнологий для получения наноструктурированных ТЭМ. Во втором случае используют технологию для создания нанокристаллических материалов [6–12], или получают композиты с наноразмерными включениями посторонних фаз или соединений [7–9].

Разработкой эффективных ТЭМ занимается целый ряд научных групп [9,13–15]. Однако, несмотря на огромный прогресс в термоэлектрическом материаловедении, определяемый разработками новых ТЭМ, основными полупроводниковыми материалами, которые используются для изготовления термоэлектрических преобразователей энергии, в настоящее время являются халькогениды на основе Bi_2Te_3 , PbTe и GeTe . Разработаны составы и способы получения таких ТЭМ, это, как правило, зонная плавка (ЗП, ZM), экструзия (Экс, Ex), горячее прессование (ГП, HP), сверхбыстрое охлаждение расплавов, метод Бриджмена, искровое плазменное спекание (ИПС, SPS).

Анализируя последние достижения в области создания эффективных ТЭМ, можно сделать следующий вывод. В ряде работ увеличение Z достигнуто за счет

Таблица 1. Составы, методы получения и интервалы рабочих температур ТЭМ

Интервал температур	Состав ТЭМ	Тип проводимости	Метод получения
Низкотемпературный 200–400 К	$\text{Bi}_2\text{Te}_{2.8}\text{Se}_{0.2}$ (0.16 wt.% CdCl_2)	<i>n</i>	ЗП, ИПС
	$\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ (2.20 wt.% Te и 0.16 wt.% TeI_4)	<i>p</i>	ЗП, ИПС
Среднетемпературный 400–600 К	$\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ (0.16 wt.% CuBr)	<i>n</i>	Экс, ИПС
	$\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ (0.14 wt.% PbCl_2 и 1.80 wt.% Te)	<i>p</i>	Экс, ИПС
Среднетемпературный 600–900 К	PbTe (0.30 wt.% PbI_2 и 0.30 wt.% Ni)	<i>n</i>	ГП, ИПС
	GeTe (7.20 wt.% Bi)	<i>p</i>	ГП, ИПС

повышения фактора мощности [8,12,13]. В то же самое время имеется значительно больше публикаций, в которых повышение эффективности получено за счет снижения теплопроводности [7–9,16]. Механизмы теплопереноса рассмотрены в работах [8,17–19], а размеры областей когерентного рассеяния (ОКР), необходимые для уменьшения вклада фононов, — в работах [20–23], где обосновано использование наноматериалов.

Однако, несмотря на впечатляющие успехи, достигнутые за счет наноструктурирования ТЭМ, они далеки от практической реализации в термоэлектрических устройствах. На данный момент отсутствует глубокое понимание механизмов теплопроводности, переноса и рассеяния носителей в этих сложных материалах, а также стабильности их свойств. Для этого целесообразно провести изготовление и сравнительные исследования ТЭМ, полученных традиционными методами (классических ТЭМ), и нанокристаллических ТЭМ одинакового состава.

В связи с вышесказанным, целью настоящей работы является получение с помощью традиционных методов и с помощью наноструктурирования эффективных ТЭМ для интервала рабочих температур 200–900 К, проведение исследований и сравнительный анализ основных физических параметров, а также определение влияния механизмов теплопереноса на термоэлектрическую добротность.

2. Экспериментальная часть

Традиционными методами зонной плавки, экструзии и горячего прессования были изготовлены ТЭМ на основе халькогенидов для интервала рабочих температур от 200 до 900 К (табл. 1). С целью увеличения термоэлектрической добротности были разработаны режимы получения нанокристаллических ТЭМ искровым плазменным спеканием, включающие изготовление нанодисперсных порошков и их компактирование для создания объемных образцов ТЭМ [24]. Синтез ТЭМ проводился методом прямого сплавления компонентов в запаянных кварцевых ампулах, размещенных в муфельной качающейся печи, при следующих условиях: для ТЭМ на основе

Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 — 1050 К, 120 min; для ТЭМ на основе PbTe — 1350 К, 120 min; для ТЭМ на основе GeTe — 1250 К, 180 min. После синтеза ампулы с ТЭМ закаливали со скоростью охлаждения порядка 500 К/min. Синтезированные ТЭМ измельчались с помощью дробилки ШД-6 и мельницы ножевого типа ИКА А11 до размера частиц 250 μm . Далее часть порошков использовалась для получения объемных ТЭМ традиционными методами: зонной плавкой, экструзией или горячим прессованием. Другая часть порошков, предназначенных для получения нанокристаллических ТЭМ с помощью ИПС, дополнительно измельчалась в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице „Retsch PM400 MA“. Для изготовления нанокристаллических и полученных традиционными методами ТЭМ использовались одни и те же слитки материалов, синтезированных методом прямого сплавления. Состав материалов и легирующие компоненты представлены в табл. 1.

Термоэлектрические материалы $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.8}\text{Se}_{0.2}$ и $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ были получены зонной плавкой при температуре в расплавленной зоне 950 К, скорости движения зоны 0.4 mm/min, числе проходов зоны — два. После зонной плавки, до разгерметизации ампул, проводился гомогенизирующий отжиг ТЭМ при температуре 650 К в течение 20 h. Экструзия $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ проводилась при давлении 4.0 t на 1 cm^2 , а $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ при давлении 3.5 t на 1 cm^2 , при температурах 680–700 К и 690–710 К соответственно. Полученные слитки подвергались стабилизационному отжигу в среде аргона при 680 К для слитков $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ и 650 К для слитков $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ в течение 48 и 24 h соответственно. Горячее прессование PbTe и GeTe проводилось при давлении 450 МПа и температуре 690 К в течение 5 min с последующим отжигом при 770 К в атмосфере аргона в течение 48 h.

Получение объемных образцов нанокристаллических ТЭМ осуществлялось следующим образом. Через порошок, загруженный в графитовую пресс-форму установки SPS 511S, пропускался постоянный электрический ток (до 1200 А) в импульсном режиме с длительностью импульса до 12 ms и интервалами 2 ms. При этом на порошок оказывали регулируемое давление. Температура процесса регулировалась автоматически за счет значения пропускаемого тока. Образцы нанокристал-

лических ТЭМ диаметром 20 mm и высотой от 3 до 10 mm были получены ИПС порошков, измельченных в планетарной шаровой мельнице при скорости 400 rpm в течение 60 min. Определены оптимальные параметры ИПС: для ТЭМ на основе $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.8}\text{Se}_{0.2}$, $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$, $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$, $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$, PbTe — 723 K, 5 min; GeTe — 773 K, 5 min. Давление в процессе ИПС составляло 50 МПа для ТЭМ на основе $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.8}\text{Se}_{0.2}$; $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$; $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$; $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$; GeTe и 80 МПа для ТЭМ на основе PbTe . ИПС нанодисперсных порошков ТЭМ проводили в среде инертного газа.

Исследование размеров, фазового состава и тонкой структуры нанодисперсных порошков и нанокристаллических ТЭМ проводилось просвечивающей электронной микроскопией (ПЭМ) на JEM-2100 при ускоряющем напряжении 200 kV. Составы порошков были установлены по параметрам кристаллической решетки. Размеры ОКР определялись по уширению пиков на рентгеновской дифрактограмме с точностью ± 2 nm.

Плотность нанокристаллических ТЭМ измерялась методом гидростатического взвешивания с погрешностью не более 0.01 g/cm^3 . Было проведено по три измерения плотности (ρ) для каждого образца и рассчитывалось среднее значение.

Для определения концентрации и подвижности носителей заряда использовались результаты измерения постоянной Холла на установке HMS-5000 (Eсорia) при 300 K в магнитном поле 0.55 T, при токе 10 mA. Для исследований подготавливались образцы с размерами $7 \times 7 \times 4 \text{ mm}^3$. Концентрация основных носителей заряда (n) и их подвижность (μ) определялись следующим образом:

$$n = 1/e R_H; \quad \mu = \sigma R_H, \quad (1)$$

где R_H — постоянная Холла, e — заряд электрона.

Микротвердость измерялась с использованием метода Виккерса с помощью микротвердомера ПМТ-3М по восстановленному отпечатку от индентора.

Для контроля возможных фазовых превращений при термообработке, сопровождающихся тепловыми эффектами, были проведены исследования с помощью методов дифференциальной сканирующей калориметрии (калориметр Shimadzu DSC-50).

Исследования температурных зависимостей термоэлектрических параметров классических и нанокристаллических ТЭМ в интервале от 200 до 900 K проводились с помощью методики, представленной в [25]. Исследования проводились в стационарном режиме в едином измерительном цикле, теплопроводность определялась абсолютным методом. Термоэлектрические параметры ТЭМ на основе Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 измерялись: перпендикулярно направлению давления ИПС; параллельно направлению давления при экструзии; параллельно направлению кристаллизации при зонной плавке. Направления измерений термоэлектрических параметров совпадали с направлением тока в ветвях термоэлемента.

Теплопроводность рассчитывалась по формуле:

$$\kappa = LQ/(\Delta T), \quad (2)$$

где Q — тепловой поток через образец; ΔT — разность температур на образце; L — высота образца; S — площадь поперечного сечения образца. Тепловой поток рассчитывался исходя из мощности градиентного нагревателя за вычетом тепловых потерь по подводящим потенциальным проводам. Для того, чтобы снизить погрешность измерений теплопроводности, выполнялась калибровка установки с использованием эталонных образцов: кварцевого стекла КВ (ГОСТ 15130-86) и сплава ВТ6 (ГОСТ 19807-91).

Электропроводность рассчитывалась по формуле:

$$\sigma = \frac{2LI}{S(U_1 + U_2)}, \quad (3)$$

где I — сила постоянного тока, проходящего через образец; U_1 и U_2 — падение напряжения на образце при противоположных направлениях тока.

Коэффициент термоЭДС исследуемого материала определяется следующим образом. Измерялось термоЭДС на образце с помощью одноименных ветвей термопар E_{x-x} и E_{a-a}

$$s_1 = E_{x-x}/\Delta T, \quad (4)$$

$$s_2 = E_{a-a}/\Delta T. \quad (5)$$

Из полученных данных (s_1 и s_2) исключались значения термоЭДС алюмели и хромели, и рассчитывалось среднее значение коэффициента термоЭДС термоэлектрического материала.

Погрешность методики составляет 2% для коэффициентов термоЭДС и электропроводности, 5% для коэффициента теплопроводности.

3. Результаты и их обсуждение

Установлено, что при получении нанодисперсных порошков в планетарной шаровой мельнице интенсивное измельчение ТЭМ происходит в первые 20–40 min, а минимальные размеры порошков достигаются через 50–60 min. Для всех ТЭМ, кроме PbTe , были достигнуты минимальные размеры кристаллитов порошков на уровне 24–29 nm. Для PbTe эти размеры значительно больше и составили 84 nm. Средние размеры ОКР порошков ТЭМ, полученных в течение 60 min помола, представлены в табл. 2. Здесь и далее составы ТЭМ указаны без легирования.

Как пример, на рис. 1 представлены ПЭМ-изображения агломератов и отдельных частиц порошков после помола в течение 60 min. Установлено, что все порошки были однофазными, составы порошков соответствовали составам синтезированных ТЭМ. В порошках были обнаружены микродеформации кристаллической структуры,

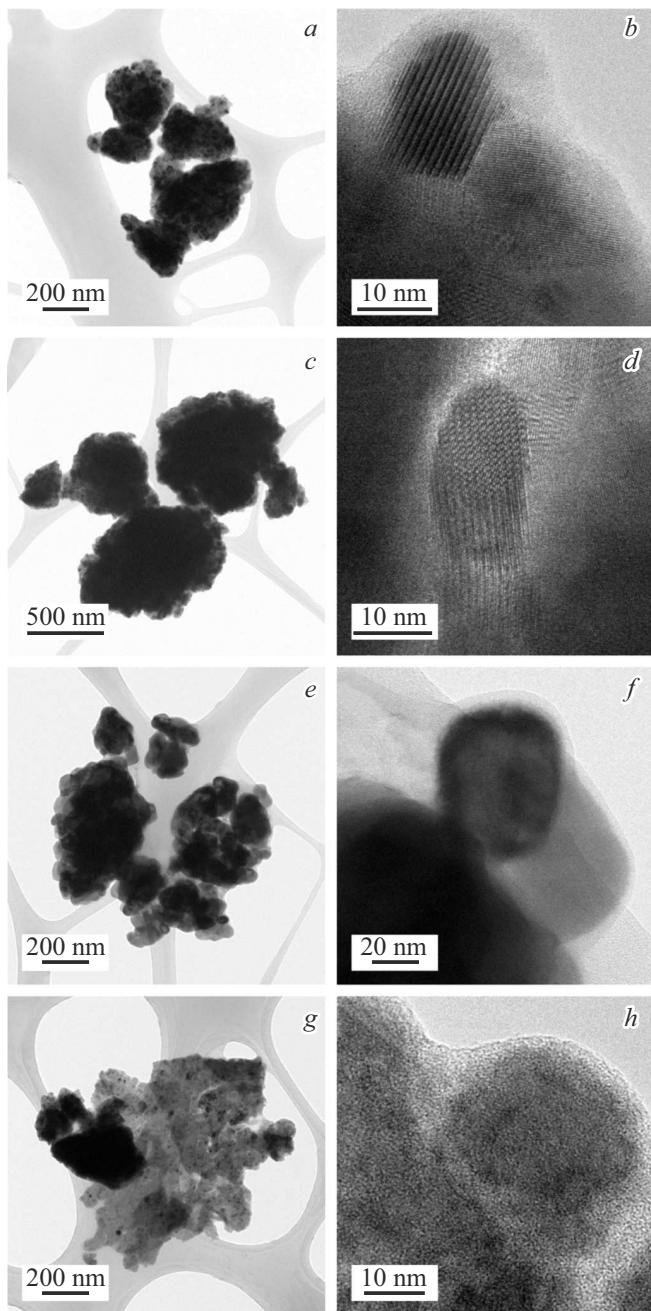


Рис. 1. ПЭМ-изображения агломератов (a) $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.8}\text{Se}_{0.2}$, (c) $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$, (e) PbTe , (g) GeTe и отдельных частиц порошка (b) $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.8}\text{Se}_{0.2}$, (d) $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$, (f) PbTe , (h) GeTe .

которые при различном времени помола изменяются незначительно.

Исследования тонкой структуры и фазового состава нанокристаллических ТЭМ проводились с помощью ПЭМ по электронограммам. Как пример, на рис. 2 представлены ПЭМ-изображения структур ТЭМ на основе $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.8}\text{Se}_{0.2}$ и $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$.

Были определены параметры решетки объемных нанокристаллических ТЭМ. Установлено соответствие состава

полученных ТЭМ составам порошков и синтезированных ТЭМ. Распределение элементов в ТЭМ являлось однородным. Распределение рефлексов на кольцевых электронограммах, приведенных на рис. 2, соответ-

Таблица 2. Средние размеры ОКР в порошках и ТЭМ

ТЭМ	Средние размеры ОКР, nm	
	Порошки	Объемные ТЭМ, полученные ИПС
$\text{Bi}_2\text{Te}_{2.8}\text{Se}_{0.2}$	28	97
$\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$	29	76
$\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$	28	74
$\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$	28	78
PbTe	84	116
GeTe	24	72

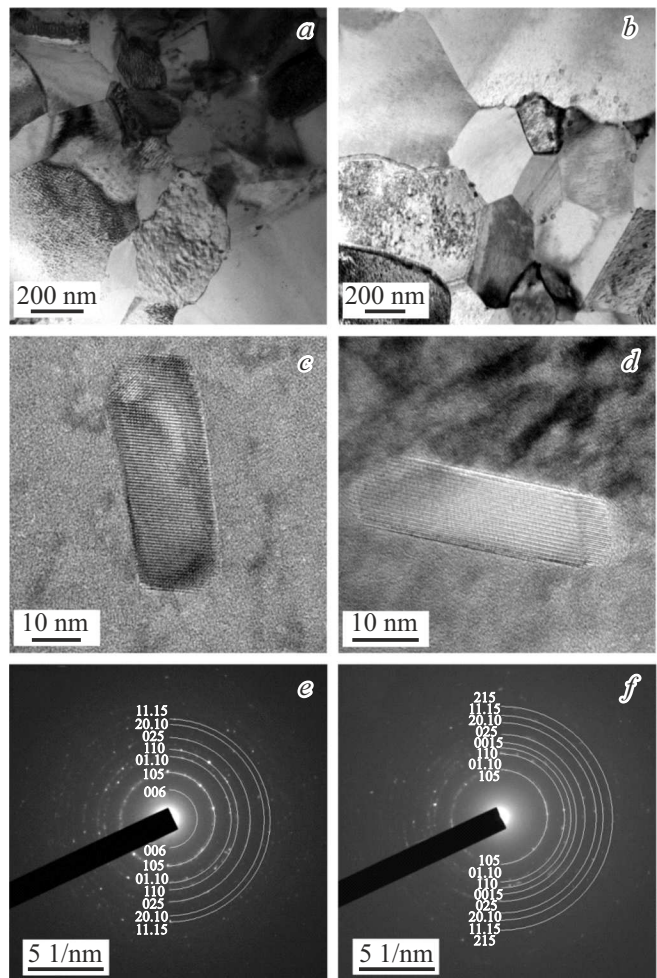


Рис. 2. ПЭМ-изображения структур (a) $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.8}\text{Se}_{0.2}$ и (b) $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$, отдельных кристаллитов в высоком разрешении (c) $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.8}\text{Se}_{0.2}$ и (d) $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$, электронограммы (e) $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.8}\text{Se}_{0.2}$ и (f) $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$.

Таблица 3. Свойства ТЭМ, полученных различными методами

Материал	ИПС				Синтез	Традиционные методы			
	ρ , g/cm ³	n , 10 ¹⁹ cm ⁻³	μ , cm ² /V·s	HV		ρ , g/cm ³	ρ , g/cm ³	n , 10 ¹⁹ cm ⁻³	μ , cm ² /V·s
Bi ₂ Te _{2.8} Se _{0.2}	7.60	3.12	232	34.6	7.75	7.74	2.99	242	33.5
Bi _{0.5} Sb _{1.5} Te ₃	6.65	3.37	203	45.3	6.78	6.78	3.28	217	44.4
Bi ₂ Te _{2.4} Se _{0.6}	7.62	3.47	208	50.2	7.78	7.77	3.37	219	49.9
Bi _{0.4} Sb _{1.6} Te ₃	6.63	3.80	176	60.9	6.77	6.76	3.67	185	60.1
PbTe	8.11	4.10	188	52.4	8.28	8.03	4.07	201	51.7
GeTe	6.08	10.05	76	127.8	6.20	6.01	9.76	80	125.7

ствуют твердым растворам Bi₂Te_{2.8}Se_{0.2} и Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃. Установлены размеры ОКР в ТЭМ. Сопоставление полученных данных показывает, что размеры ОКР после спекания для всех ТЭМ увеличились по сравнению с размерами порошков. Средние размеры ОКР в объемных нанокристаллических ТЭМ, полученных из порошков, измельченных в течение 60 min, представлены в табл. 2.

Проведены исследования основных физических параметров и сопоставлены данные для нанокристаллических и полученных традиционными методами ТЭМ, представленные в табл. 3.

Согласно представленным данным, плотность нанокристаллических ТЭМ составляет 97–98 % от плотности ТЭМ, полученных прямым сплавлением компонентов (теоретической плотности).

Полученные значения концентрации и подвижности у нанокристаллических и классических ТЭМ одинакового состава имеют близкие значения. Однако при этом подвижность носителей у нанокристаллических ТЭМ несколько ниже, что связано с их рассеянием на наноразмерных элементах структуры и отражается на значениях электропроводности. Микротвердость нанокристаллических ТЭМ выше по сравнению с классическими ТЭМ [26,27]. Этот результат согласуется с законом Холла–Петча, утверждающим, что за счет наноструктурирования увеличивается механическая прочность материалов [28].

Исследования термоэлектрических параметров классических и нанокристаллических ТЭМ проводились в интервале их рабочих температур. На рис. 3 представлены результаты исследования температурных зависимостей электропроводности разработанных ТЭМ. Общий характер температурных зависимостей электропроводности свидетельствует о том, что все ТЭМ являются частично вырожденными полупроводниковыми материалами в области рабочих температур. Электропроводность нанокристаллических ТЭМ во всем интервале температур ниже, чем у образцов, которые получены традиционными методами, на величину, не превышающую 4 %. Это объясняется тем, что у нанокристаллических ТЭМ по-

движность носителей заряда несколько меньше, за счет их рассеяния на наноразмерных элементах структуры.

ТермоЭДС для всех исследованных ТЭМ с ростом температуры увеличивается (рис. 4), достигая максимума для разных материалов от 200 до 250 μ V/K в области температур, при которых наблюдаются максимальные значения их термоэлектрической добротности. После этого происходит снижение термоЭДС для всех ТЭМ, что связано с увеличением вклада неосновных носителей заряда в процесс электропереноса. Разница в значениях термоЭДС классических и нанокристаллических материалов не превышает погрешности измерений.

На рис. 5 представлены экспериментальные данные по теплопроводности (κ_{tot}).

Сравнивая экспериментальные значения теплопроводности классических и нанокристаллических ТЭМ, необходимо отметить следующее. Значения κ_{tot} для всех нанокристаллических ТЭМ ниже на 12–22 %. Снижение теплопроводности до 20 % наблюдалось у среднетемпературных нанокристаллических ТЭМ на основе Bi_{2-x}Sb_xTe₃ и Bi₂Te_{3-x}Se_x. Минимальное снижение теплопроводности у низкотемпературного нанокристаллического ТЭМ на основе Bi₂Te_{3-x}Se_x не превышает 12 %, а PbTe — 16 %. Теплопроводность нанокристаллического ТЭМ на основе GeTe на 22 % ниже горячепрессованного аналога.

Как было отмечено ранее, концепция создания нанокристаллических ТЭМ основывается на снижении фонной составляющей теплопроводности [6,29]. Для подтверждения этого факта и определения механизмов теплопереноса проведен расчет и установлен вклад основных составляющих теплопроводности в ТЭМ. В интервалах рабочих температур ТЭМ механизмы теплопереноса, в основном, определяются фонной (κ_1), электронной (κ_{el}) и биполярной (κ_{bp}) составляющими теплопроводности [20,30–32]:

$$\kappa_{tot} = \kappa_1 + \kappa_{el} + \kappa_{bp}. \quad (5)$$

Исследование механизмов теплопереноса осуществлялось для составов ТЭМ, полученных традиционными методами, и нанокристаллических ТЭМ. Составляющие

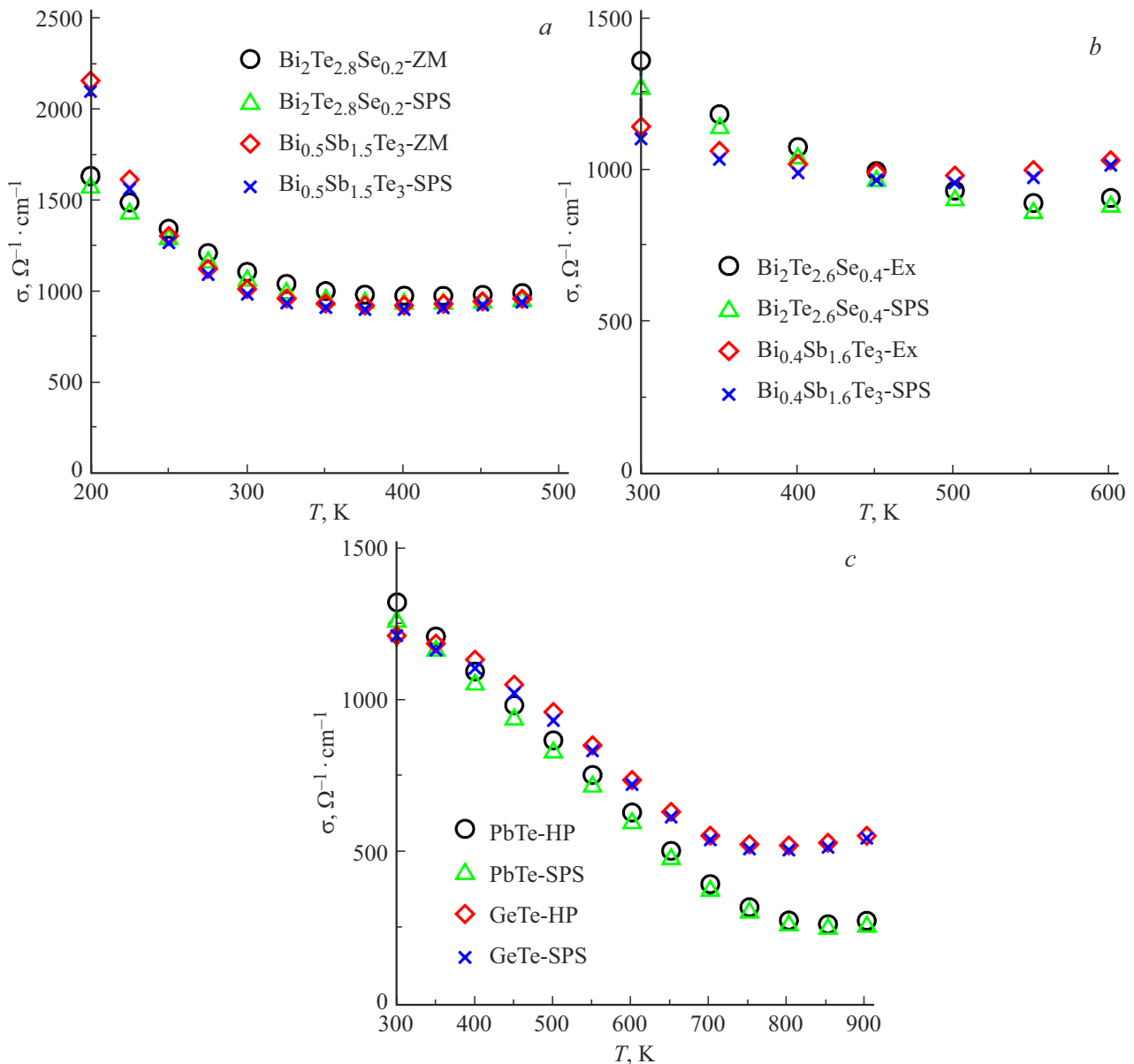


Рис. 3. Температурные зависимости электропроводности (a) $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.8}\text{Se}_{0.2}$ и $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$, (b) $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ и $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$, (c) PbTe и GeTe .

теплопроводности рассчитывались согласно методике, разработанной в [33]. Полученные результаты представлены на рис. 5. Анализируя механизмы теплопереноса, можно утверждать, что наблюдаемое снижение теплопроводности с увеличением температуры до минимальных значений при 330–340 К для $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.8}\text{Se}_{0.2}$ и $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ (рис. 5, a, b) определяется падением κ_1 при незначительном изменении κ_{el} и при отсутствии биполярного теплопереноса. После этого наблюдается рост теплопроводности за счет κ_{el} и κ_{bp} , проявляющейся в области 390–400 К. Электронная составляющая вносит значительный вклад в теплоперенос во всем интервале температур (порядка 30%). Рост κ_{tot} при увеличении температуры за счет κ_{el} и κ_{bp} определяется увеличением

вклада неосновных носителей заряда, что подтверждается результатами температурных зависимостей термо-ЭДС и электропроводности. Результаты исследования температурной зависимости теплопроводности для рассмотренных ТЭМ согласуются с данными работ [34–37]. Данные, полученные авторами работ [38,39] по биполярной теплопроводности, несколько превосходят наши значения. Значения κ_{el} , приведенные в работе [40], коррелируют с полученными нами данными.

Температурные зависимости теплопроводности в интервале 300–600 К и данные расчета ее составляющих для среднетемпературных материалов $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ и $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ представлены на рис. 5, c, d. Теплопроводность этих ТЭМ снижается не существенно с ростом

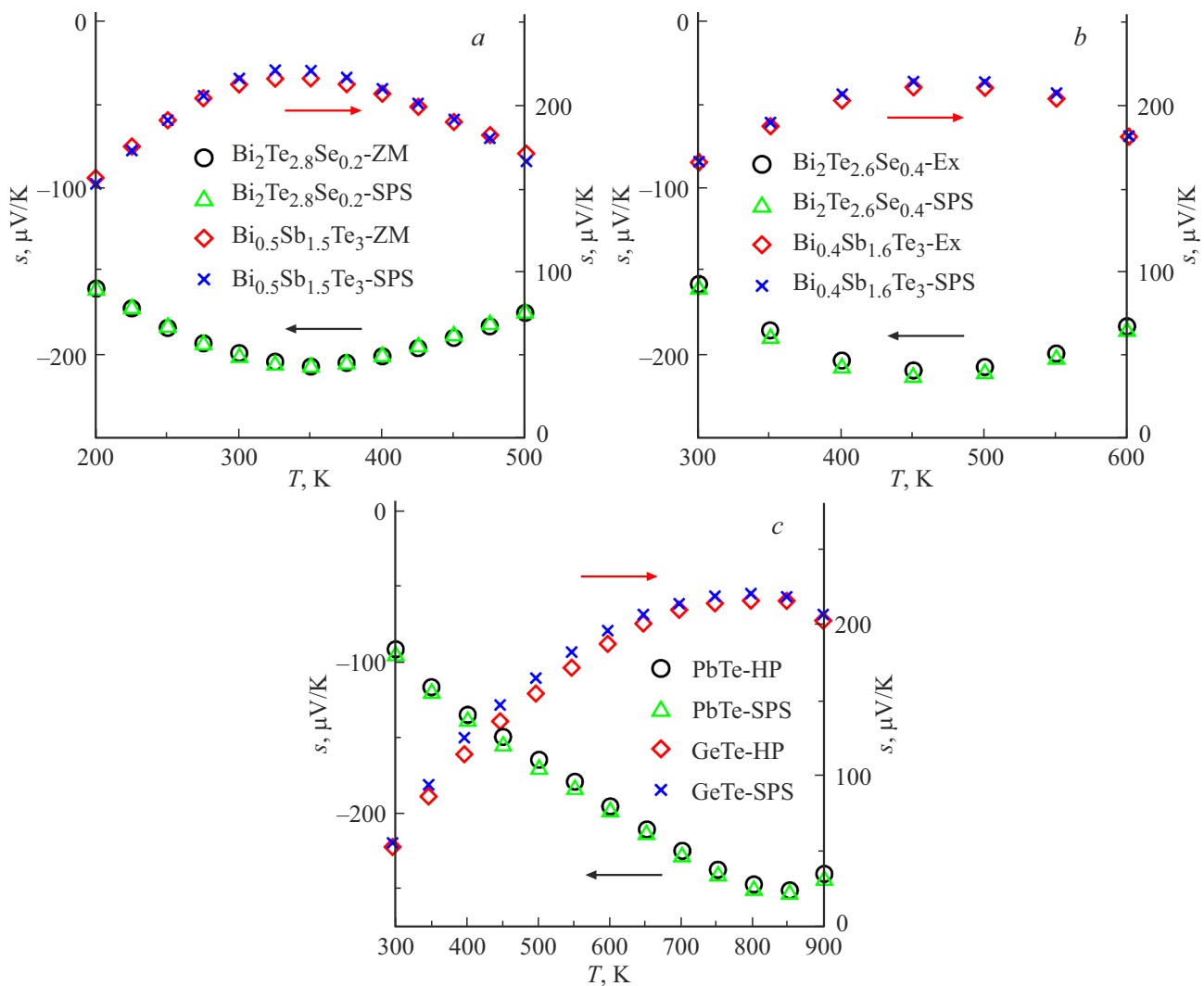


Рис. 4. Температурные зависимости термоЭДС (а) $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.8}\text{Se}_{0.2}$ и $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$, (б) $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ и $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$, (с) PbTe и GeTe .

температуры до 400 К. Это связано с тем, что уменьшение фоновой составляющей компенсируется ростом κ_{el} , которая у этих ТЭМ составляет порядка 30%. При дальнейшем увеличении температуры рост κ_{tot} определяется электронным и после 450 К биполярным теплопереносом. После 480 К наблюдается значительное увеличение κ_{tot} , что связано с ростом электронной и, в большей степени, биполярной составляющих теплопроводности. Начало собственной проводимости приводит к снижению термоэлектрической добротности и определяет максимальные рабочие температуры ТЭМ. Экспериментальные значения общей теплопроводности для ТЭМ, изготовленных экструзией в работах [35,41–43], коррелируют с нашими данными.

Экспериментальные данные по теплопроводности и результаты расчета ее составляющих для ТЭМ на основе PbTe и GeTe представлены на рис. 5, e, f. Снижение теплопроводности с ростом температуры у этих ТЭМ с минимумом в области 820 К определяется также падением фоновой составляющей, которая уменьшается к этой

температуре более чем в три раза. Электронная составляющая, вклад которой в теплоперенос составляет порядка 25% для PbTe и 40% для GeTe , также уменьшается до указанных температур. Затем κ_{tot} стабилизируется и наблюдается тенденция на увеличение, что связано с появлением биполярного теплопереноса, определяемого увеличением вклада неосновных носителей заряда. Этот результат подтверждается изменением температурных зависимостей электропроводности и термоЭДС для этих ТЭМ. Полученные нами экспериментальные результаты коррелируют с данными по теплопроводности для PbTe [37,44–46] и GeTe [16,47–50].

Таким образом, установлено, что для всех исследованных ТЭМ, полученных различными способами, характер изменения температурных зависимостей составляющих теплопроводности схожий. Значения электронной теплопроводности для нанокристаллических и классических ТЭМ практически не отличаются во всем интервале температур, а биполярные составляющие имеют близкие значения. Температурные изменения этих составляющих

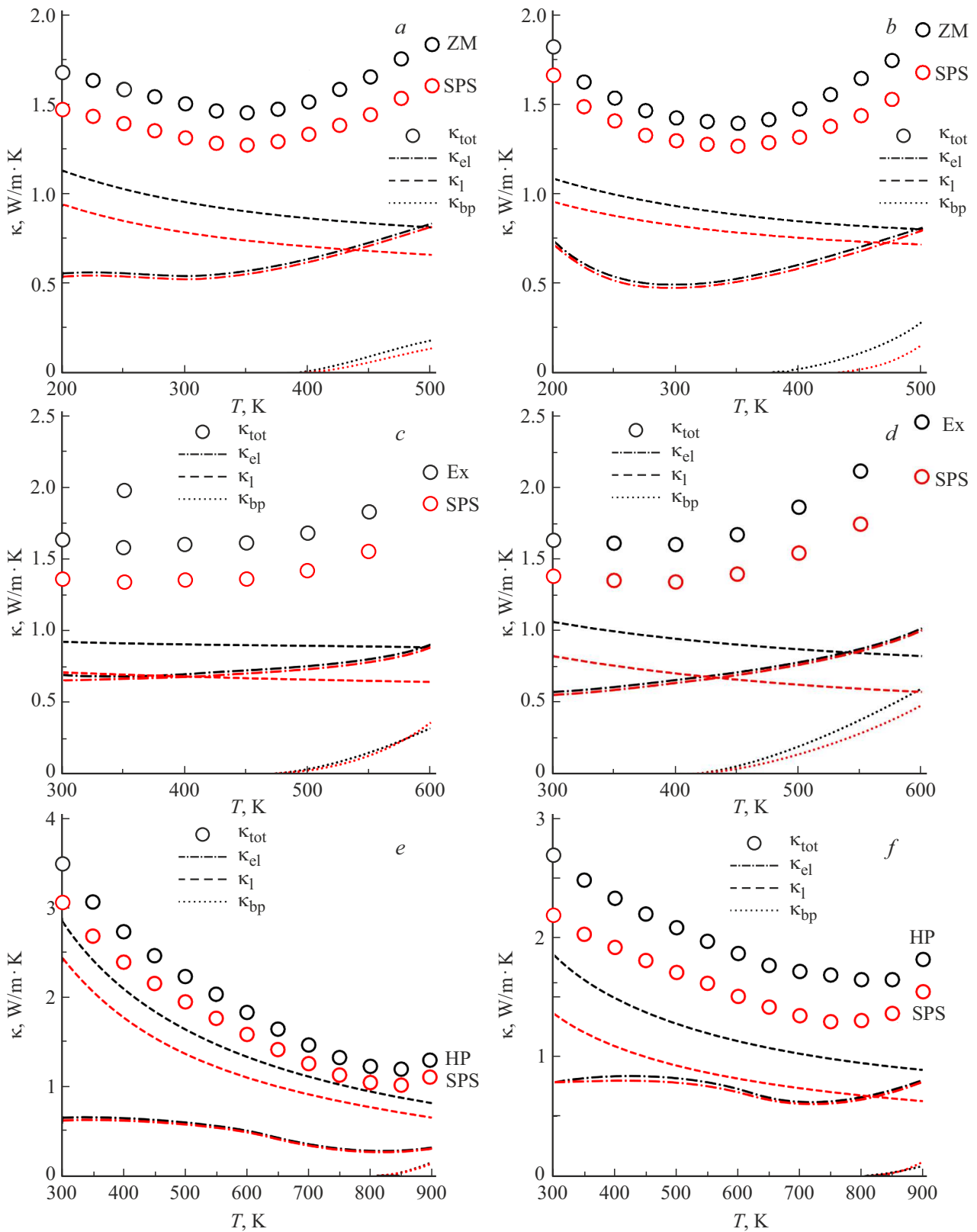


Рис. 5. Экспериментальные данные по теплопроводности и результаты расчета ее составляющих для (a) $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.8}\text{Se}_{0.2}$, (b) $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$, (c) $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$, (d) $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$, (e) PbTe , (f) GeTe .

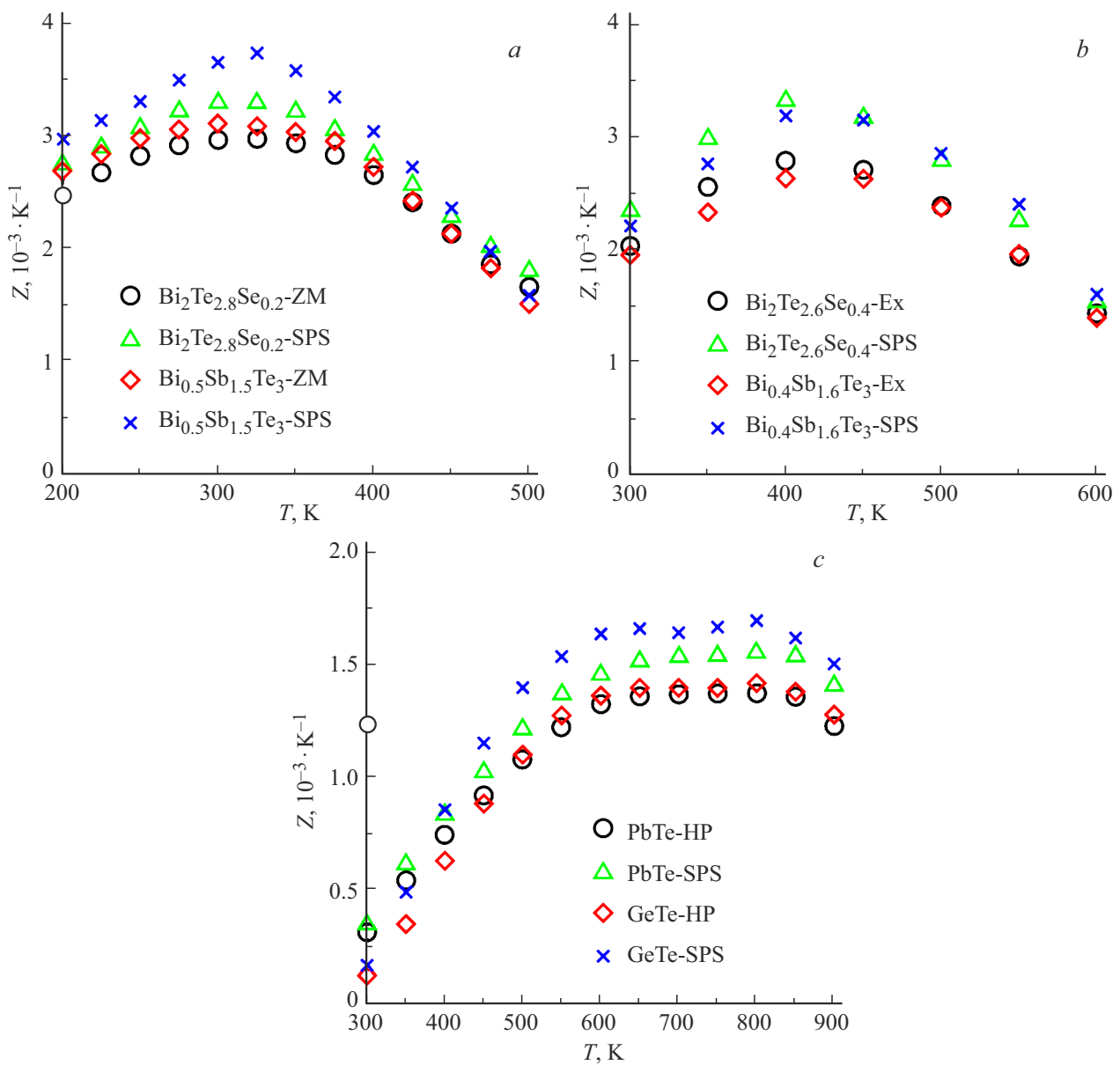


Рис. 6. Температурные зависимости Z : (a) $Bi_2Te_{2.8}Se_{0.2}$ и $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$, (b) $Bi_2Te_{2.4}Se_{0.6}$ и $Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$, (c) $PbTe$ и $GeTe$.

согласуется с температурными зависимостями электропроводности и термоЭДС. Значения фоновой теплопроводности у нанокристаллических ТЭМ ниже по сравнению с классическими и определяют соответствующее снижение общей теплопроводности, что подтверждается экспериментальными данными, представленными выше. Таким образом, результаты исследования механизмов теплопереноса подтверждают факт снижения абсолютного значения теплопроводности у нанокристаллических ТЭМ по сравнению с классическими ТЭМ за счет фоновой составляющей.

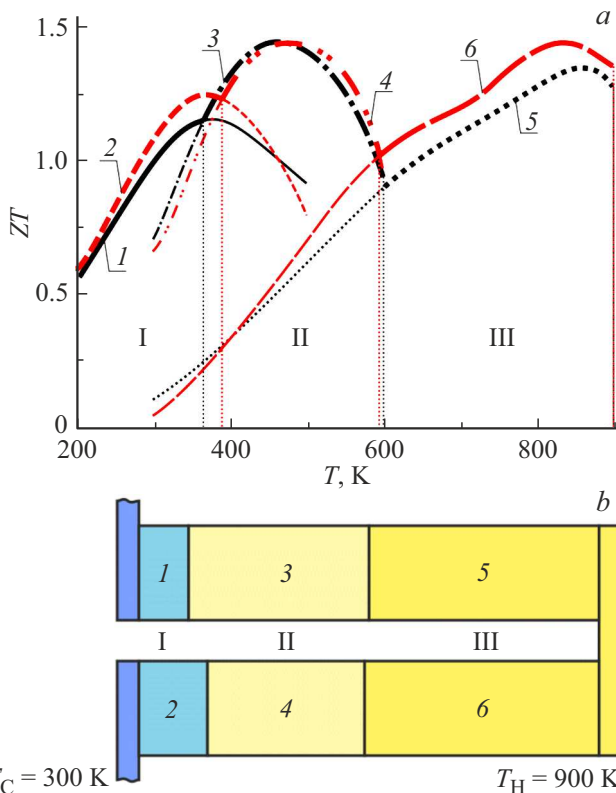
По результатам исследований термоэлектрических параметров проведен расчет термоэлектрической добротности Z . На рис. 6 приведены значения температурных зависимостей этого параметра для классических

и нанокристаллических ТЭМ. В табл. 4 представлены максимальные значения параметра Z для нанокристаллических и классических ТЭМ и соответствующие этому значению температуры.

Добротность нанокристаллических низкотемпературных ТЭМ на основе $Bi_2Te_{2.8}Se_{0.2}$ увеличивается не более чем на 11 %, а на основе $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ на 20 % по сравнению с классическими ТЭМ. Такая разница для ТЭМ n - и p -типов проводимости определяется размерами ОКР в указанных нанокристаллических ТЭМ и, соответственно, эффективностью рассеяния фононов, что влияет на значения теплопроводности. У нанокристаллических $Bi_2Te_{2.8}Se_{0.2}$ средние размеры ОКР порядка 97 nm, а у $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ — 76 nm. Для нанокристаллических ТЭМ на основе $Bi_2Te_{2.4}Se_{0.6}$ и $Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$ увеличение Z

Таблица 4. Максимальные значения Z нанокристаллических и классических ТЭМ

ТЭМ	Нанокристаллические ТЭМ		Классические ТЭМ	
	Z_{\max}, K^{-1}	T, K	Z_{\max}, K^{-1}	T, K
$\text{Bi}_2\text{Te}_{2.8}\text{Se}_{0.2}$	$3.31 \cdot 10^{-3}$	330	$2.97 \cdot 10^{-3}$	320
$\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$	$3.72 \cdot 10^{-3}$	330	$3.10 \cdot 10^{-3}$	330
$\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$	$3.30 \cdot 10^{-3}$	430	$2.79 \cdot 10^{-3}$	420
$\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$	$3.21 \cdot 10^{-3}$	440	$2.66 \cdot 10^{-3}$	420
PbTe	$1.59 \cdot 10^{-3}$	830	$1.37 \cdot 10^{-3}$	810
GeTe	$1.69 \cdot 10^{-3}$	820	$1.41 \cdot 10^{-3}$	820

**Рис. 7.** (а) Температурные зависимости ZT ТЭМ 1) $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.8}\text{Se}_{0.2}$; 2) $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$; 3) $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$; 4) $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$; 5) PbTe ; 6) GeTe ; (б) — Структура трехсекционного (I–III секции) термоэлемента.

составляет 18–21%, по сравнению с классическими ТЭМ. У нанокристаллических ТЭМ на основе PbTe значения Z , выше добротности классического материала, полученного горячим прессованием, не более чем на 14%. Связано это с тем, что PbTe является наиболее проблематичным ТЭМ с точки зрения получения нанокристаллических образцов. Не удалось получить у нанокристаллического PbTe средние размеры ОКР менее 100 nm, что не приводит к существенному

снижению фоновой составляющей теплопроводности. Для нанокристаллического GeTe полученные значения Z на 21% превышают значения Z образцов, полученных горячим прессованием. Некоторое несоответствие между снижением теплопроводности и увеличением Z в нанокристаллических ТЭМ определяется уменьшением значения электропроводности в последних.

Таким образом, исследованные ТЭМ обладают высокими значениями Z для практически используемых классических ТЭМ. Значения Z для нанокристаллических ТЭМ соответствуют максимальным воспроизводимым значениям, полученным другими авторами [11,16,51–57].

В качестве итога исследования представлены температурные зависимости безразмерной термоэлектрической добротности (ZT) для нанокристаллических ТЭМ (рис. 7, а). С использованием полученных результатов по методике, представленной в работе [58], был проведен расчет трехсекционного термоэлемента (рис. 7, б). Получено значение КПД, равное 18%. Результаты моделирования не учитывают тепловые и электрические потери на контактах.

4. Заключение

Традиционными методами и с помощью наноструктурирования изготовлены и исследованы эффективные ТЭМ на основе $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$, $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$, PbTe и GeTe , предназначенные для изготовления термоэлементов с рабочими температурами из интервала 200–900 К. В результате исследования основных физических свойств установлена их близость для нанокристаллических и полученных традиционными методами ТЭМ одинакового состава. Проведены исследования термоэлектрических параметров для каждого ТЭМ и установлена их высокая термоэлектрическая добротность. Определены механизмы теплопереноса в интервале рабочих температур и проведен расчет составляющих теплопроводности ТЭМ. Установлено, что снижение общей теплопроводности определяется фоновой составляющей, которая у нанокристаллических ТЭМ ниже. За счет этого Z нанокристаллических ТЭМ выше на 10–21%. Для нанокристаллических ТЭМ установлена взаимосвязь структуры и термоэлектрических параметров. Полученные результаты подтверждают целесообразность изготовления нанокристаллических ТЭМ с целью снижения фоновой теплопроводности и увеличения Z .

В результате моделирования трехсекционного ТЭ с рабочими температурами 300–900 К, в структуре которого использованы нанокристаллические ТЭМ, получено высокое значение КПД, равное 18%.

Финансирование работы

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

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] X.-L. Shi, J. Zou, Z.-G. Chen. *Chem. Rev.* **120**, 15, 7399 (2020).
- [2] P. Ren, Y. Liu, J. He, T. Lv, J. Gao, G. Xu. *Inorg. Chem. Front.* **5**, 10, 2380 (2018).
- [3] А.А. Шерченков, Ю.И. Штерн, Р.Е. Миронов, М.Ю. Штерн, М.С. Рогачев. *Российские нанотехнологии* **10**, 11–12, 22 (2015). [A.A. Sherchenkov, Yu.I. Shtern, R.E. Mironov, M.Yu. Shtern, M.S. Rogachev. *Nanotechnol. Russia* **10**, 11–12, 827 (2015).]
- [4] S. Ghosh, L. Raman, S. Sridar, W. Li. *Crystals* **14**, 5, 432 (2024).
- [5] P. Baskaran, M. Rajasekar. *RSC Adv.* **14**, 30, 21706 (2024).
- [6] А.А. Шерченков, Ю.И. Штерн, М.Ю. Штерн, М.С. Рогачев. *Российские нанотехнологии* **11**, 7–8, 13 (2016). [A.A. Sherchenkov, Yu.I. Shtern, M.Yu. Shtern, M.S. Rogachev. *Nanotechnol. Russia* **11**, 7–8, 387 (2016).]
- [7] C. Zhao, Z. Li, T. Fan, C. Xiao, Y. Xie. *Research* **2020**, 9652749 (2020).
- [8] Z. Wu, S. Zhang, Z. Liu, E. Mu, Z. Hu. *Nano Energy* **91**, 106692 (2022).
- [9] R. Freer, A.V. Powell. *J. Mater. Chem. C* **8**, 2, 441 (2020).
- [10] M. Maksymuk, B. Dzundza, O. Matkivsky, I. Horichok, R. Shneck, Z. Dashevsky. *J. Power Sources* **530**, 231301 (2022).
- [11] T. Parashchuk, A. Shabaldin, O. Cherniushok, P. Konstantinov, I. Horichok, A. Burkov, Z. Dashevsky. *Physica B: Condens. Matter* **596**, 412397 (2020).
- [12] Y. Saberi, S.A. Sajjadi. *J. Alloys Compd.* **904**, 163918 (2022).
- [13] J. Mao, Z. Liu, J. Zhou, H. Zhu, Q. Zhang, G. Chen, Z. Ren. *Adv. Phys.* **67**, 2, 69 (2018).
- [14] A. Bharwadaj, K.S. Jat, S. Patnaik, Yu.N. Parkhomenko, Y. Nishino, V.V. Khovaylo. *Nanotechnol. Russia* **14**, 7–8, 281 (2019).
- [15] B. Cai, H. Hu, H.-L. Zhuang, J.-F. Li. *J. Alloys Compd.* **806**, 471 (2019).
- [16] Z. Dashevsky, I. Horichok, M. Maksymuk, A.R. Muchtar, B. Srinivasan, T. Mori. *J. Am. Ceram. Soc.* **105**, 6, 4500 (2022).
- [17] Y. Shtern, A. Sherchenkov, M. Shtern, M. Rogachev, D. Pepelyaev. *Mater. Today Commun.* **37**, 107083 (2023).
- [18] L.-D. Zhao, V.P. Dravid, M.G. Kanatzidis. *Energy Environ. Sci.* **7**, 1, 251 (2014).
- [19] G. Tan, L.-D. Zhao, M.G. Kanatzidis. *Chem. Rev.* **116**, 19, 12123 (2016).
- [20] D.K. Aswal, R. Basu, A. Singh. *Energy Conv. Manag.* **114**, 50 (2016).
- [21] Л.П. Булат, И.А. Дрбкин, В.В. Каратаев, В.Б. Освенский, Д.А. Пшенай-Северин. *ФТТ* **52**, 9, 1712 (2010). [L.P. Bulat, I.A. Drabkin, V.V. Karataev, V.B. Osvenskii, D.A. Pshenai-Severin. *Phys. Solid State* **52**, 9, 1836 (2010).]
- [22] Л.П. Булат, Д.А. Пшенай-Северин, В.Б. Освенский, Ю.Н. Пархоменко. *ФТП* **51**, 6, 729 (2017). [L.P. Bulat, D.A. Pshenay-Severin, V.B. Osvenskii, Yu.N. Parkhomenko. *Semiconductors* **51**, 6, 695 (2017).]
- [23] A. Sherchenkov, N. Borgardt, M. Shtern, Y. Zaytseva, Y. Shtern, M. Rogachev, V. Sazonov, A. Yakubov, D. Pepelyaev. *Mater. Today Energy* **37**, 101416 (2023).
- [24] М.Ю. Штерн. *Изв. вузов. Электроника* **27**, 6, 695 (2022). [M.Yu. Shtern. *Semiconductors* **56**, 13, 437 (2022).]
- [25] M.Yu. Shtern. In: 2019 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (EIConRus) / Ed. S. Shaposhnikov. IEEE, St. Petersburg, Moscow. (2019).
- [26] M.Yu. Shtern, L.I. Matyna, M.S. Rogachev, A.P. Merlyan. In: 2021 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (EIConRus) / Ed. S. Shaposhnikov. IEEE, St. Petersburg, Moscow. (2021).
- [27] M. Shtern, A. Sherchenkov, Y. Shtern, N. Borgardt, M. Rogachev, A. Yakubov, A. Babich, D. Pepelyaev, I. Voloshchuk, Y. Zaytseva, S. Pereverzeva, A. Gerasimenko, D. Potapov, D. Murashko. *J. Alloys Compd.* **946**, 169364 (2023).
- [28] T. Hayashi, M. Sekine, J. Suzuki, Y. Horio, H. Takizawa. *Mater. Trans.* **48**, 10, 2724 (2007).
- [29] M.Yu. Shtern, M.S. Rogachev, A.A. Sherchenkov, Yu.I. Shtern. *Mater. Today: Proceedings* **20**, 295 (2020).
- [30] G.S. Nolas, J. Sharp, H.J. Goldsmid. *Thermoelectrics: Basic Principles and New Materials Developments*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin. (2001). 293 p.
- [31] L.D. Zhao, H.J. Wu, S.Q. Hao, C.I. Wu, X.Y. Zhou, K. Biswas, J.Q. He, T.P. Hogan, C. Uher, C. Wolverton, V.P. Dravid, M.G. Kanatzidis. *Energy Environ. Sci.* **6**, 11, 3346 (2013).
- [32] D.M. Rowe, C.M. Bhandari. *Modern thermoelectric*. Reston Publishing Company, London. (1983). 157 p.
- [33] М.С. Рогачев, М.Ю. Штерн, Ю.И. Штерн. *Российские нанотехнологии* **16**, 3, 339 (2021). [M.S. Rogachev, M.Yu. Shtern, Yu.I. Shtern. *Nanotechnol. Russia* **16**, 3, 308 (2021).]
- [34] Л.Д. Иванова, Л.И. Петрова, Ю.В. Гранаткина, В.С. Земсков, О.Б. Соколов, С.Я. Скипидаров, Н.И. Дуванков. *Неорганические материалы* **45**, 2, 159 (2009). [L.D. Ivanova, L.I. Petrova, Yu.V. Granatkina, V.S. Zemskov, O.B. Sokolov, S.Ya. Skipidarov, N.I. Duvankov. *Inorg. Mater* **45**, 2, 123 (2009).]
- [35] Л.Д. Иванова, Л.И. Петрова, Ю.В. Гранаткина, В.С. Земсков, О.Б. Соколов, С.Я. Скипидаров, В.А. Курганов, В.В. Подбельский. *Неорганические материалы* **47**, 5, 521 (2011). [L.D. Ivanova, L.I. Petrova, Yu.V. Granatkina, V.S. Zemskov, O.B. Sokolov, S.Ya. Skipidarov, V.A. Kurganov, V.V. Podbel'skii. *Inorg. Mater* **47**, 5, 459 (2011).]
- [36] М.А. Коржуев, Л.Д. Иванова. *Неорганические материалы* **42**, 7, 789 (2006). [M.A. Korzhuev, L.D. Ivanova. *Inorg. Mater* **42**, 7, 712 (2006).]
- [37] K.T. Wojciechowski, T. Parashchuk, B. Wiendlocha, O. Cherniushok, Z. Dashevsky. *J. Mater. Chem. C* **8**, 38, 13270 (2020).
- [38] Y. Zheng, Q. Zhang, X. Su, H. Xie, S. Shu, T. Chen, G. Tan, Y. Yan, X. Tang, C. Uher, G.J. Snyder. *Adv. Energy Mater.* **5**, 1401391 (2015).
- [39] Y. Zheng, G. Tan, Y. Luo, X. Su, Y. Yan, X. Tang. *Mater.* **10**, 6, 617 (2017).
- [40] Y. Zheng, H. Xie, S. Shu, Y. Yan, H. Li, X. Tang. *J. Electron. Mater.* **43**, 6, 2017 (2014).
- [41] L.-P. Hu, T.-J. Zhu, Y.-G. Wang, H.-H. Xie, Z.-J. Xu, X.-B. Zhao. *NPG Asia Mater.* **6**, 2, e88 (2014).

- [42] X. Wang, J. Yu, R. Zhao, B. Zhu, N. Gao, B. Xiang, Y. Yu, K. Zhang, Z. Huang, F. Zu. *J. Phys. Chem. Sol.* **124**, 281 (2019).
- [43] Л.Д. Иванова, Л.И. Петрова, Ю.В. Гранаткина, В.С. Земсков, О.Б. Соколов, С.Я. Скипидаров, Н.И. Дуванков. *Неорганические материалы* **44**, 7, 789 (2008). [L.D. Ivanova, L.I. Petrova, Yu.V. Granatkina, V.S. Zemskov, O.B. Sokolov, S.Ya. Skipidarov, N.I. Duvankov. *Inorg. Mater* **44**, 7, 687 (2008).]
- [44] M.H. Lee, J.H. Park, S.-D. Park, J.-S. Rhyee, M.-W. Oh. *J. Alloys Compd.* **786**, 515 (2019).
- [45] D. Wang, Y. Qin, S. Wang, Y. Qiu, D. Ren, Y. Xiao, L. Zhao. *Annalen der Physik* **532**, 11, 1900421 (2020).
- [46] S.N. Girard, J. He, X. Zhou, D. Shoemaker, C.M. Jaworski, C. Uher, V.P. Dravid, J.P. Heremans, M.G. Kanatzidis. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 41, 16588 (2011).
- [47] Y. Gelbstein, J. Davidow, S.N. Girard, D.Y. Chung, M. Kanatzidis. *Adv. Energy Mater.* **3**, 6, 815 (2013).
- [48] Y. Qiu, Y. Jin, D. Wang, M. Guan, W. He, S. Peng, R. Liu, X. Gao, L.-D. Zhao. *J. Mater. Chem. A* **7**, 46, 26393 (2019).
- [49] Y. Jin, Y. Xiao, D. Wang, Z. Huang, Y. Qiu, L.-D. Zhao. *ACS Appl. Energy Mater.* **2**, 10, 7594 (2019).
- [50] S. Perumal, M. Samanta, T. Ghosh, U.S. Shenoy, A.K. Bohra, S. Bhattacharya, A. Singh, U.V. Waghmare, K. Biswas. *Joule* **3**, 10, 2565 (2019).
- [51] C. Lee, P. Dharmiah, D.H. Kim, D.K. Yoon, T.H. Kim, S.H. Song, S.-J. Hong. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **14**, 8, 10394 (2022).
- [52] L. Xie, H. Qin, J. Zhu, L. Yin, D. Qin, F. Guo, W. Cai, Q. Zhang, J. Sui. *Adv. Electron. Mater.* **6**, 2, 1901178 (2020).
- [53] Z. Wang, G. Wang, R. Wang, X. Zhou, Z. Chen, C. Yin, M. Tang, Q. Hu, J. Tang, R. Ang. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 26, 22401 (2018).
- [54] D.-Z. Wang, W.-D. Liu, X.-L. Shi, H. Gao, H. Wu, L.-C. Yin, Y. Zhang, Y. Wang, X. Wu, Q. Liu, Z.-G. Chen. *J. Mater. Sci. Technol.* **106**, 249 (2022).
- [55] H.-S. Yen, J.-F. Lin, S.-C. Shi, H.-T. Lin, J.-C. Chiu. *Mater. Res. Express* **11**, 2, 026304 (2024).
- [56] H. Mansouri, S.A. Sajjadi, A. Babakhani, Y. Saberi. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **32**, 8, 9858 (2021).
- [57] W. Liu, T. Hong, S. Dong, D. Wang, X. Gao, Y. Xiao, L.-D. Zhao. *Mater. Today Energy* **26**, 100983 (2022).
- [58] M.Yu. Shtern, M.S. Rogachev, Y.I. Shtern, A.A. Sherchenkov, A.O. Kozlov. In: 2019 International Seminar on Electron Devices Design and Production (SED). IEEE, Prague, Czech Republic. (2019).

Редактор Ю.Э. Китаев