

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ /
PHYSICAL CHARACTERISTICS AND THEIR STUDY

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2024. Т. 27, № 1. С. 75—84.

DOI: 10.17073/1609-3577j.met202311.568

УДК 621.315.592:548.73

**Механические свойства среднетемпературных
термоэлектрических материалов на основе
теллуридов олова и свинца**

© 2024 г. М. Г. Лаврентьев¹, М. В. Воронов², А. А. Иванов², В. П. Панченко²,
Н. Ю. Табачкова³✉, М. К. Таперо³, И. Ю. Ярков¹

¹ ООО «РМТ», Варшавское ш., д. 46, Москва, 115230, Российская Федерация

² Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»,
пл. Академика Курчатова, д. 1, Москва, 123182, Российская Федерация

³ Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук,
ул. Вавилова, д. 38, Москва, 119991, Российская Федерация

✉ Автор для переписки: ntabachkova@gmail.com

Аннотация. Проведено исследование прочностных характеристик и термоэлектрических свойств среднетемпературных поликристаллических образцов p - и n -типа проводимости $PbTe$ и $Sn_{0,9}Pb_{0,1}Te$ соответственно. Образцы получали методами экструзии и искровым плазменным спеканием. Изучение прочностных характеристик материала проведено методом одноосного сжатия при температуре от 20 до 500 °С. Структура полученных материалов исследована методами рентгеновской дифрактометрии и электронной микроскопии. Электропроводность и коэффициент Зеебека измерены одновременно с использованием четырехзондового и дифференциального методов. Температуропроводность и удельная теплоемкость определены методами лазерной вспышки и дифференциальной сканирующей калориметрии. Методом экструзии и искровым плазменным спеканием получены однофазные и однородные по составу образцы $PbTe$ и $Sn_{0,9}Pb_{0,1}Te$. При сопоставимых методах получения плотность дислокаций в образцах $Sn_{0,9}Pb_{0,1}Te$ была на порядок меньше, чем в образцах $PbTe$. Исследование механических характеристик образцов n - и p -типа проводимости в широком диапазоне температур от 20 до 500 °С показало, что деформация является пластической без признаков хрупкого разрушения. Для таких пластичных материалов за критерий прочности принимали условный предел текучести, соответствующий напряжению при деформации 0,2 %. Для $PbTe$ и $Sn_{0,9}Pb_{0,1}Te$ предел текучести при 20 °С был значительно выше у образцов, полученных методом экструзии. Независимо от температуры и метода получения образцы $Sn_{0,9}Pb_{0,1}Te$ были прочнее, чем $PbTe$. Образцы $PbTe$ и $Sn_{0,9}Pb_{0,1}Te$, полученные методом экструзии, обладают более высокими термоэлектрическими свойствами, чем образцы, полученные искровым плазменным спеканием. При этом теплопроводность образцов $PbTe$ и $Sn_{0,9}Pb_{0,1}Te$ практически не зависела от способа компактирования.

Ключевые слова: термоэлектрические материалы, теллурид свинца, теллурид олова, динамическое сжатие, теплопроводность, термоэлектрическая эффективность

© 2024 National University of Science and Technology "MISIS".

This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original author and source are credited.

Благодарности: Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ «Курчатовский институт».

Для цитирования: Лаврентьев М.Г., Воронов М.В., Иванов А.А., Панченко В.П., Табачкова Н.Ю., Таперо М.К., Ярков И.Ю. Механические свойства среднетемпературных термоэлектрических материалов на основе теллуридов олова и свинца. *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники*. 2024; 27(1): 75–84. <https://doi.org/10.17073/1609-3577j.met202311.568>

Mechanical properties of medium–temperature thermoelectric materials based on tin and lead tellurides

M. G. Lavrentev¹, M. V. Voronov², A. A. Ivanov², V. P. Panchenko²,
N. Yu. Tabachkova³✉, M. K. Tapero³, I. Yu. Yarkov¹

¹ *RMT Ltd., 46 Warshavskoe Highway, Moscow 115230 Russian Federation*

² *National Research Centre «Kurchatov Institute»,
1 Kurchatov Sq., Moscow 123182 Russian Federation*

³ *Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences,
38 Vavilov Str., Moscow 119991, Russian Federation*

✉ *Corresponding author: ntabachkova@gmail.com*

Abstract. The strength and thermoelectric properties of PbTe and Sn_{0.9}Pb_{0.1}Te medium–temperature polycrystalline specimens with *p* and *n* conductivity types, respectively, have been studied. The specimens have been produced using extrusion and spark plasma sintering. The strength parameters of the materials were studied using uniaxial compression at 20 to 500 °C. The structure of the materials was studied using X–ray diffraction and electron microscopy. The electrical conductivity and the Seebeck coefficient were measured simultaneously using the four–probe and differential methods. The temperature conductivity and the specific heat capacity were measured using the laser flash and differential scanning calorimetry methods.

The PbTe and Sn_{0.9}Pb_{0.1}Te materials produced using extrusion and spark plasma sintering prove to be single–phase and have homogeneous compositions. For comparable synthesis methods, the dislocation density in the Sn_{0.9}Pb_{0.1}Te specimens is by an order of magnitude lower than in the PbTe ones.

Study of the mechanical properties of *n* and *p* conductivity type specimens over a wide temperature range from 20 to 500 °C has shown that their deformation is plastic and has no traces of brittle fracture. For these plastic materials, the strength criterion has been accepted to be the arbitrary yield stress corresponding to the stress at a 0.2% deformation. The 20 °C yield stress of PbTe and Sn_{0.9}Pb_{0.1}Te is far higher for the specimens produced by extrusion. For all the test temperatures and synthesis methods the Sn_{0.9}Pb_{0.1}Te specimens have a higher strength than the PbTe ones.

The PbTe and Sn_{0.9}Pb_{0.1}Te specimens produced by extrusion have better thermoelectric properties than the spark plasma sintered ones. The heat conductivity of the PbTe and Sn_{0.9}Pb_{0.1}Te specimens is almost the same regardless of compaction method.

Keywords: thermoelectric materials, lead telluride, tin telluride, dynamic compaction, heat conductivity, thermoelectric efficiency

Acknowledgments: The work was conducted within State Assignment of the Kurchatov Institute Research Center.

For citation: Lavrentev M.G., Voronov M.V., Ivanov A.A., Panchenko V.P., Tabachkova N.Yu., Tapero M.K., Yarkov I.Yu. Mechanical properties of medium–temperature thermoelectric materials based on tin and lead tellurides. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2024; 27(1): 75–84. <https://doi.org/10.17073/1609-3577j.met202311.568>

Введение

Обилие реальных источников бросового тепла как техногенного, так и природного происхождения представляет огромный потенциал для его термоэлектрического преобразования в электрическую энергию [1—4]. Однако широкое применение термоэлектрических преобразователей энергии сегодня ограничивается недостаточно высокой эффективностью термоэлектрических устройств. Зависимость эффективности термоэлектрических устройств от свойств материала выражается безразмерной термоэлектрической эффективностью

$$ZT = \frac{\alpha^2 \sigma}{k},$$

где T — рабочая температура; Z — термоэлектрическая эффективность; α — коэффициент Зеебека; σ — электропроводность; k — теплопроводность.

Термоэлектрические материалы имеют максимальное значение добротности ZT_{\max} в сравнительно узком интервале температур. При этом интервал температур, в котором термоэлектрические материалы могут работать, в действительности значительно шире. В зависимости от температуры T_{\max} различают низко-, средне- и высокотемпературные термоэлектрические материалы [5—7]. К низкотемпературным относятся материалы, имеющие максимальное значение термоэлектрической добротности при температурах ниже 300 °С. Рабочий диапазон среднетемпературных термоэлектрических материалов составляет от 300 до 600 °С. Высокотемпературные материалы используются при температурах выше 600 °С. Ни один из термоэлектрических материалов не может обеспечить достаточно большую величину ZT во всем диапазоне температур. Поэтому для достижения широкого диапазона рабочих температур в термоэлектрических генераторах (ТЭГ) с высоким КПД применяют сегментированные термоэлементы. Отдельные сегменты в таких термоэлементах изготовлены из различных термоэлектрических материалов, каждый из которых обладает максимальной добротностью в своем рабочем интервале температур [8—11]. Термоэлектрические преобразователи энергии востребованы в возобновляемых источниках энергии (гибридные фото-термоэлектрические солнечные батареи; ТЭГ для утилизации низкопотенциального тепла геотермальных источников, использование разности температур слоев воды/льда на различных глубинах морей и океанов и др.). Но наиболее перспективной областью применения ТЭГ в настоящее время является преобразование в электрическую энергию отработанного тепла от агрегатов автомобилей и других транспортных средств, а также электростанций и промышленных установок. Наиболее интересным для обеспечения

работы термоэлектрических генераторов, предназначенных в первую очередь, для утилизации бросового тепла является диапазон температур от 300 до 600 °С [12]. В этом температурном диапазоне основным термоэлектрическим генераторным материалом является теллурид свинца PbTe и твердые растворы на его основе [16—18].

Термоэлектрические материалы, особенно работающие в генераторах электроэнергии, могут испытывать механические напряжения, возникающие при достаточно большой разности температур горячей и холодной сторон термоэлемента [19]. В этом случае существенным дополнительным источником возникновения термических напряжений является различие коэффициентов термического расширения находящихся в непосредственном контакте материалов соседних сегментов [20]. Поэтому важно знать прочностные характеристики термоэлектрических материалов, имеющих относительно высокую термоэлектрическую эффективность в соответствующем интервале температур. Механические свойства среднетемпературных материалов исследованы достаточно ограничено [21]. Имеющиеся результаты о прочностных характеристиках термоэлектрических материалов относятся в основном к низкотемпературным материалам на основе твердых растворов теллуридов висмута и сурьмы [22, 23].

Ниже представлены результаты исследования температурных зависимостей механических свойств при динамическом одноосном сжатии образцов среднетемпературных материалов PbTe и $\text{Sn}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Te}$ n - и p -типа проводимости соответственно.

Образцы и методы исследования

Среднетемпературные термоэлектрические материалы PbTe и $\text{Sn}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Te}$ синтезировали методом прямого сплавления компонентов, взятых в стехиометрическом соотношении, при температуре 1000 °С в течение 4 ч. Синтезированный материал измельчали до размера порошка 40—500 мкм. Компактные образцы получали из порошков методами горячей экструзии и искрового плазменного спекания (ИПС). Горячую экструзию проводили на 100-тонном гидравлическом прессе при температуре 400—420 °С, давлении 400—500 МПа и коэффициенте экструзии 9. ИПС проводили в следующем режиме: температура — 450 °С, давление — 80 МПа, выдержка на температурном плато — 5 мин. Для проведения испытаний на одноосное сжатие вырезали прямоугольные образцы размером $5 \times 5 \times 6$ мм³.

Для механических испытаний использовали универсальную автоматизированную установку Instron (модель 5982), работающую под управлением

ем программы Bluehill Materials Testing Software. Погрешность определения нагрузки на образец не превышала 0,4 % от текущего значения. Испытание на сжатие проводили с постоянной скоростью перемещения траверсы 0,05 мм/мин, погрешность измерения перемещения составляла $\pm 0,001$ мм. Для нагрева образцов использовали разъемную навесную электропечь, температуру образца измеряли хромель–алюмелевой термопарой.

Фазовый состав образцов исследовали методом рентгеновской дифрактометрии на дифрактометре Bruker D8 с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Исследование размеров структурных элементов образцов PbTe и $\text{Sn}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Te}$ проводили на сколах методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе JSM-6480LV. Сколы готовили при комнатной температуре. Изображение получали во вторичных электронах при ускоряющем напряжении 30 кВ.

Измерение электропроводности и коэффициента Зеебека выполняли одновременно с использованием четырехзондового и дифференциального методов на установке ZEM-3 (Ulvac). Теплопроводность рассчитывали по формуле

$$\kappa = D_t C_p d,$$

где D_t — температуропроводность; C_p — удельная теплоемкость; d — плотность. Температуропроводность и удельную теплоемкость измеряли методами лазерной вспышки и дифференциальной сканирующей калориметрии на установках LFA 457 (Netzsch) и DSC-404C (Netzsch) соответственно. Плотность образцов измеряли методом Архимеда.

Результаты и их обсуждение

По данным рентгеновской дифрактометрии, поликристаллические образцы PbTe , полученные методом ИПС и экструзией, были однофазными. Судя по интенсивности дифракционных максимумов преимущественной ориентировки кристаллитов в исследуемых образцах не наблюдали (рис. 1). По уширению дифракционных максимумов проведена оценка размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) и микродеформаций. В образцах PbTe , независимо от метода получения, уширение дифракционных линий связано только с наличием микродеформаций, вызванных хаотически распределенными дислокациями. Размеры ОКР составляли больше 200 нм и не вносили вклад в уширение линий. Плотность дислокаций для образцов PbTe , полученных методом ИПС составила $4 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$. В образцах PbTe , полученных методом экструзии, плотность дислокаций была выше ($2 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$).

Материалы p -типа проводимости, полученные методом ИПС и экструзии, тоже были одно-

фазными и без текстуры. На дифрактограмме от образцов p -типа проводимости присутствовали только линии, принадлежащие твердому раствору $\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Te}$. Расслоения твердого раствора или выделения отдельных компонентов в образцах после компактирования не наблюдали. Состав твердого раствора $\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Te}$, определенный по параметру кристаллической решетки, соответствовал стехиометрии $\text{Sn}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Te}$. При этом твердый раствор был однородным по составу. Плотность дислокаций, оцененная по уширению дифракционных максимумов, составила $5 \cdot 10^4$ и $3 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ для образцов $\text{Sn}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Te}$, полученных методом ИПС и экструзии соответственно.

Таким образом, исходные поликристаллические образцы PbTe и $\text{Sn}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Te}$, полученные как спеканием, так и горячей экструзией, были однофазными, без преимущественной ориентировки кристаллитов. В образцах, полученных методом экструзии, плотность дислокаций была больше, чем в образцах, приготовленных методом ИПС. Сравнение структуры образцов PbTe и $\text{Sn}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Te}$, полученных одним методом, показало, что плотность дислокаций в образцах $\text{Sn}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Te}$ на порядок меньше, чем в образцах PbTe .

Наличие менее дефектной структуры в образцах $\text{Sn}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Te}$ по сравнению с PbTe при сопоставимых методах получения может быть связано с тем, что гомологическая температура, при которой проводили компактирование, у твердого раствора на основе SnTe ($T/T_{\text{пл}} = 0,67$) выше, чем у PbTe ($T/T_{\text{пл}} = 0,60$). Следовательно, диффузионная подвижность в $\text{Sn}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Te}$ выше, чем в PbTe , и поэтому отжиг дефектов будет происходить быстрее, а кристаллическая структура образцов $\text{Sn}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Te}$ будет более совершенной, чем образцов PbTe , независимо от метода получения.

На рис. 2 приведены изображения поверхности сколов образцов PbTe и $\text{Sn}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Te}$, полученных методом ИПС и экструзии. Заметного различия в морфологии поверхности скола для этих образцов не выявлено. Наблюдаемый рельеф скола для образцов PbTe и $\text{Sn}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Te}$ отражает зеренную структуру материала, так как при получении изображений во вторичных электронах происходит отражение электронов от разных кристаллических поверхностей с разным наклоном поверхностей скола зерен. На изображениях поверхности скола для образцов PbTe и $\text{Sn}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Te}$ хорошо видна гранка зерен. Форма зерен близка к изотропной. На изображениях видны отдельные поры, расположенные как внутри объема зерен, так и по их границам. Размеры пор составляют ~ 200 — 400 нм для образцов PbTe и $\text{Sn}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Te}$, полученных разными методами. Однако в образцах PbTe и $\text{Sn}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Te}$, полученных методом экструзии, количество пор больше, чем в образцах, приготовленных мето-

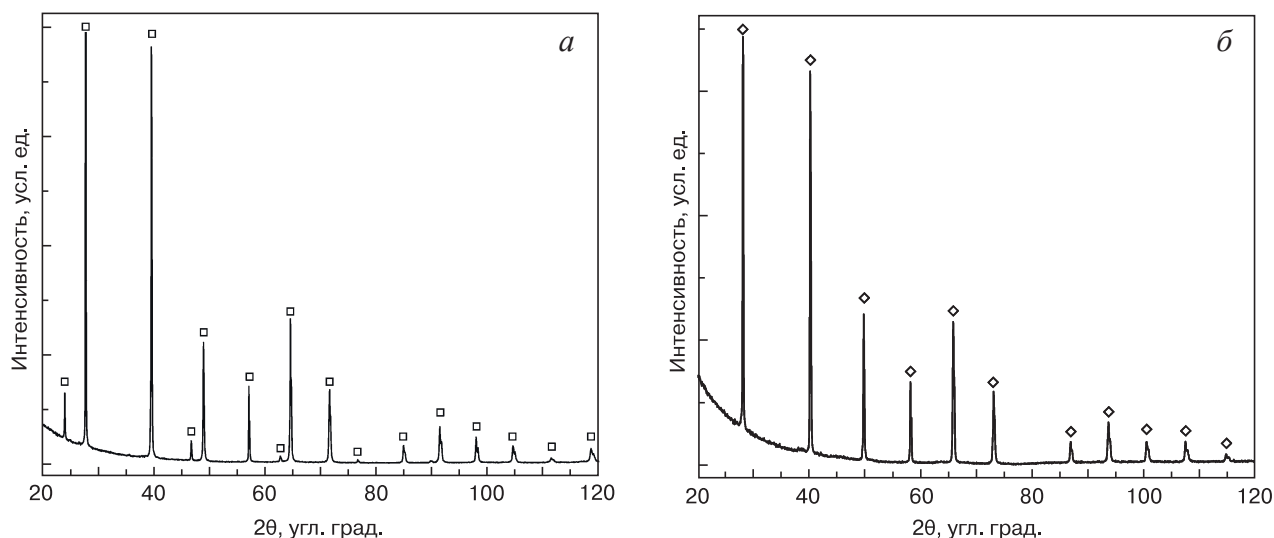


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы от образцов PbTe (а) и Sn_{1-x}Pb_xTe (б), полученных методом ИПС
 Fig. 1. Diffraction patterns of (a) PbTe and (б) Sn_{1-x}Pb_xTe specimens produced using SPS

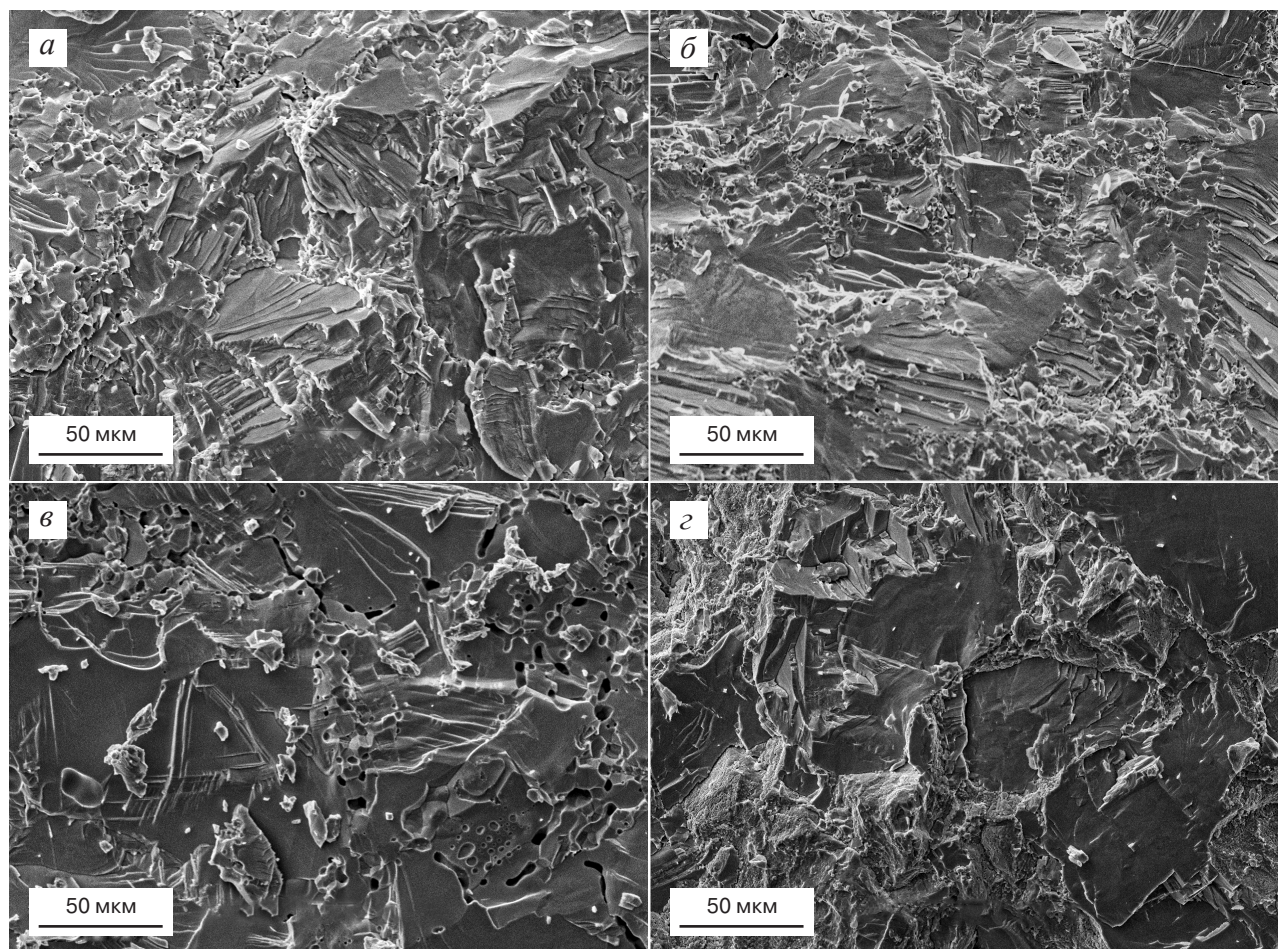


Рис. 2. Изображения поверхности сколов образцов PbTe (а, б) и Sn_{0.9}Pb_{0.1}Te (в, г), полученных методом экструзии (а, в) и ИПС (б, г)

Fig. 2. Cleavage surface images of (a and б) PbTe and (в and г) Sn_{0.9}Pb_{0.1}Te specimens produced by (a and в) extrusion and (б and г) SPS

дом ИПС. Оценка размеров зерен по изображениям сканирующей электронной микроскопии показала, что для образцов PbTe, полученных методом экструзии и ИПС, размеры зерен составляли ~20 мкм и 25 мкм соответственно. В образцах Sn_{0.9}Pb_{0.1}Te

размеры зерен были крупнее, чем в образцах PbTe при сопоставимых методах получения. В образце Sn_{0.9}Pb_{0.1}Te, полученном методом экструзии, средний размер зерен составлял ~35 мкм, а в образце, приготовленном методом ИПС, ~40 мкм.

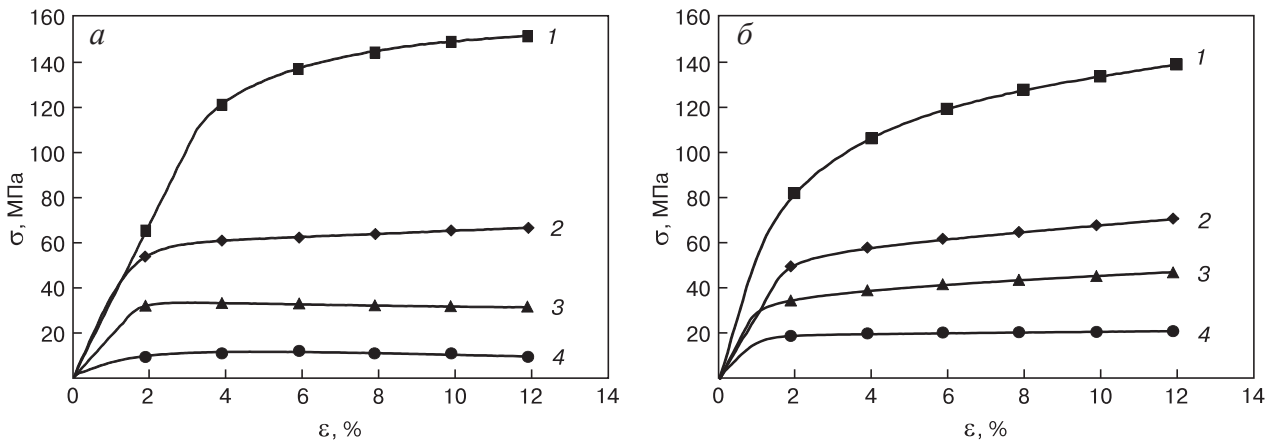


Рис. 3. Кривые деформирования образцов PbTe, полученных методами экструзии (а) и ИПС (б), при различной температуре, °С: 1 — 20; 2 — 200; 3 — 300; 4 — 500

Fig. 3. Diffraction patterns of (a) extruded and (b) SPS PbTe specimens at temperatures: (1) 20 °C; (2) 200 °C; (3) 300 °C; (4) 500 °C

На рис. 3 представлены кривые деформирования образцов PbTe, полученных методами экструзии и ИПС. Кривые деформирования PbTe свидетельствуют о том, что при температурах от 20 до 500 °C даже до $\varepsilon = 12\%$ деформация является пластической: линейная зависимость напряжения от деформации в упругой области в дальнейшем сменяется пластическим течением. В этом принципиальное отличие этих образцов от низкотемпературных твердых растворов на основе Vt_2Te_3 , в которых при температуре до 200 °C происходит хрупко-вязкий переход [22]. Деформация образцов PbTe, полученных как методом экструзии, так и методом ИПС, до температуры 300 °C характеризуется наличием области деформационного упрочнения без их разрушения, причем на образцах, полученных методом ИПС, эта область выражена более явно. В такой ситуации оценка предела прочности материала будет некорректной. Но если оценить прочность образцов по максимальному напряже-

нию в процессе деформации, то можно заключить, что она практически не зависит от метода получения материала. Механические напряжения образцов PbTe достигают максимальных значений при комнатной температуре и составляют ~140 МПа. С повышением температуры испытаний до 200 °C значение σ_{max} уменьшается в два раза и составляет 70 МПа при температуре 200 °C. При дальнейшем повышении температуры характер изменения σ_{max} сохраняется.

На рис. 4 представлены кривые деформирования образцов $\text{Sn}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Te}$, полученных методами экструзии и ИПС. Как следует из рис. 4, деформация $\text{Sn}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Te}$ в широком диапазоне температур также является пластической. Исключение составляет комнатная температура, при которой кривая деформирования имеет упругопластический характер: напряжение максимально в области относительно малых деформаций 2—4 % для образцов, полученных методом экструзии, и 4—6 %

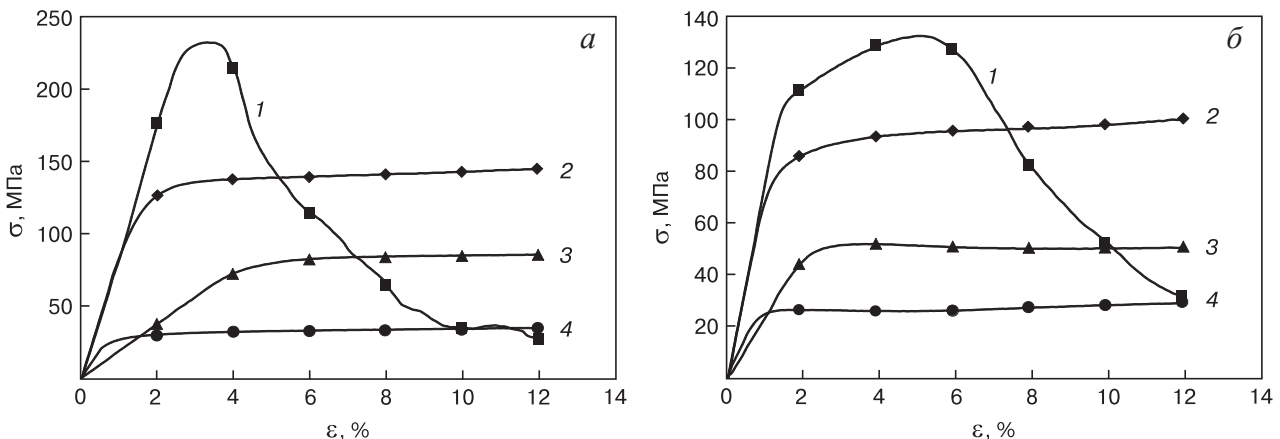


Рис. 4. Кривые деформирования образцов $\text{Sn}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Te}$, полученных методами экструзии (а) и ИПС (б), при различных температурах, °С: 1 — 20; 2 — 200; 3 — 300; 4 — 500

Fig. 4. Diffraction patterns of (a) extruded and (b) SPS $\text{Sn}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Te}$ specimens at temperatures: (1) 20 °C; (2) 200 °C; (3) 300 °C; (4) 500 °C

для образцов, приготовленных методом ИПС, после чего наступает разупрочнение образцов, не доходящее до полного разрушения. Это, скорее всего, связано с образованием в процессе деформации при 20 °С микротрещин или двойников. Максимальное значение механических напряжений у образцов Sn_{0,9}Pb_{0,1}Te по аналогии с PbTe достигается при комнатной температуре. Однако в отличие от образцов PbTe, где метод получения не оказывал существенного влияния на значение σ_{max} , образцы Sn_{0,9}Pb_{0,1}Te, полученные методом горячей экструзии, обладают при комнатной температуре почти в два раза большим значением максимальных механических напряжений, чем образцы, приготовленные методом ИПС. Так, σ_{max} при комнатной температуре составляет 240 и 135 МПа для образцов Sn_{0,9}Pb_{0,1}Te полученных методом экструзии и ИПС соответственно.

Таким образом, для образцов PbTe и Sn_{0,9}Pb_{0,1}Te наибольшее значение σ_{max} при комнатной температуре наблюдается на образцах, полученных методом экструзии. С повышением температуры это различие уменьшается и затем практически исчезает (для PbTe при температуре 200 °С, а для Sn_{0,9}Pb_{0,1}Te при 400 °С). Это связано с тем, что с повышением температуры в результате

рекристаллизации структура экструдированного материала приближается к структуре материала, приготовленного методом ИПС. Уменьшение σ_{max} с температурой в экструдированных образцах происходит более интенсивно. В PbTe кривые зависимости σ_{max} от T пересекаются, и при температуре выше 200 °С спеченный материал становится немного прочнее экструдированного.

Следует подчеркнуть, что при всех температурах и методах получения образцы твердого раствора Sn_{0,9}Pb_{0,1}Te были прочнее, чем PbTe.

На рис. 5 и 6 приведены термоэлектрические свойства образцов PbTe и Sn_{0,9}Pb_{0,1}Te, полученных методами экструзии и ИПС.

Как видно из данных, представленных на рис. 5, электропроводность образцов PbTe n -типа проводимости уменьшается с ростом температуры, при этом электропроводность экструдированного материала во всем температурном диапазоне выше, чем у образцов, полученных методом ИПС. Коэффициент Зеебека для всех образцов увеличивается с ростом температуры, более высокие значения коэффициента Зеебека имеют образцы PbTe, полученные методом ИПС. Теплопроводность образцов PbTe уменьшается с ростом температуры, и во всем температурном диапазоне ее значения близки

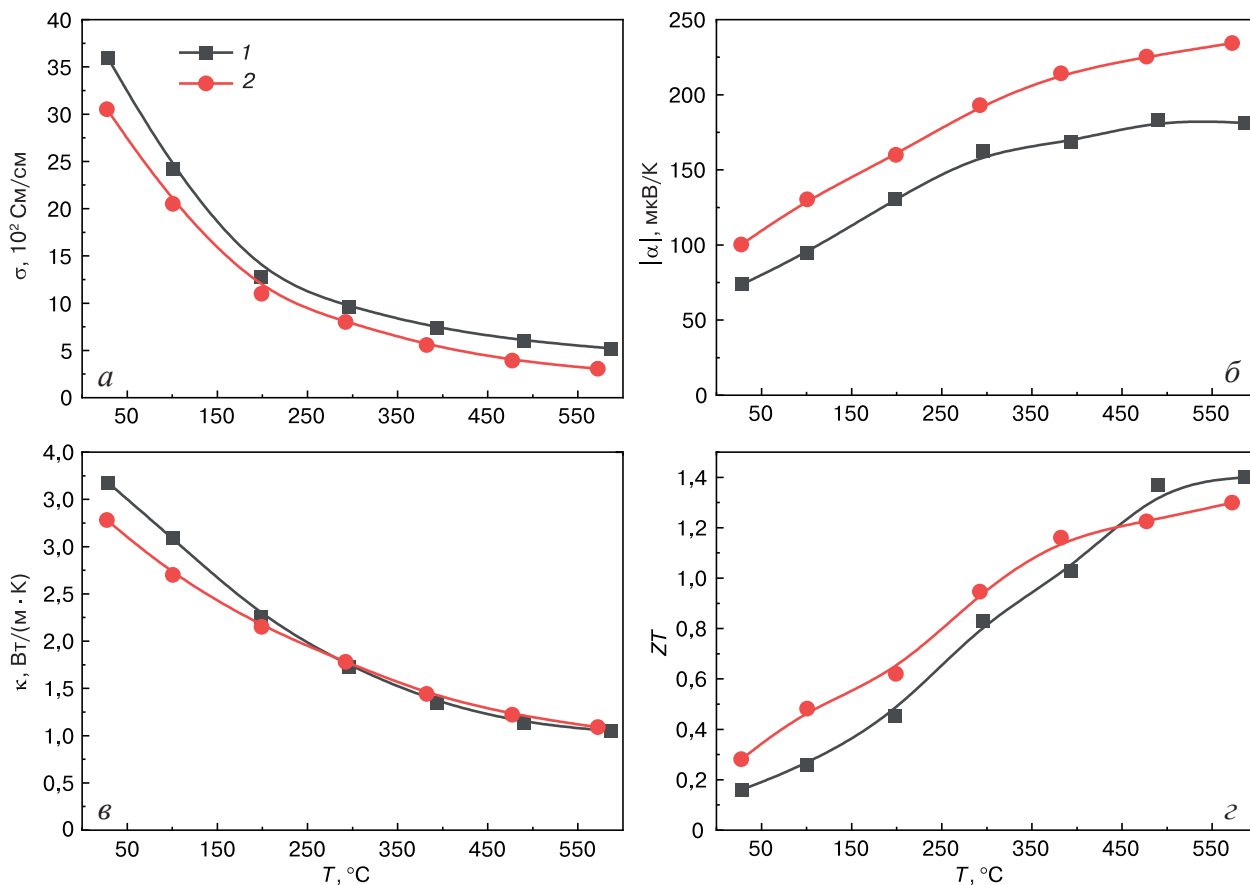


Рис. 5. Температурные зависимости электропроводности (а), коэффициента Зеебека (б), теплопроводности (в) и термоэлектрической эффективности (г) образцов PbTe, полученных методами экструзии (1) и ИПС (2)
 Fig. 5. Temperature dependences of (a) electrical conductivity, (б) Seebeck coefficient, (в) heat conductivity and (г) thermoelectric efficiency for (1) extruded and (2) SPS PbTe specimens

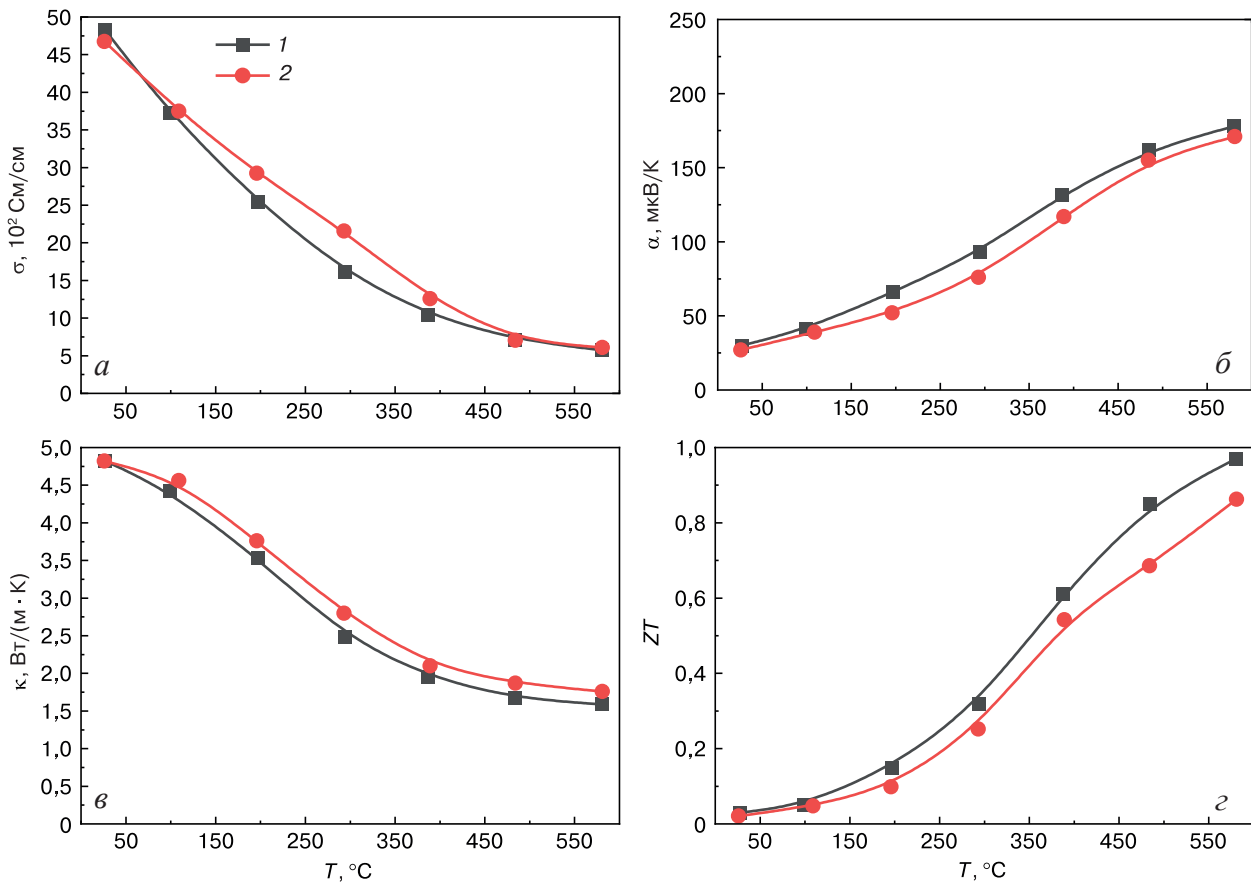


Рис. 6. Температурные зависимости электропроводности (а), коэффициента Зеебека (б), теплопроводности (в) и термоэлектрической эффективности (г) образцов Sn_{0.9}Pb_{0.1}Te, полученных методами экструзии (1) и ИПС (2)

Fig. 6. Temperature dependences of (a) electrical conductivity, (б) Seebeck coefficient, (в) heat conductivity and (г) thermoelectric efficiency for (1) extruded and (2) SPS Sn_{0.9}Pb_{0.1}Te specimens

для образцов, полученных методами экструзии и ИПС. Термоэлектрическая добротность PbTe, полученного методом ИПС, превышает значения термоэлектрической добротности экструдированных образцов в диапазоне температур от 25 до 400 °С. Однако в области температур 400—600 °С, являющейся рабочим диапазоном для среднетемпературных термоэлектрических материалов, более высокие значения термоэлектрической добротности наблюдаются для образцов PbTe, полученных горячей экструзией. При температуре 600 °С термоэлектрическая эффективность составляет ~1,4 и ~1,3 для экструдированных и ИПС-образцов соответственно. Таким образом, теплопроводность образцов PbTe практически не зависит от способа компактирования. Электропроводность экструдированных образцов имеет более высокие значения, что может быть связано с образованием точечных дефектов в процессе экструзии, приводящих к увеличению концентрации основных носителей заряда.

Для образцов Sn_{0.9}Pb_{0.1}Te p-типа проводимости характер изменения электропроводности и коэффициента Зеебека в зависимости от температуры, аналогичен образцам PbTe (рис. 6). Однако в

отличие от образцов n-типа проводимости электропроводность образцов Sn_{0.9}Pb_{0.1}Te, полученных методом ИПС, выше проводимости экструдированных образцов практически во всем диапазоне температур. Следовательно, значения коэффициента Зеебека для образцов Sn_{0.9}Pb_{0.1}Te, полученных методом ИПС, меньше, чем для экструдированных образцов. Такое отличие в характере поведения электрофизических свойств образцов, полученных методами экструзии и ИПС, связано с точечными дефектами, образующимися в процессе экструзии и оказывающими разнонаправленное влияние на концентрацию основных носителей заряда в термоэлектрическом материале n- и p-типа проводимости. Теплопроводность для всех образцов Sn_{0.9}Pb_{0.1}Te имеет близкие значения и, также как и для образцов PbTe, не зависит от метода компактирования. Термоэлектрическая добротность экструдированных образцов Sn_{0.9}Pb_{0.1}Te выше добротности образцов, полученных методом ИПС, во всем температурном диапазоне. При температуре 600 °С термоэлектрическая эффективность составляет ~1,0 и ~0,9 для экструдированных и ИПС-образцов соответственно.

Заключение

Проведено исследование механических свойств образцов среднетемпературных материалов PbTe и Sn_{0,9}Pb_{0,1}Te, полученных методами экструзии и ИПС. Независимо от способа получения образцы PbTe и Sn_{0,9}Pb_{0,1}Te были однофазными, без преимущественной ориентировки кристаллитов. Плотность дислокаций в образцах, полученных методом экструзии, заметно выше, чем в образцах, полученных методом ИПС. Сравнительный анализ структурных характеристик образцов *n*- и *p*-типа проводимости показал, что структура образцов Sn_{0,9}Pb_{0,1}Te менее дефектная, чем PbTe.

Изучение прочностных характеристик образцов от температуры динамического одноосного сжатия показало, что в широком диапазоне температур от 20 до 500 °С деформация является пластической без признаков хрупкого разрушения. Установлено, что предел текучести при комнатной

температуре выше у экструдированных образцов. Показано, что уменьшение максимальных напряжений с температурой в экструдированных образцах происходит более интенсивно, и при температурах выше 200 °С материал, полученный методом ИПС, становится прочнее экструдированного.

Установлено, что независимо от способа получения прочностные характеристики образцов *n*-типа проводимости во всем диапазоне температур выше прочностных характеристик образцов *p*-типа проводимости PbTe.

Образцы PbTe и Sn_{0,9}Pb_{0,1}Te, полученные методом экструзии, обладают более высокими термоэлектрическими свойствами, чем образцы, полученные методом ИПС. При этом теплопроводность образцов PbTe и Sn_{0,9}Pb_{0,1}Te практически не зависела от способа компактирования. При температуре 600 °С термоэлектрическая эффективность *ZT* составляла ~1,4 и 1,0 для PbTe и Sn_{0,9}Pb_{0,1}Te соответственно.

Библиографический список / References

1. Hooshmand Zaferani S., Jafarian M., Vashae D., Ghomashchi R. Thermal management systems and waste heat recycling by thermoelectric generators – an overview. *Energies*. 2021; 14(18): 5646. <https://doi.org/10.3390/en14185646>
2. Luo D., Sun Z., Wang R. Performance investigation of a thermoelectric generator system applied in automobile exhaust waste heat recovery. *Energy*. 2022; 238: 121816. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.121816>
3. Burnete N.V., Mariasiu F., Depcik C., Barabas I., Moldovanu D. Review of thermoelectric generation for internal combustion engine waste heat recovery. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2022; 91(01): 101009. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2022.101009>
4. Champier D. Thermoelectric generators: a review of applications. *Energy Conversion and Management*. 2017; 140: 167–181. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.02.070>
5. Zhang X., Zhao L.-D. Thermoelectric materials: energy conversion between heat and electricity. *Journal of Materiomics*. 2015; 1(2): 92–105. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2015.01.001>
6. Wei J., Yang L., Ma Z., Song P., Zhang M., Ma J., Yang F., Wang X. Review of current high-*ZT* thermoelectric materials. *Journal of Materials Science*. 2020; 55: 12642–12704. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-04949-0>
7. Shtern M., Rogachev M., Shtern Yu., Sherchenkov A., Babich A., Korchagin E., Nikulin D. Thermoelectric properties of efficient thermoelectric materials on the basis of bismuth and antimony chalcogenides for multisection thermoelements. *Journal of Alloys and Compounds*. 2021; 877: 160328. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160328>
8. Ngan P.H., Christensen D.V., Snyder G.J., Hung L.T., Linderoth S., Nong N.V., Pryds N. Towards high efficiency segmented thermoelectric unicouples. *Advanced Materials Physics*. 2014; 211(1): 9–17. <https://doi.org/10.1002/pssa.201330155>
9. Shtern M.Yu., Rogachev M.S., Sherchenkov A.A., Shtern Yu.I. Development and investigation of the effective thermoelectric materials for the multisectional generator thermoelements. *Materialstoday: Proceedings*. 2020; 20(Part 3): 295–304. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.10.066>
10. Li W., Poudel B., Nozariabmarz A., Sriramdas R., Zhu H., Kang H.B., Priya S. Bismuth telluride/half-Heusler segmented thermoelectric uncouple modules provide 12% conversion efficiency. *Advanced Energy Materials*. 2020; 10(38): 2001924. <https://doi.org/10.1002/aenm.202001924>
11. Zhao J., Xu W., Kuang Z., Long R., Liu Z., Liu W. Segmental material design in thermoelectric devices to boost heat-to-electricity performance. *Energy Conversion and Management*. 2021; 247: 114754. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2021.114754>
12. Das Raghu. Thermoelectric Energy Harvesting 2014–2024: Devices, Applications, Opportunities. *IDTechEx*. 2014; 96.
13. Goldsmid H.J. Bismuth telluride and its alloys materials for thermoelectric generation. *Materials*. 2014; 7(4): 2577–2592. <https://doi.org/10.3390/ma7042577>
14. Maksymuk M., Parashchuk T., Dzundza B., Nykyruy L., Chernyak L., Dashevsky Z. Highly efficient bismuth telluride-based thermoelectric microconverters. *Materials Today Energy*. 2021; 21: 100753. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2021.100753>
15. Zulkepli N., Yunas J., Mohamed M.A., Hamzah A.A. Review of thermoelectric generators at low operating temperatures: working principles and materials. *Micromachines*. 2021; 12(7): 734. <https://doi.org/10.3390/mi12070734>
16. Su Ch.-H. Design, growth and characterization of PbTe-based thermoelectric materials. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*. 2019; 65(2): 47–94. <https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2019.04.001>
17. Shtern Yu., Sherchenkov A., Shtern M., Rogachev M., Pepelyaev D. Challenges and perspective recent trends of enhancing the efficiency of thermoelectric materials on the basis of PbTe. *Materialstoday: Communications*. 2023; 37: 107083. <https://doi.org/10.1016/j.mcomm.2023.107083>
18. Knura R., Parashchuk T., Yoshiasa A., Wojciechowski K.T. Origins of low lattice thermal conductivity

of $Pb_{1-x}Sn_xTe$ alloys for thermoelectric applications. *Dalton Transactions*. 2021; 50: 4323. <https://doi.org/10.1039/D0DT04206D>

19. Maduabuchi C. Thermo–mechanical optimization of thermoelectric generators using deep learning artificial intelligence algorithms fed with verified finite element simulation data. *Applied Energy*. 2022; 315(1): 118943. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2022.118943>

20. Lee M.-Y., Seo J.-H., Lee H.-S., Garud K.S. Power generation, efficiency and thermal stress of thermoelectric module with leg geometry, material, segmentation and two-stage arrangement. *Symmetry*. 2020; 12(5): 786. <https://doi.org/10.3390/sym12050786>

21. Shtern M., Sherchenkov A., Shtern Yu., Borgardt N., Rogachev M., Yakubov A., Babich A., Pepelyaev D., Voloshchuk I., Zaytseva Yu., Pereverzeva S., Gerasimen-

ko A., Potapov D., Murashko D. Mechanical properties and thermal stability of nanostructured thermoelectric materials on the basis of PbTe and GeTe. *Journal of Alloys and Compounds*. 2023; 946: 169364. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.169364>

22. Lavrentev M.G., Osvenskii V.B., Parkhomenko Y.N., Pivovarov G.I., Sorokin A.I., Bulat L.P., Kim H.-S., Witting I.T., Snyder G.J., Bublik V.T., Tabachkova N.Y. Improved mechanical properties of thermoelectric $(Bi_{0.2}Sb_{0.8})_2Te_3$ by nanostructuring. *APL Letters*. 2016; 4(10): 104807. <https://doi.org/10.1063/1.4953173>

23. Zhu Yu., Wu P., Guo J., Zhou Y., Chong X., Ge Z., Feng J. Achieving a fine balance in mechanical properties and thermoelectric performance in commercial Bi_2Te_3 materials. *Ceramics International*. 2020; 46(10 Part A): 14994–15002. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.03.029>

Информация об авторах / Information about the authors

Лаврентьев Михаил Геннадьевич — канд. физ.–мат. наук, старший научный сотрудник, ООО «ПМТ», Варшавское ш., д. 46, Москва, 115230, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2845-8366>; e-mail: lavrentev.mihail@gmail.com

Воронов Михаил Викторович — лаборант–исследователь, Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», пл. Академика Курчатова, д. 1, Москва, 123182, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7831-194X>; e-mail: vormike@gmail.com

Иванов Алексей Александрович — научный сотрудник, Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», пл. Академика Курчатова, д. 1, Москва, 123182, Российская Федерация; e-mail: afectum@gmail.com

Панченко Виктория Петровна — начальник лаборатории, Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», пл. Академика Курчатова, д. 1, Москва, 123182, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1604-641X>; e-mail: vppanchenko@mail.ru

Табачкова Наталия Юрьевна — канд. физ.–мат. наук, старший научный сотрудник, Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, ул. Вавилова, д. 38, Москва, 119991, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0169-5014>; e-mail: ntabachkova@gmail.com

Тапоро Максим Константинович — инженер, Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, ул. Вавилова, д. 38, Москва, 119991, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0009-0009-4240-7726>; e-mail: tapero.maksim@gmail.com

Ярков Иван Юрьевич — инженер, ООО «ПМТ», Варшавское ш., д. 46, Москва, 115230, Российская Федерация; e-mail: yarkovivan@gmail.com

Mikhail G. Lavrentev — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Senior Researcher, RMT Ltd., 46 Warshavskoe Highway, Moscow 115230 Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2845-8366>; e-mail: lavrentev.mihail@gmail.com

Mikhail V. Voronov — Research Assistant, National Research Centre “Kurchatov Institute”, 1 Kurchatov Sq., Moscow 123182 Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7831-194X>; e-mail: vormike@gmail.com

Aleksey A. Ivanov — Researcher, National Research Centre “Kurchatov Institute”, 1 Kurchatov Sq., Moscow 123182 Russian Federation; e-mail: afectum@gmail.com

Viktoriya P. Panchenko — Head of Laboratory, National Research Centre “Kurchatov Institute”, 1 Kurchatov Sq., Moscow 123182 Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1604-641X>; e-mail: vppanchenko@mail.ru

Nataliya Yu. Tabachkova — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Senior Researcher, Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, 38 Vavilov Str., Moscow 119991, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0169-5014>; e-mail: ntabachkova@gmail.com

Maksim K. Tapero — Engineer, Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, 38 Vavilov Str., Moscow 119991, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0009-0009-4240-7726>; e-mail: tapero.maksim@gmail.com

Ivan Yu. Yarkov — Engineer, RMT Ltd., 46 Warshavskoe Highway, Moscow 115230 Russian Federation; e-mail: yarkovivan@gmail.com

Поступила в редакцию 03.11.2023; поступила после доработки 29.01.2024; принята к публикации 6.02.2024
Received 3 November 2023; Revised 29 January 2024; Accepted 6 February 2024