

УДК 537.323

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСШИРЕНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ PbTe И GeTe

© 2025 г. Ю. И. Штерн¹, М. С. Рогачев^{1,*},
М. Ю. Штерн¹, А. А. Шерченков¹, Н. Ю. Табачкова²

¹Национальный исследовательский университет “Московский институт электронной техники”,
пл. Шокина, 1, Зеленоград, Москва, 124498 Россия

²Национальный исследовательский технологический университет “МИСИС”,
Ленинский пр., 4, стр. 1, Москва, 119049 Россия

*e-mail: m.s.rogachev88@gmail.com

Поступила в редакцию 26.11.2024 г.

После доработки 16.12.2024 г.

Принята к публикации 17.12.2024 г.

Дилатометрическим методом проведены исследования теплового расширения наноструктурированных термоэлектрических материалов (ТЭМ), полученных искровым плазменным спеканием нанодисперсного порошка из синтезированных PbTe (0.3 мас.% PbI₂ и 0.3 мас.% Ni) *n*-типа и GeTe (7.2 мас.% Bi) *p*-типа. Плотность полученных ТЭМ составила 97–98% от плотности синтезированных материалов. Установлено, что термический коэффициент линейного расширения (ТКЛР) PbTe с ростом температуры увеличивается с $20.14 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при 550 К до $23.07 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при 900 К. ТКЛР GeTe с ростом температуры падает от $13.94 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при 550 К до $11.93 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при 675 К, затем растет до $24.47 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при 900 К. Проведено сравнение ТКЛР наноструктурированных материалов и материалов, полученных традиционными методами. При температурах от 300 до 750 К значения ТКЛР PbTe и GeTe различаются на 15–40%, что может приводить к разрушению термоэлементов.

Ключевые слова: термоэлементы, наноструктурирование, термоэлектрические материалы, термическое расширение

DOI: 10.31857/S0002337X25010124, **EDN:** KFXSOM

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время представляют большой интерес и активно разрабатываются как альтернативные источники энергии термоэлектрические генераторы (ТЭГ) [1, 2]. ТЭГ непосредственно преобразуют тепловую энергию в электрическую и могут использовать самые разнообразные источники тепла, в частности, бесполезно теряемое “бросовое тепло”, доля которого превышает 60% от вырабатываемой в мире энергии. Как правило, температура источников “бросового тепла” находится в диапазоне 500–800 К [3]. Для практического использования таких источников тепла наиболее применимы среднетемпературные термоэлектрические материалы (ТЭМ) с рабочим диапазоном 450–900 К на основе PbTe и GeTe. Однако низкая термоэлектрическая добротность (*ZT*) ТЭМ ограничивает их использование специальными областями применения, когда важны надежность и высокий ресурс работы устройства.

Одним из перспективных направлений повышения эффективности ТЭМ, активно развиваемых в настоящее время, является разработка наноструктурированных ТЭМ, в том числе на основе PbTe и GeTe [1, 4, 5]. Ранее нами было показано [6], что максимальная эффективность наноструктурированного PbTe (0.3 мас.% PbI₂ и 0.3 мас.% Ni) наблюдается в интервале 600–900 К, $(ZT)_{max} = 1.34$ при 860 К. Наноструктурированный GeTe (7.2 мас.% Bi) также имеет высокие значения *ZT* в интервале температур 600–900 К, $(ZT)_{max} = 1.43$ при 830 К. Полученные значения *ZT* на 13–17% выше величины этого параметра для ТЭМ, сформированных традиционным методом горячего прессования.

ТЭГ длительное время работают в критических условиях эксплуатации при многократном термоциклировании и наличии больших температурных градиентов (ΔT) [1, 6]. Высокие значения ΔT приводят к возникновению существенных термических напряжений, которые могут привести к разрушению ТЭГ [1, 6]. Термические

напряжения возникают из-за теплового расширения ветвей термоэлементов (ТЭ) и разницы термических коэффициентов линейного расширения (ТКЛР) ТЭМ, из которых изготавливаются ветви *n*- и *p*-типов ТЭ, а также ТКЛР коммутационных шин [7]. С повышением температуры происходит разное увеличение длины ветвей *n*- и *p*-типов ТЭ и разрушение спая ТЭ, образованного коммутационной шиной [2]. В таких условиях для практического применения важны не только высокие и стабильные термоэлектрические характеристики материалов, но и их механическая прочность. Однако в настоящее время отсутствуют полностью и однозначно охарактеризованные температурные зависимости ТКЛР для среднетемпературных как классических, так и наноструктурированных ТЭМ, необходимые для конструирования ТЭ.

Авторы [2, 8–14] исследовали ТКЛР среднетемпературных материалов PbTe и GeTe, полученных различными способами. В работах [2, 8–10] получены значения ТКЛР для PbTe при комнатной температуре в диапазоне от 18.1×10^{-6} до $21.7 \times 10^{-6} \text{ К}^{-1}$. При этом введение в состав дополнительных элементов может приводить к сильному изменению этого параметра и его температурной зависимости. Например, в работе [9] показано, что увеличение содержания Cd в $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ (x изменялось от 0 до 0.08) привело к существенному увеличению ТКЛР — от 20.05×10^{-6} до $40.05 \times 10^{-6} \text{ К}^{-1}$. При этом с увеличением температуры в диапазоне от 373 до 673 К ТКЛР нелегированного PbTe не изменяется, а легированного $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ существенно уменьшается до $29.19 \times 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ при $x = 0.08$. Полученные результаты для $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, однако, заметно отличаются от данных работы [15], в которой для $\text{Pb}_{0.884}\text{Cd}_{0.116}\text{Te}$ получено значение ТКЛР $20.7(8) \times 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ при комнатной температуре.

Для GeTe вблизи ~ 700 К наблюдается фазовый переход из ромбоэдрической в кубическую структуру [5], что приводит к резкому изменению многих свойств материала, в том числе ТКЛР. Авторы [16, 17] указывают на влияние легирования GeTe на температурную зависимость ТКЛР. Кроме того, методы получения также влияют на тепловое расширение материала. В работе [18] показано, что для состава $\text{Ge}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{TeB}_{0.01}$ фазовый переход смешен ближе к температуре 600 К, в то время как у GeTe фазовый переход наблюдается около 700 К [11], что влияет и на ТКЛР. В работе [12] для чистого GeTe, полученного методом искрового плазменного спекания (ИПС), отмечается резкое изменение ТКЛР вблизи фазового перехода (~ 673 К), что может привести к образованию трещин и даже разрушению

ТЭМ. В то же время введение Pb, Sb и Ga приводит к сглаживанию температурной зависимости ТКЛР, что обусловлено уменьшением структурного рассогласования при фазовом переходе. В работе предлагается использование состава $\text{Ge}_{0.78}\text{Ga}_{0.01}\text{Pb}_{0.1}\text{Sb}_{0.07}\text{Te}$ как более пригодного для практического применения.

Целью данной работы было исследование температурных зависимостей ТКЛР среднетемпературных наноструктурированных ТЭМ на основе PbTe и GeTe.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Наноструктурированные ТЭМ получали методом ИПС нанодисперсных порошков (SPS-511S, Syntex, Япония) из предварительно синтезированных PbTe (0.3 мас.% PbI_2 и 0.3 мас.% Ni) *n*-типа и GeTe (7.2 мас.% Bi) *p*-типа с использованием разработанной технологии [4].

Для определения плотности наноструктурированных ТЭМ использовался метод гидростатического взвешивания, основанный на законе Архимеда. Расчет плотности проводили с погрешностью не более $0.01 \text{ г}/\text{см}^3$, использовали среднее значение, определяемое после 3 измерений.

Измерение микротвердости по Виккерсу [19] проводили с использованием микротвердомера ПМТ-3М (АО “ЛОМО”, Россия) по восстановленному отпечатку от индентора. При измерении микротвердости в исследуемый образец вдавливается индентор (алмазная пирамида с углом при вершине 136°) при заданных нагрузке и времени выдержки и измеряется диагональ отпечатка в материале. Время выдержки под нагрузкой составляло 15 с, измерение диагоналей отпечатков осуществлялось не менее 4 раз и рассчитывалось среднее арифметическое от полученных значений:

$$H_V = 1.8544 \frac{P}{d^2}, \quad (1)$$

где P — нормальная нагрузка, приложенная к алмазному наконечнику (Н); d — диагональ (мкм). Статистическая погрешность измерения микротвердости не превышала 4%.

Анализ структуры и фазового состава ТЭМ проводили методом дифракции рентгеновских лучей с помощью дифрактометра D8 (Bruker, США), оснащенного позиционно-чувствительным детектором LYNXEYE. Использовалось монохроматизированное $\text{Cu}K_{\alpha}$ -излучение ($\lambda = 0.154 \text{ нм}$). Фазовый состав определяли путем сопоставления экспериментальных межплоскостных расстояний со стандартными значениями

для различных веществ, приведенных в базе данных ICDD с помощью программы Bruker Search-Match, входящей в состав программного обеспечения установки. Размеры структурных элементов наноструктурированных ТЭМ оценивали по размерам областей когерентного рассеяния (OKP), которые определяли по уширению дифракционных максимумов. Оценку уширения дифракционных максимумов проводили по дифрактограмме, снятой в симметричной схеме, путем сравнения уширения линий первого и второго порядков (HKL и 2H2K2L) с профилем эталонного материала. В качестве эталона использовали стандартный порошковый образец LaB₆. Расчет проводился с помощью программы Outset. Исследование структуры ТЭМ проводили с помощью сканирующей (СЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопах JSM-6480LV и JEM 2100 соответственно.

ТКЛР наноструктурированных ТЭМ при температурах от комнатной до 900 К исследовали на высокоточном горизонтальном дилатометре L75 PT (Linseis, Германия). Нагрев образца осуществлялся резистивным нагревателем. Точность измерения относительного удлинения составляла 0.002% при общей погрешности измерений, не превышающей 1%. Экспериментальные результаты, полученные при исследовании ТКЛР, представлялись в виде зависимостей относительного удлинения ($\Delta l/l_0$) и среднего значения ТКЛР ($\bar{\alpha}$) от температуры. Графики ($\Delta l/l_0$) = $f(T)$ строятся по экспериментальным данным: $\Delta l = l_T - l_0$, где l_T — длина образца при конечной температуре T , l_0 — длина образца при начальной температуре T_0 . Среднее значение ТКЛР определяется по формуле

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{l_0} \frac{l_T - l_0}{T - T_0}. \quad (2)$$

Вычисленное таким образом среднее значение относится к конечной температуре интервала (T).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены дифрактограммы наноструктурированных образцов PbTe и GeTe. Все исследованные образцы являются однофазными. На дифрактограммах присутствуют только максимумы, принадлежащие фазам PbTe (*Fm-3m*) и GeTe (*R3m*). Параметр решетки PbTe составил 6.462 Å. Для GeTe параметры решетки равны $a = 4.195$ Å, $c = 10.578$ Å. Средний размер ОКР для образцов PbTe и GeTe составил ~110 и 85 нм соответственно. Средний размер зерен в наноструктурированных образцах PbTe и GeTe составил порядка 100–300 нм (рис. 2).

Внутри зерен наблюдаются как хаотически расположенные дислокации, так и дислокации, образующие субзеренные границы. В образцах GeTe наблюдали двойники. Двойниковые пластины достаточно крупные, ~100–150 нм.

Исследования с помощью метода гидростатического взвешивания показали, что плотность наноструктурированных ТЭМ составляет 97–98% от плотности ТЭМ, полученных прямым сплавлением компонентов.

Результаты измерения микротвердости наноструктурированных ТЭМ представлены в табл. 1.

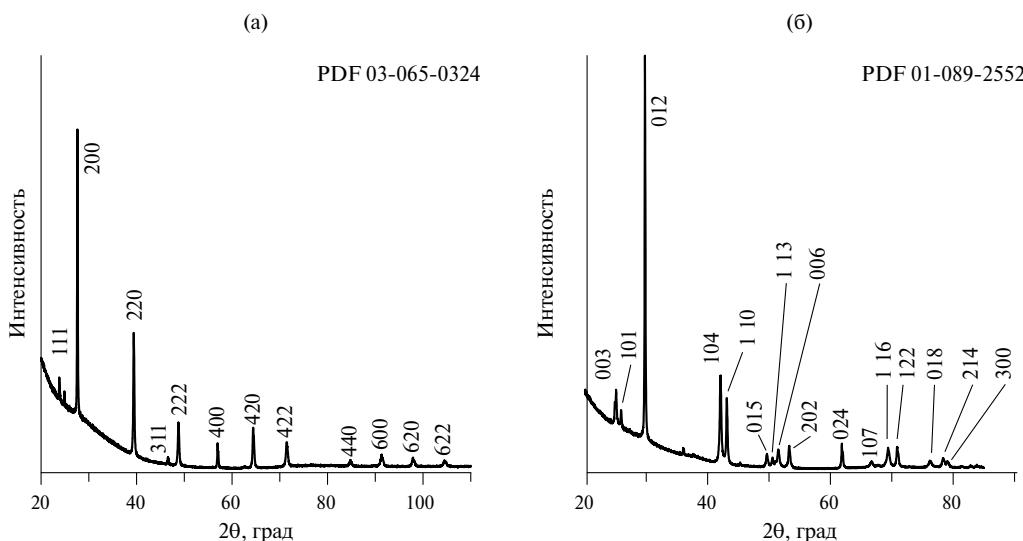


Рис. 1. Дифрактограммы наноструктурированных образцов PbTe (а), GeTe (б).

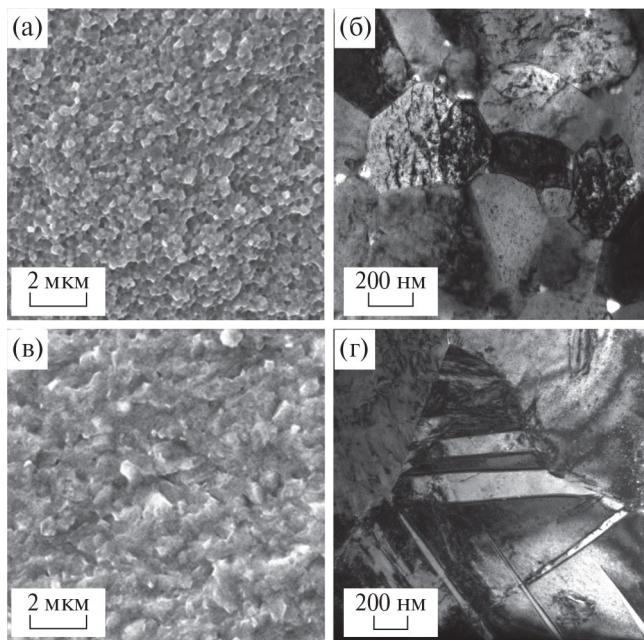


Рис. 2. Микрофотографии образцов PbTe (а, б) и GeTe (в, г) после ИПС, полученные методом СЭМ (а, в) и ПЭМ (б, г).

Установлено, что микротвердость по Виккерсу (H_V) выше у наноструктурированных ТЭМ по сравнению с классическими. Этот результат согласуется с законом Холла–Петча, согласно которому наноструктурирование приводит к увеличению механической прочности материалов [21]. При этом заметно более низкую механическую прочность имеют ТЭМ на основе PbTe, что затрудняет их механическую обработку при получении ветвей ТЭ.

Таблица 1. Микротвердость наноструктурированных ТЭМ и ТЭМ, полученных горячим прессованием

Материал	H_V	
	горячее прессование	ИПС
PbTe	51.7 [20]	52.4
GeTe	125.7 [20]	127.8

Температурные зависимости относительного удлинения и ТКЛР представлены на рис. 3. ТКЛР PbTe увеличивается во всем интервале температур, изменяясь от $18.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при 300 К до $20.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при 550 К и до $24.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при 900 К, что коррелирует с данными [2, 8–10]. ТКЛР GeTe с ростом температуры падает от $13.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при 550 К до $11.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при 675 К. Резкое падение ТКЛР в области 620–670 К с последующим его увеличением выше 670 К связано с изменением структуры этого материала из ромбоэдрической в кубическую типа NaCl. Это явление наблюдали также авторы [11–14]. Выше 670 К ТКЛР резко увеличивается, достигая $24.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при 900 К. Необходимо отметить, что наблюдается существенная разница в значениях ТКЛР GeTe в интервале температур от 600 до 900 К. ТКЛР наноструктурированных материалов близки к ТКЛР материалов, полученных классическими методами [22].

Таким образом, при максимальных рабочих температурах ТКЛР PbTe и GeTe различаются несущественно. Однако при температурах от 300 до 750 К значения ТКЛР PbTe и GeTe различаются до 40%. Это критично при конструировании ТЭ. Для решения этой проблемы целесообразно создание контактных систем в структуре вет-

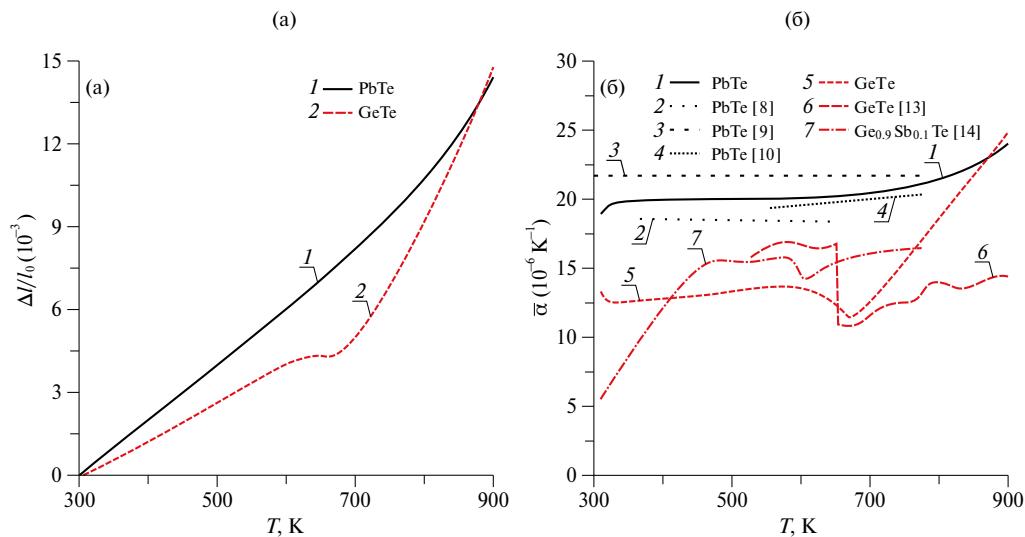


Рис. 3. Температурные зависимости $\Delta l/l_0$ (а) и ТКЛР (б) PbTe (0.3 мас.% PbI_2 и 0.3 мас.% Ni) и GeTe (7.2 мас.% Bi).

вой ТЭ, содержащих демпферные слои, компенсирующие разность ТКЛР ТЭМ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время отсутствуют однозначно охарактеризованные значения ТКЛР для ТЭМ с рабочими температурами от 300 до 900 К. Для решения этой проблемы проведены исследования ТКЛР эффективных наноструктурированных ТЭМ на основе PbTe и GeTe, которые получали методом ИПС нанодисперсных порошков синтезированных PbTe (0.3 мас.% PbI₂ и 0.3 мас.% Ni) *n*-типа и GeTe (7.2 мас.% Bi) *p*-типа.

Установлено, что ТКЛР PbTe с ростом температуры увеличивается с 20.1×10^{-6} К⁻¹ при 550 К до 24.0×10^{-6} К⁻¹ при 900 К. ТКЛР GeTe с ростом температуры падает от 13.6×10^{-6} К⁻¹ при 550 К до 11.5×10^{-6} К⁻¹ при 675 К, затем растет до 24.9×10^{-6} К⁻¹ при 900 К. Это связано с переходом структуры из ромбоэдрической в кубическую типа NaCl. При температурах от 300 до 750 К значения ТКЛР PbTe и GeTe различаются на 15–40%, что может приводить к разрушению ТЭ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект 24-19-00158).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shi X.L., Zou J., Chen Z.G. Advanced thermoelectric design: from materials and structures to devices // Chem. Rev. 2020. V. 120. № 15. P. 7399–7515. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00026>
2. Sauerschnig P., Jood P., Ohta M. Improved high-temperature material stability and mechanical properties while maintaining a high figure of merit in nanostructured p-type PbTe-based thermoelectric elements // Adv. Mater. Technol. 2023. V. 8. № 5. P. 2201295. <https://doi.org/10.1002/admt.202201295>
3. Zhai J., Wang T., Wang H., Su W., Wang X., Chen T., Wang C. Strategies for optimizing the thermoelectricity of PbTe alloys // Chin. Phys. B. 2018. V. 27. № 4. P. 047306. <https://doi.org/10.1088/1674-1056/27/4/047306>
4. Штерн М.Ю. Наноструктурированные термоэлектрические материалы для температур 200–1200 К, полученные искровым плазменным спеканием // Изв. вузов. Электроника. 2022. Т. 27. № 6. С. 695–706.
5. Штерн М.Ю., Шерченков А.А., Штерн Ю.И., Рогачев М.С., Бабич А.В. Термоэлектрические свойства и термическая стабильность наноструктурированных термоэлектрических материалов на основе PbTe, GeTe и SiGe // Российские нанотехнологии. 2021. Т. 16. № 3. С. 399–408. <https://doi.org/10.1134/S1992722321030171>
6. Shtern M., Sherchenkov A., Shtern Y., Borgardt N., Rogachev M., Yakubov A., Babich A., Pepelyaev D., Voloshchuk I., Zaytseva Y., Pereverzeva S., Gerasimenko A., Potapov D., Murashko D. Mechanical properties and thermal stability of nanostructured thermoelectric materials on the basis of PbTe and GeTe // J. Alloys Compd. 2023. V. 946. P. 169364-1–169364-16. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.169364>
7. Zheng Y., Tan X.Y., Wan X., Cheng X., Liu Z., Yan Q. Thermal stability and mechanical response of Bi₂Te₃-based materials for thermoelectric applications // ACS Appl. Energy Mater. 2019. V. 3. № 3. P. 2078–2089. <https://doi.org/10.1021/acsaelm.9b02093>
8. Male J.P., Hanus R., Snyder G.J., Hermann R.P. Thermal evolution of internal strain in doped PbTe // Chem. Mater. 2021. V. 33. № 12. P. 4765–4772. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c01335>
9. Wang X.K., Veremchuk I., Bobnar M., Zhao J.T., Grin Y. Solid solution Pb_{1-x}Eu_xTe: constitution and thermoelectric behavior // Inorg. Chem. Front. 2016. V. 3. № 9. P. 1152–1159. <https://doi.org/10.1039/c6qi00161k>
10. Yoneda S., Kato M., Ohsugi I.J. Anomalous thermal expansion of Pb–Te system semiconductors // J. Appl. Phys. 2010. V. 107. P. 074901-1–074901-6. <https://doi.org/10.1063/1.3361282>
11. Hong M., Zou J., Chen Z.G. Thermoelectric GeTe with diverse degrees of freedom having secured superhigh performance // Adv. Mater. 2019. V. 31. № 14. P. 1807071. <https://doi.org/10.1002/adma.201807071>
12. Zhang C., Yan G., Wang Y., Wu X., Hu L., Liu F., Ao W., Cojocaru-Mirédin O., Wuttig M., Snyder G.J., Yu Y. Grain boundary complexions enable a simultaneous optimization of electron and phonon transport leading to high-performance GeTe thermoelectric devices // Adv. Energy Mater. 2023. V. 13. № 3. P. 2203361. <https://doi.org/10.1002/aenm.202203361>
13. Wiedemeier H., Siemers P.A. The thermal expansion of GeS and GeTe // Z. Anorg. Allg. Chem. 1977. V. 431. № 1. P. 299–304. <https://doi.org/10.1002/zaac.19774310134>
14. Bai G., Yu Y., Wu X., Li J., Xie Y., Hu L., Liu F., Wuttig M., Cojocaru-Mirédin O., Zhang C. Boron strengthened GeTe-based alloys for robust thermoelectric devices with high output power density // Adv. Energy Mater. 2021. V. 11. № 37. P. 2102012. <https://doi.org/10.1002/aenm.202102012>
15. Minikayev R., Safari F., Katrusiak A., Szuszkiewicz W., Szczerbakow A., Bell A., Elizabeta D., Paszkowicz W. Thermostructural and elastic properties of PbTe

- and $\text{Pb}_{0.884}\text{Cd}_{0.116}\text{Te}$: a combined low-temperature and high-pressure X-ray diffraction study of Cd-substitution effects // Crystals. 2021. V. 11. № 9. P. 1063. <https://doi.org/10.3390/cryst11091063>
16. *Xing T., Song Q., Qiu P., Zhang Q., Xia X., Liao J., Liu R., Huang H., Yang J., Bai S., Ren D., Shi X., Chen L.* Superior performance and high service stability for GeTe-based thermoelectric compounds // Natl. Sci. Rev. 2019. V. 6. № 5. P. 944–954. <https://doi.org/10.1093/nsr/nwz052>
 17. *Wang L., Li J., Xie Y., Hu L., Liu F., Ao W., Luo J., Zhang C.* Tailoring the chemical bonding of GeTe-based alloys by MgB_2 alloying to simultaneously enhance their mechanical and thermoelectric performance // Mater. Today Phys. 2021. V. 16. P. 100308. <https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2020.100308>
 18. *Li J., Zhao S., Chen J., Han C., Hu L., Liu F., Ao W., Li A., Xie H., Zhang C.* Al–Si alloy as a diffusion barrier for GeTe-based thermoelectric legs with high interfacial reliability and mechanical strength // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2020. V. 12. № 16. P. 18562–18569. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c02028>
 19. *Oreisko E.I., Utkin D.A., Erasov B.C., Ljachov A.A.* Методы исследования микротвердости материалов (обзор) // Тр. ВИАМ. 2020. Т. 85. № 1. С. 101–117. <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2020-0-1-101-117>
 20. *Shtern M.Yu., Matyna L.I., Rogachev M.S., Merlyan A.P.* Investigation of the composition and mechanical strength of effective thermoelectric materials // IEEE Conf. of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (Jan. 26–29). Moscow and St. Petersburg. 2021. P. 2481–2484. <https://doi.org/10.1109/EIConRus51938.2021.9396337>
 21. *Hayashi T., Sekine M., Suzuki J., Horio Y., Takizawa H.* Thermoelectric and mechanical properties of angular extruded $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ compounds // Mater. Trans. 2007. V. 48. № 10. P. 2724–2728. <https://doi.org/10.2320/matertrans.MRA2007114>
 22. *Shtern Y.I., Rogachev M.S., Bublik V.T., Tarasova I.V., Pozdniakov A.V.* The results of thermal expansion investigation for effective thermoelectric materials // Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (Jan. 28–31). Moscow. 2019. P. 1932–1936. <https://doi.org/10.1109/EIConRus.2019.8656804>