

ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ СИСТЕМ НА ОСНОВІ TL-ZR(TI)-S

**В. В. Беца, І.В. Галаговець, Є.Ю. Переш, Ю.В. Попик,
М.Ю. Сабов**

Ужгородський національний університет 294000,
Ужгород, вул.Волошина, 54

В роботі досліджена група напівпровідникових матеріалів, здатних генерувати підвищені значення електричної напруги для потреб створення нового класу термогенераторів.

Пошук нетрадиційних джерел енергії, здатних перетворювати теплову енергію в електричну, їх робота в широкому діапазоні температур постійно ставлять питання про вивчення властивостей напівпровідників з метою покращення коефіцієнту корисної дії перетворювачів тепла. Синтезові нових термопарних сполук системи Tl-Zr(Ti)-S уже присвячений ряд робіт [1-4]. Дані роботи виявили у деяких монокристалів вказаних сполук коефіцієнти термоерс та величину генерованої електричної напруги, що в 3-5 разів перевищують такі ж параметри загальновідомих термоелектричних матеріалів [3, 4].

Термоелектричні властивості синтезованих сполук вивчалися методом Хармана [5, 6]. Для цього у вимірювальну кювету в нагрівник циліндричної форми поміщався напівпровідниковий зразок. До нижнього і верхнього торців зразка притискувалися молібденові контакти з термопарами. Вимірювальна кювета дозволяла вимірювати електричні та термоелектричні параметри зразків як у вакуумі, так і в атмосфері різних газів в області температур 300-800 К.

Найбільш високі значення генерованої електричної напруги V_{α} серед досліджених сполук проявляють монокристали ортотіоцирконату талію. V_{α} даної сполуки досягає значень 190-200 мВ при температурах (520-650) К. Для синтезу термостійких кристалів Tl_4ZrS_4 з густиною $6,47 \text{ г/см}^3$ використовувалася

шихта $(Tl_2S)_{69}(ZrS_2)_{31}$ при наступних технологічних умовах Бріджмена : температурний градієнт в точці кристалізації 1,3-2,2 К/мм, швидкість переміщення фронту кристалізації 1,2 мм/добу, температура відпалу 523 К, час відпалу 720 годин, температура плавлення 985 К. Ступінь та константа дисоціації кристалів Tl_4ZrS_4 дорівнюють 0,04 та $2,29 \cdot 10^{-4}$ відповідно. Монокристали Tl_4ZrS_4 на повітрі стійкі, мають сірий колір з металічним блиском.

Температурна залежність величини сформованої додатної термоерс кристалів Tl_4ZrS_4 довжиною 12 мм та діаметром 8 мм при градієнті температури між протилежними торцями кристалу рівною (120-140) градусів показана на рис.1. Максимальні значення $V_{\alpha}=190-200$ мВ повністю відтворювалися при вимірах V_{α} на протязі 2,5 років. При градієнтах температури $\Delta T < 120$ градусів значення генерованої кристалами Tl_4ZrS_4 значно менші (рис.1,2). Так, при градієнті температури між протилежними торцями циліндричного зразка $\Delta T = 112$ градусів величина максимальної сформованої термоерс не перевищувала 170 мВ в області температур (560-650) К. Якщо ж градієнт температури між протилежними торцями кристалу Tl_4ZrS_4 понизити до 90 градусів, то величина генерованої зразком електричної напруги впаде до 60 мВ. Подальше зменшення градієнту температури у досліджуваної сполуки

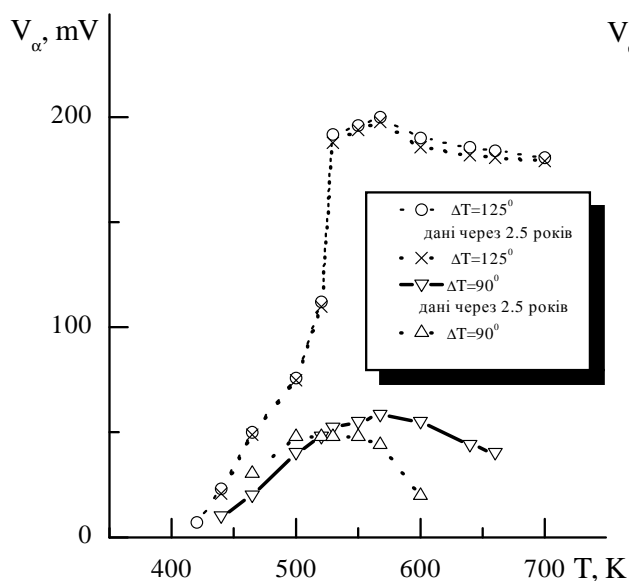


Рис.1. Температурна залежність термоерс кристалів Ti_4ZrS_4

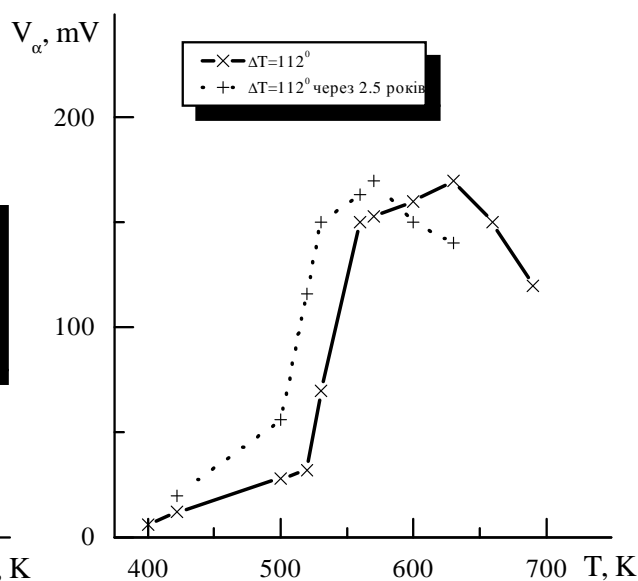


Рис.2. Температурна залежність термоерс кристалів Ti_4ZrS_4 при $\Delta T=112^\circ$

мало впливає на величину V_α . Процес “старіння” кристалів Ti_4ZrS_4 зводився, в основному, лише до зсуву температурної смуги високих значень V_α в бік менших температур на 40-60 градусів. Поведінку коефіцієнтів термоерс кристалів Ti_4ZrS_4 демонструють криві залежностей $\alpha=f(T)$ на рис.3. В роботі встановлено, що максимальні значення коефіцієнту термоерс ~ 1500 мкВ/К проявляються лише при великих градієнтах температури, що узгоджується з висновками роботи [7]. Термоелектрична добротність ортотіоцирконату талію у ново синтезованих сполук досягає значень $Z \sim 1,5 \cdot 10^{-3} K^{-1}$.

На відміну від кристалів Ti_4ZrS_4 сполука тетратіотитанату талію здатна проявляти як доданню так і від’ємну термоерс величиною до (90-100) мВ при одному градієнті температур. Максимальні значення генерованої електричної напруги у кристалів Ti_4TiS_4 фіксуються в двох областях температури: (380-520)К та (650-750) К. Темпера турну залежність величини генерованої кристалами Ti_4TiS_4 термоерс демонструє

рис. 4. Для вирощування працездатних термочутливих сполук стехіометричного складу, аналогічно до кристалів Ti_4ZrS_4 використовувалася шихта $(Ti_2S)_{69,67}(TiS_2)_{33,33}$. Температура плавлення сполуки складала при цьому 798 К. Ступінь та константа дисоціації кристалів тетратіотитанату талію складала 0,26 та $4,1 \cdot 10^{-2}$ при ентальпії плавлення 117,2 кДж/моль та ентропії плавлення 147,3 Дж/моль.К. Швидкість переміщення фронту кристалізації знаходилася в межах (7,2-10,8) мм/добу. Температура відпалу складала 548 К на протязі 720 год.

Перспективна особливість сполуки Ti_4TiS_4 полягає в здатності змінювати термоелектричні характеристики в процесі практичного використання. Шляхом температурних тренувань монокристалів Ti_4TiS_4 по методиці [8], коли кристал прогривають до області температур, де спостерігається зміна знаку у сформованій термоерс, величину генерованої термоерс вдається підвищити до (110-135) мВ (рис.4, кр.2) при градієнтах температури на торцях кристалу $\Delta T=(35 - 50)$ градусів. При

цьому максимальні значення як додатних, так і від'ємних коефіцієнтів термоерс становлять (1800-2000) мкВ/К. Проведенням температурного циклу “нагрів-охолодження” величина коефіцієнту термоерс кристалів Tl_4TiS_4 підвищується до 2800 мкВ/К. Термоелектрична добротність свіжо-синтезованих сполук Tl_4TiS_4 становить, як правило, $1,2 \cdot 10^{-3} K^{-1}$ в області температур 430-490 К та $1,4 \cdot 10^{-3} K^{-1}$ при температурах 540-600 К. Одним-двома тренувальними температурними циклами

“нагрів-охолодження” термоелектричну добротність кристалів Tl_4TiS_4 можна додатково збільшити на $0,15 \cdot 10^{-3} K^{-1}$. Бачимо, що по величинам V_α , Z , α монокристалічні зразки Tl_4ZrS_4 та Tl_4TiS_4 є конкурентно спроможними із матеріалами, що використовуються в сучасних термоелектричних перетворювачах тепла [3,4].

Електропровідність монокристалічних зразків Tl_4TiS_4 при 300 К становить $\sigma \sim 1 \cdot 10^{-6} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. У зразків Tl_4ZrS_4 електропровідність в три рази

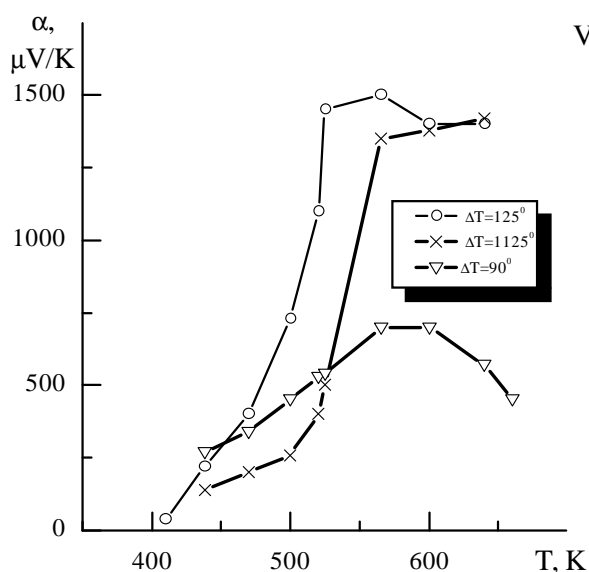


Рис.3. Температурна залежність коефіцієнту термоерс кристалів Tl_4ZrS_4 при різних градієнтах температури.

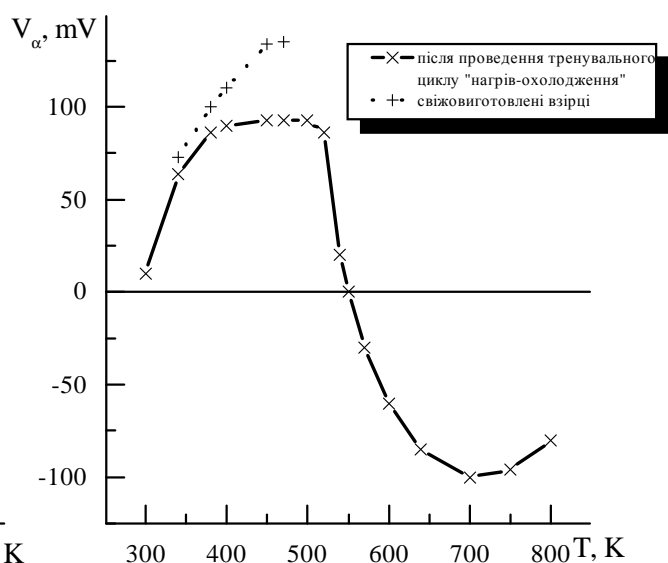


Рис.4. Вплив температури на термоерс кристалів Tl_4TiS_4 при $\Delta T=36 - 50^\circ$

краща. Нагрівання зразків Tl_4TiS_4 та Tl_4ZrS_4 до 600 К збільшує їх електропровідність до $1 \cdot 10^{-2} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ та $5 \cdot 10^{-2} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ відповідно. Адсорбція атмосферного повітря мало відчутна при кімнатних температурах, але погіршує електропровідність досліджених кристалів на 1,5-2 порядки при 500 К. Два роки “старіння” кристалів Tl_4TiS_4 погіршують електричні і термоелектричні властивості сполуки в 2 рази. Однак температурними тренувальними циклами “нагрів-охолодження” по методиці [8] термоелектричні параметри елементів на основі Tl_4TiS_4 поновляються на 75-80%.

Висновки

1. Виявлена висока термоелектрична чутливість потрійних сполук $Tl_4 - Zr(Ti)-S_4$.
2. Встановлені умови формування підвищеної термоерс у кристалів $Tl_4 ZrS_4$ та можливості її стабілізації з допомогою великих градієнтів температури.
3. Встановлені умови оптимального керування термоелектричними властивостями кристалів $Tl_4 TiS_4$, їх погіршення в процесі “старіння” та можливості їх поновлення.

Література

1. Беца В.В., Галаговець І.В., Переш Е.Ю., Попик Ю.В., Барчій І.С., Сабов М.Ю., Сабов С.С. Технологія одержан-ня і термоелектричні властивості монокристалів сполуки в системах $Tl_2S(Se)-TiS_2(Se)_2$ // Науковий вісник Ужгородського університету, серія “Фізика” - 1998, в.2, - с. 116-120.
2. Беца В.В., Попик Ю.В., Шкавро А.Т. Вплив електронних процесів при адсорбції на термоелектричні властивості монокристалів $Tl_4 TiS_4$. Вісник Київського університету, сер. фіз.-мат.наук, 2001, № 1, с.317-320.
3. Беца В.В. Термоелектричний матеріал, Патент України № 43181 А. 2003.
4. Беца В.В., Сабов М.Ю. Твердотільний елемент для формування підвищеної термоерс, Патент України № 59973 А. 2003.
5. Harman T.C., Cahn J.H., Logan M.I. Measurement of thermal conductivity by utilization of the Peltier effect// J.Appl.Phys.-1959, v.30, N 9.-p.1351-1359.
6. Айрапетянц С.В. Измерение термоэлектрических свойств полупроводников по методу Хармана при высоких температурах.- В кн. “Термоэлектрические свойства полупроводников”.- М.Л.: Изд-во АН СССР.- 1963.- с.43-47.
7. Анатичук Л.И., Выграненко Ю.В., Лусте О.Я., Пинчук И.И. Распределение потенциала при большом градиенте температуры. ФТП, 1972, 6, № 5, с.981-983.
8. Беца В.В., Попик Ю.В. Спосіб керування термоелектричними параметрами напівпровідника. Патент України, № 20443А- 1997.

THE THERMOELECTRICAL PROPERTIES OF SEMICONDUCTORS SYSTEM BASED ON THE Tl-Zr(Ti)-S

V. V. Betsa, I.V. Galagovets, E.Yu.Peresh, Yu.V.Popic,
M.Yu. Sabov

Uzhgorod National University, Uzhgorod, 54 Voloshin str., 294000

The group semiconduct materials capable to generate increasing electric volume datum for the production needs of new thermo-generators class was investigated in the present research.