

УДК 537.311.33  
PACS number(s): 72.20.Pa

## ТЕМПЕРАТУРНІ ЗАЛЕЖНОСТІ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ PbTe-SnTe

О. Водоріз, Н. Калашнік, О. Рогачова

*Національний технічний університет  
“Харківський політехнічний інститут”  
кафедра теоретичної та експериментальної фізики  
вул. Фрунзе, 21, 61002 Харків, Україна*

Досліджено температурні залежності (300–650 К) електропровідності  $\sigma$  та теплопровідності  $\lambda$  нелегованих стехіометричних твердих розчинів PbTe–SnTe (0–60 мол.% SnTe). З'ясовано, що у разі підвищення температури  $\sigma$  знижується, а температурні залежності  $\lambda$  мають вигляд кривих з мінімумом. Визначено внески у загальну теплопровідність  $\lambda$  електронної, ґраткової, фотонної та біполярної складових. Встановлено, що введення в PbTe 10–15 мол.% SnTe призводить до зниження  $\lambda$  майже удвічі при усіх температурах. Оцінено термоелектричну добротність.

*Ключові слова:* PbTe-SnTe тверді розчини, теплопровідність, електропровідність, температура.

Напівпровідникові тверді розчини на основі сполук IV–VI – перспективні середньотемпературні матеріали для використання у термогенераторах [1, 2]. Найважливішим завданням у розробці ефективних термоелектричних матеріалів є підвищення термоелектричної добротності  $ZT = S^2 \sigma T / \lambda$  ( $S$  – коефіцієнт Зеєбека,  $\sigma$  – електропровідність,  $\lambda$  – теплопровідність і  $T$  – температура). Отже  $\sigma$  і  $\lambda$  – важливі параметри, що значною мірою визначають ефективність термоелектричних матеріалів і, відповідно, к.к.д. термоелектричних перетворювачів.

Одним із методів підвищення  $ZT$  є утворення твердих розчинів, що супроводжується зниженням теплопровідності (метод А.Ф. Іоффе), яке пов'язане з додатковим розсіюванням фононів точковими домішковими дефектами. Тому становить інтерес дослідження впливу різних факторів – температури, складу та інших параметрів – на теплопровідність твердих розчинів.

Для ефективного використання термоелектричних матеріалів потрібно мати оптимальні концентрації носіїв заряду, що досягається шляхом легування. Саме тому в науковій літературі є праці з дослідження термоелектричних властивостей легованих твердих розчинів PbTe–SnTe  $n$ - або  $p$ -типу [1, 2], але практично немає робіт з вивчення нелегованих. Для цілеспрямованого керування термоелектричними параметрами шляхом введення домішок, важливо знати властивості нелегованих матеріалів.

Квазібінарна система PbTe–SnTe є неперервним рядом твердих розчинів. Які за будь-якого вмісту олова мають кубічну ґранецентровану ґратку типу NaCl [3].

Незважаючи на значну кількість робіт з дослідження твердих розчинів PbTe–SnTe, у тому числі з вимірювання теплопровідності [1–5], детальне дослідження температурної та концентраційної залежності з виділенням внеску різних складових теплопровідності нелегованих твердих розчинів PbTe–SnTe виконано не було.

Мета цієї статті – дослідження температурних залежностей (300–650 К) теплопровідності та електропровідності нелегованих стехіометричних полікристалів твердих розчинів PbTe–SnTe в інтервалі складів 0–60 мол.% SnTe.

Тверді розчини були виготовлені ампульним методом з елементів високого ступеня чистоти і піддані гомогенізуючому відпалюванню при 820 К. Вимірювання  $\sigma$  проводили чотирьохзондовим методом, вимірювання  $\lambda$  – методом динамічного калориметра в режимі монотонного нагрівання в інтервалі температур 300–650 К на циліндричних зразках діаметром 1,5 і висотою 0,5 см. Зразки готували методом гарячого пресування, відпалювали при 800 К і охолоджували на повітрі. Похибка вимірювання  $\sigma$  і  $\lambda$  не перевищувала  $\sim 5\%$ .

На рис. 1, а наведено температурні залежності загальної теплопровідності  $\lambda$  для зразків різних складів. На всіх кривих позначено чітко виражений мінімум, положення якого за збільшення концентрації SnTe зміщується в область вищих температур. Отже, якщо в PbTe і сплавах, що містять до 30 мол.% SnTe, положення мінімуму відповідає  $\sim 450$  К, то для складу 60 мол.% – 600–650 К.

На рис. 1, б наведені температурні залежності електропровідності, отримані в інтервалі температур 300–650 К. На підставі цих залежностей розраховані значення електронної складової теплопровідності  $\lambda_e$  в тому ж інтервалі температур для сплавів різних складів (рис. 1, в).

Відомо, що перенесення тепла у напівпровідниках відбувається за допомогою фотонів, електронних газів, електромагнітного випромінювання, а також біполярної дифузії носіїв заряду. Тому формулу для розрахунку загальної теплопровідності можна записати як

$$\lambda = \lambda_l + \lambda_e + \lambda_b + \lambda_{ph}, \quad (1)$$

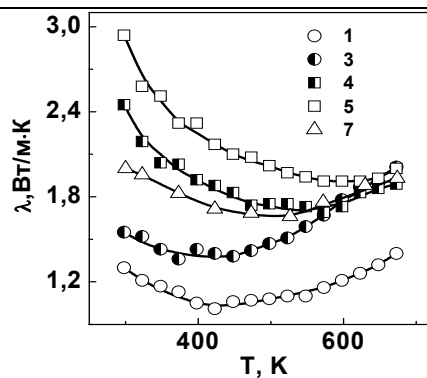
де  $\lambda_l$ ,  $\lambda_e$ ,  $\lambda_b$ ,  $\lambda_{ph}$  – граткова, електронна, біполярна та фотонна складові, відповідно.

Оскільки коефіцієнт поглинання PbTe досить великий ( $\alpha_{II} \sim 200 \text{ см}^{-1}$ ), а для сплавів PbTe–SnTe значення  $\alpha_{II}$  майже на порядок вище, переносом тепла електромагнітним випромінюванням можна знехтувати. Виділення фотонної теплопровідності  $\lambda_{ph}$  проводили відповідно до формули Генцеля [2]

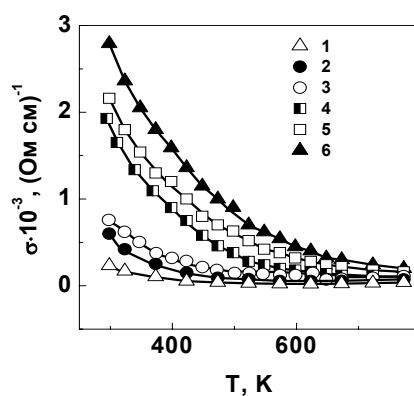
$$\lambda_{ph} = (16/3) \cdot n^2 \cdot (\sigma_0 T^3 / \alpha_{II}), \quad (2)$$

де  $n$  – показник заломлювання;  $\sigma_0$  – стала Стефана–Больцмана;  $\alpha_{II}$  – коефіцієнт поглинання;  $T$  – температура.

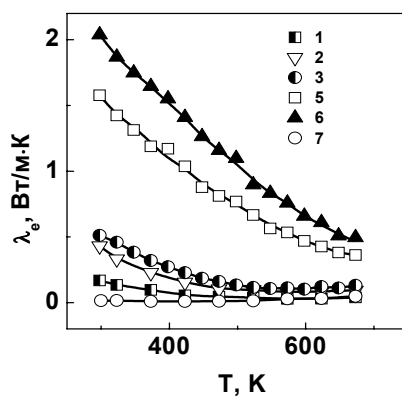
Оцінюючи фотонну теплопровідність, бачимо, що в PbTe внесок  $\lambda_{ph}$  у загальну теплопровідність не перевищує 1–5%. Величина  $\lambda_{ph}$ , що розрахована у цій статті з використанням значень  $n$  та  $\alpha_{II}$  для твердих розчинів PbTe–SnTe, у всьому температурному інтервалі не перевищує  $\sim 0,5\%$ . З огляду на незначний внесок  $\lambda_{ph}$ ,



a



б



в

Рис. 1. Температурні залежності загальної теплопровідності  $\lambda$  (а), електропровідності  $\sigma$  (б) та електронної складової теплопровідності  $\lambda_e$  (в) PbTe та твердих розчинів PbTe-SnTe: 1 – 10 мол.%; 2 – 20 мол.%; 3 – 30 мол.%; 4 – 40 мол.%; 5 – 50 мол.%; 6 – 60 мол.% SnTe; 7 – PbTe

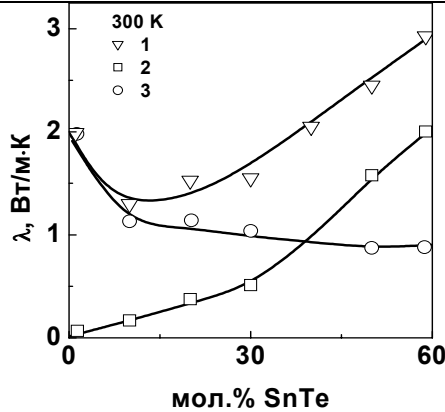


Рис. 2. Залежність загальної  $\lambda$  (1), електронної  $\lambda_e$  (2) та граткової  $\lambda_l$  (3) теплопровідності твердих розчинів PbTe – SnTe від складу за температури 300 К

загальна теплопровідність твердих розчинів PbTe–SnTe складається з граткової  $\lambda_l$ , електронної  $\lambda_e$  та біполярної  $\lambda_b$  складових.

Виділення електронної складової теплопровідності проводилося за законом Відемана–Франца:

$$\lambda_e = L\sigma T, \quad (3)$$

де  $L$  – число Лоренца;  $\sigma$  – електропровідність;  $T$  – температура.

Аналіз результатів засвідчив, що з підвищенням концентрації SnTe у твердому розчині внесок  $\lambda_e$  збільшується, що пояснюють монотонним зростанням  $\sigma$  за збільшення вмісту SnTe. З'ясовано, що для сплавів, які містять 0–30 мол.% SnTe, на залежностях  $\lambda_e(T)$  спостерігаються слабо виражені мінімуми, положення яких зміщується в бік високих температур зі збільшенням концентрації SnTe. Однак оцінка електронної складової теплопровідності довела, що внесок  $\lambda_e$  у загальну теплопровідність настільки незначний, що наявність цього мінімуму на залежностях  $\lambda_e(T)$  не може визначити екстремальний характер температурних залежностей загальної теплопровідності  $\lambda(T)$ .

Зростання  $\lambda$  за високих температур можна пояснити, як і у випадку PbTe, появою біполярної дифузії носіїв заряду, яка зумовлена настанням власної провідності. Величина  $\lambda$  чутлива до появи власних носіїв заряду протилежного знаку, унаслідок чого додаткова теплопровідність, що зумовлена біполярною дифузією електронів і дірок, може бути суттєво більше граткової навіть за незначних змін концентрації носіїв заряду. У сплавах на основі PbTe, які мають відносно вузьку заборонену зону, величина якої зменшується з підвищенням концентрації SnTe, в області власної провідності можна чекати суттєвого внеску біполярної складової в загальну теплопровідність.

На основі температурних залежностей  $\lambda$  і  $\sigma$  було побудовано ізотерми загальної теплопровідності та її складових. На рис. 2 наведено залежність загальної, електронної та граткової теплопровідності від складу твердих розчинів PbTe–SnTe за кімнатної температури, коли внеском біполярної складової можна знехтувати. Можна бачити, що введення SnTe до ~10–15 мол.% призводить до зниження загальної та граткової теплопровідностей удвічі і це спостерігається при всіх досліджуваних температурах.

Оцінка термоелектричної добротності  $ZT$  твердих розчинів PbTe–SnTe з використанням отриманих даних з вимірювання  $\lambda$  і  $\sigma$ , а також літературних даних довела, що введення SnTe до ~10–15 мол.% призводить до збільшення  $Z$  удвічі за

температури, близької до кімнатної. Однак за температур 600–700 К, які відповідають робочому інтервалу, зростання  $Z$  практично не спостерігається, що зумовлено процесами біполярної дифузії, які відбуваються при зростанні температури. Для підвищення  $Z$  необхідне додаткове легування, щоб зменшити внесок неосновних носіїв заряду у загальну теплопровідність.

Отже, з'ясовано, що температурні залежності загальної теплопровідності твердих розчинів PbTe–SnTe (0–60 мол.% SnTe) в інтервалі 300–650 К мають вид кривих з мінімумом, положення якого закономірно зміщується в бік високих температур у разі збільшення вмісту SnTe. Електропровідність усіх твердих розчинів знижується при зростанні температури, що притаманне виродженим напівпровідникам. Показано, що внесок електронної складової теплопровідності зростає зі збільшенням концентрації SnTe у твердому розчині, що зумовлено монотонним збільшенням  $\sigma$ . Встановлено, що введення ~10–15 мол.% SnTe призводить до зниження  $\lambda$  майже удвічі при усіх температурах. Показано, що якщо за кімнатної температури можна чекати підвищення термоелектричної добротності при введенні ~10–15 мол.% SnTe, то для використання цих твердих розчинів за температур 600–700 К необхідно додаткове легування.

1. CRC Handbook of Thermoelectrics, ed. by D.M.Rowe, Boca Raton, Florida. 1995. 701 p.
2. Равич Ю.И., Ефимова Р.А., Смирнов И.А. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS. М.: Наука, 1968. 384 с.
3. Abrikosov N.Kh., Shelimova L.E. Semiconductor Materials Based on A<sup>4</sup>B<sup>6</sup> Compounds. М.: Nauka, 1975. 192 p.
4. Алексеева Г.Т., Ефимова Б.А., Островская Л.М. и др. Теплопроводность твердых растворов на основе теллурида свинца // Физ. и техн. полупроводн. 1970. Т. 4. № 7. С. 1322–1327.
5. Ефимова Б.А., Коломоец Л.А. Термоэлектрические свойства твердых растворов PbTe-SnTe // Физ. тверд. тела. 1965. Т. 7. № 2. С. 424–431.

## TEMPERATURE DEPENDENCES OF THERMOELECTRIC PROPERTIES OF PbTe-SnTe SOLID SOLUTIONS

**O. Vodoriz, N. Kalashnik, O. Rogachova**

*National Technical University "Kharkiv Polytechnical Institute"  
Theoretical And Experimental Physics Department  
Frunze Str., 21, UA-61002 Kharkiv, Ukraine*

The temperature dependences of thermal conductivity and electrical conductivity of PbTe-SnTe non-doped stoichiometric solid solutions with various compositions (0–60 mol. % SnTe) were studied in the temperature range 300–650 K. It was established that the electrical conductivity decreases with increasing temperature and the temperature dependences of the total thermal conductivity represent curves with a minimum. The contributions of electron, lattice, photon and bipolar components to the total thermal conductivity were separated. The isotherms of the electrical conductivity, total thermal conductivity and its components were plotted on the basis of the temperature dependences. It

was showed that the introduction of SnTe up to  $\sim 10-15$  mol.% leads to a  $\sim 2$  time decrease in  $\lambda$  at all temperatures. The thermoelectric efficiency evaluation is conducted.

*Key words:* PbTe-SnTe solid solutions, thermal conductivity, electrical conductivity, temperature.

## ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ PbTe-SnTe

О. Водорез, Н. Калашник, Е. Рогачева

*Национальный технический университет  
“Харьковский политехнический институт”  
кафедра теоретической и экспериментальной физики  
ул. Фрунзе, 21, 61002 Харьков, Украина*

Исследованы температурные зависимости (300–650 К) электропроводности  $\sigma$  и теплопроводности  $\lambda$  нелегированных стехиометрических твердых растворов PbTe–SnTe (0–60 мол.% SnTe). Установлено, что при повышении температуры  $\sigma$  снижается, а температурные зависимости  $\lambda$  имеют вид кривых с минимумом. Определен вклад в общую теплопроводность  $\lambda$  электронной, решеточной, фононной и биполярной составляющих. Установлено, что введение в PbTe 10–15 мол.% SnTe приводит к снижению  $\lambda$  почти в два раза для всех температур. Произведена оценка термоэлектрической мощности.

*Ключевые слова:* PbTe-SnTe твердые растворы, теплопроводность, электропроводность, температура.

Стаття надійшла до редколегії 19.05.2008

Прийнята до друку 20.07.2009