

Р.О. Дзумедзей¹, І.В. Горічок¹, Л.І. Никируй¹, М.О. Галушак²

Термоелектричні властивості твердих розчинів $Pb_{1-x}Sn_xTe$

¹Фізико-хімічний інститут Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна, E-mail: fcss@pu.if.ua

²Івано-Франківський національний університет нафти і газу
вул. Карпатська 15, Івано-Франківськ, 76000, Україна

Представлено результати дослідження кінетичних параметрів (коефіцієнтів термо-ЕРС, електропровідності, теплопровідності та термоелектричної добротності) зразків $Pb_{1-x}Sn_xTe$ із різним складом $x=0,4; 0,5$ та $0,6$ виготовлених металокерамічним методом.

Ключові слова: твердий розчин, кінетичні параметри, синтез, фракція.

Стаття постуила до редакції 11.01.2012; прийнята до друку 15.03.2012.

Вступ

Плюмбум телурид та сполуки на його основі – відносяться до промислових термоелектричних матеріалів для середньотемпературного діапазону (500-700) К [1-5]. Зусилля дослідників напрямлені на пошук технологічних можливостей покращення його експлуатаційних характеристик, серед яких слід відзначити, у першу чергу, термоелектричну добротність Z ($Z = \alpha^2 \sigma / \chi$, де α – коефіцієнт термо-ЕРС, σ – питома електропровідність, χ – теплопровідність), безрозмірну термоелектричну добротність ZT , яка визначається крім того і температурою T та коефіцієнт потужності $\alpha^2 \sigma$ [3, 5].

Як слідує із приведених вище характеристик Z та ZT , їх збільшення визначається значеннями α , σ , χ , які між собою пов'язані фізичною природою матеріалу: зростання α зумовлює зменшення σ і ріст χ через спад концентрації заряду [3]. У зв'язку із цією обставиною необхідно знаходити компромісні варіанти, які б забезпечували, при „незмінній” електронній підсистемі, значне погіршення фононної складової кристала. Перспективними шляхами для цього є легування матеріалу та утворення твердих розчинів [2-4]. Крім того, важливими є технологічні деталі, які визначають мікроструктурні характеристики синтезованого матеріалу, що можуть суттєво впливати на термоелектричні параметри. Останні, не дивлячись на вже встановлені загальні принципи [6], необхідно визначати у кожному окремому випадку.

Сучасні термоелектричні перетворювачі володіють ККД на рівні (5-8) % [1]. Для отримання максимального ККД пристрою потрібно проводити оптимізацію характеристик матеріалу, яку як правило

проводять окремо для кожного матеріалу віток термоелемента [7]. Надійні матеріали для віток n-типу провідності отримуються шляхом легування плюмбум телуриду елементами V групи, зокрема $PbTe:Bi$ (2 ат. % Bi) та $PbTe:Sb$ (1,5 ат. % Sb) (уже були досліджені та опубліковані авторами даної статті) [8-10]. З матеріалом для віток p-типу провідності ситуація більш складна.

Ефективний p-PbTe отримують за допомогою сильного легування натрієм, що призводить до погіршення механічних властивостей та поступовому зниженню термоелектричної потужності, а відповідно зменшення часу експлуатації термогенератора [11]. В якості віток p-типу провідності можна використовувати матеріали на основі GeTe, проте вони є дорогими та мають високе випарування, тому реально не можуть використовуватись при температурах вищих 750 К [12]. Для цих же цілей доцільно використовувати твердий розчин $PbSnTe$, який при високих концентраціях олова має широку область гомогенності, зміщену в сторону халькогену, що і визначає діркову провідність матеріалу [13].

І. Методика експерименту

У якості вихідних компонентів для синтезу використовували свинець марки С-000 (99,9996 % Pb; 0,00005 % Bi; 0,00005 % As), телур Т-В3 (99,9997 % Pb; 0,0001 % As; 0,0001 % Sn; 0,0001 % Sb) та олово ОВЧ-000 (99,999 % Sn, 0,0001 % As, 0,0001 % Fe), взяті у відповідних масових співвідношеннях.

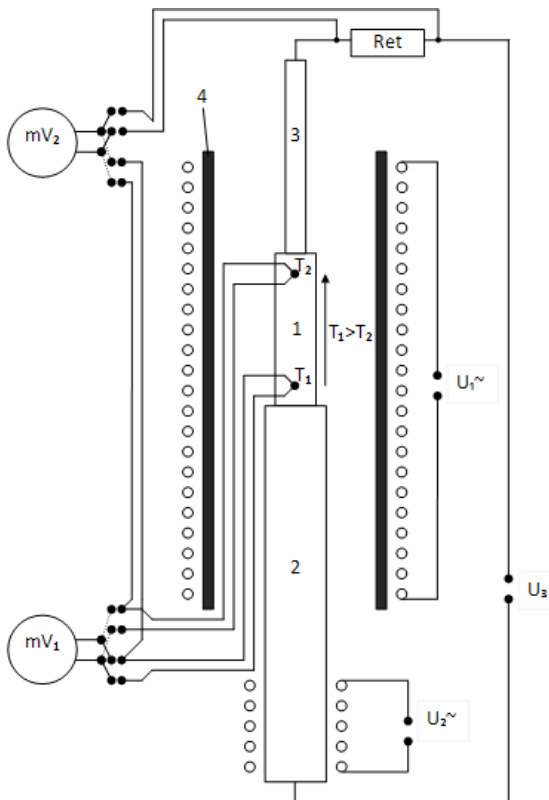


Рис. 1. Схема установки для вимірювання коефіцієнта термо-ЕРС та питомої електропровідності: 1 – зразок; 2, 3 – мідні стержні; 4 – кварцова трубка.

Синтез проводили у вакуумованих кварцових ампулах, які попередньо промивали сумішшю азотної та соляної кислот ($\text{HNO}_3:\text{HCl}$ (1:3)) протягом 2 год та кілька разів по чергово деіонізованою водою й спиртом. Заповнені відповідними компонентами ампули вакуумували до тиску $2 \cdot 10^{-4}$ мм.рт.ст., витримували 0,5 год та запаювали. Далі ампулу у муфельній печі нагрівали до температури 970 К і витримували три години, після чого нагрівали до 1290 К і витримували ще одну годину. Охолодження синтезованого матеріалу в ампулах проводили на повітрі.

Отриманий матеріал подрібнювали в агатовій ступці та виділивши фракції розміру 0,05 - 0,5 мм, пресували під тиском (0,5-1) ГПа, в результаті чого отримували циліндричної форми зразки діаметром $d = 5$ мм та $l \approx 5-10$ мм. Отримані зразки відпалювались при температурі 800 К.

Мікроструктура синтезованих зразків, а також спресованих брикетів досліджувалась на оптичному мікроскопі МІІІ-4.

Фазовий склад отриманого матеріалу (подрібненого і спресованого) визначали методами рентгенографії на установці ДРОН-3 у хромовому випромінюванні за методом порошоків у геометрії Бреґга-Брентано в діапазоні кутів сканування $20^\circ \leq 2\theta \leq 110^\circ$. Обробка результатів рентгенофазового аналізу проводилася із використанням повнопрофільного методу Рітвелда із застосуванням програмного пакету FulProf.

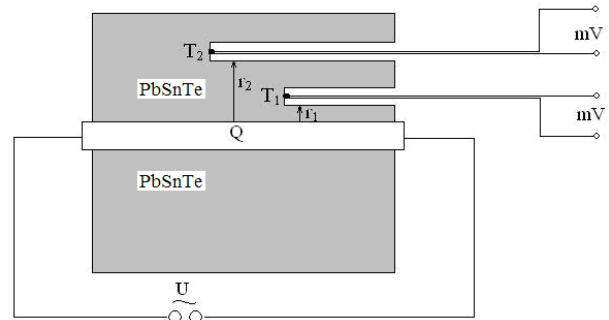


Рис. 2. Схема установки для вимірювання теплопровідності з використанням радіального теплового потоку: Q – нагрівач; T_1 і T_2 – температури термопар на відстані r_1 та r_2 .

Величину термо-ЕРС α і електропровідність σ визначали за стандартною методикою на установці, схема якої наведена на рис.1. Зразок затискається двома мідними стержнями, поміщеними у піч U_1 , яка нагріває зразок до заданої температури вимірювання. На один із мідних стержнів намотано піч U_2 для створення градієнту температури (≈ 10 К) на зразку. Вимірювання температури проводили двома ХА-термопарами поміщеними у висверлені в зразку отвори. Електропровідність визначали вимірюванням спаду напруги на зразку, генеровану джерелом постійної напруги U_3 . При цьому, одна із віток кожної термопары використовувалась як струмовід.

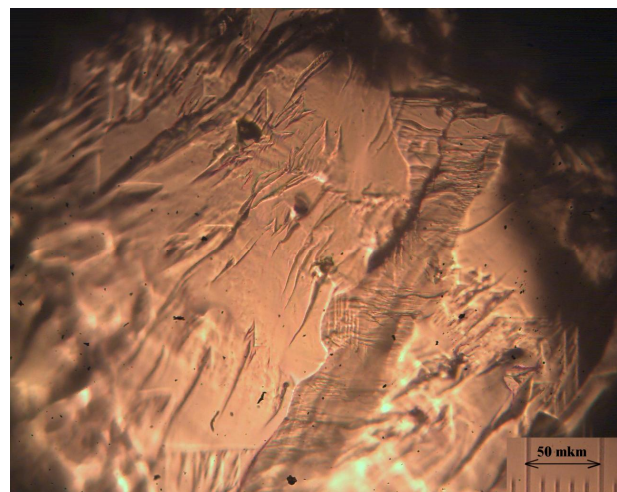


Рис. 3. Мікрофотографія сколу синтезованого злитку $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ ($x=0,5$).

Теплопровідність зразків визначали методом радіального теплового потоку [14]. З усіх стаціонарних методів вимірювання теплопровідності при високих температурах радіальний метод є, в принципі, найбільш надійним внаслідок відсутності в ньому втрат тепла. Здійснюється він у такий спосіб (рис. 2): уздовж осі циліндричного зразка поміщається нагрівач, що створює градієнт температури в радіальному напрямку. Останній вимірюється двома термопарами, розташованими вздовж радіуса. Теплопровідність обчислюється за такою формулою [14]:

T, K	$\sigma, \text{Om}^{-1}\text{cm}^{-1}$			$\alpha, \text{mKB/K}$			$\chi, \text{mBтcm}^{-1}\text{K}^{-1}$		
	x=0,4	x=0,5	x=0,6	x=0,4	x=0,5	x=0,6	x=0,4	x=0,5	x=0,6
350	1564	1814	2742	39	31	26	25	28	37
400	1208	1529	2357	63	44	33	24	25	33
450	871	1283	2031	88	61	48	22	23	30
500	706	1032	1684	119	81	62	21	22	28
550	492	809	1395	147	104	80	19	20	25
600	371	711	1182	175	128	102	18	18	22
650	298	552	994	197	153	126	18	17	21
700	271	498	802	209	169	142	19	16	20
750	254	443	756	215	180	155	20	17	19

$$\chi = q \ln \left(\frac{r_1}{r_2} \right) \frac{1}{2\pi(T_1 - T_2)}, \quad (1)$$

де q – електрична потужність на одиницю довжини нагрівача; r – відстань від центра зразка до термопари; T – температура в цій точці.

II. Результати дослідження та їх аналіз

За описаною вище методикою приготовлені зразки $Pb_{1-x}Sn_xTe$ із різним складом $x=0,4; 0,5$ та $0,6$ були використані для дослідження кінетичних параметрів у температурному діапазоні (300–800) K. Концентрація носіїв (дірок) при кімнатній температурі в досліджуваних зразках складала $(1,6\text{--}3,5) \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

На мікрофотографії сколу синтезованого і охолодженого злитку $Pb_{1-x}Sn_xTe$ ($x=0,5$) спостерігається напрямлений дендритний ріст мікрокристалів (рис. 3). Ріст дендритів починається, найбільш ймовірно, при охолодженні ампули від її

стінок і напрямлений до центру злитку.

У таблиці наведені значення коефіцієнтів термо-ЕРС, електропровідності та теплопровідності для різного складу при різних температурах. Характер зміни кінетичних параметрів при введенні олова пов'язаний із зменшенням ширини забороненої зони, а відповідно, зменшенням ефективної маси дірок.

Проаналізувавши табличні значення електропровідності, помітно, що вона має відносно високі величини (завдяки зменшенню ефективної маси дірок і високій електроактивності вакансій металу) та плавну залежність від температури (за рахунок домішкового розсіювання).

Значення коефіцієнта термо-е.р.с. також має плавну залежність від температури. При високих температурах (близьких до 800 K) його значення досягає оптимальної величини для однозонного напівпровідника (~200 мкВ/К).

При низьких температурах (300–450 K) для зразків із $x=0,4$ та $0,5$ спостерігається зниження коефіцієнту теплопровідності за рахунок переважання граткової складової. Цей факт можна

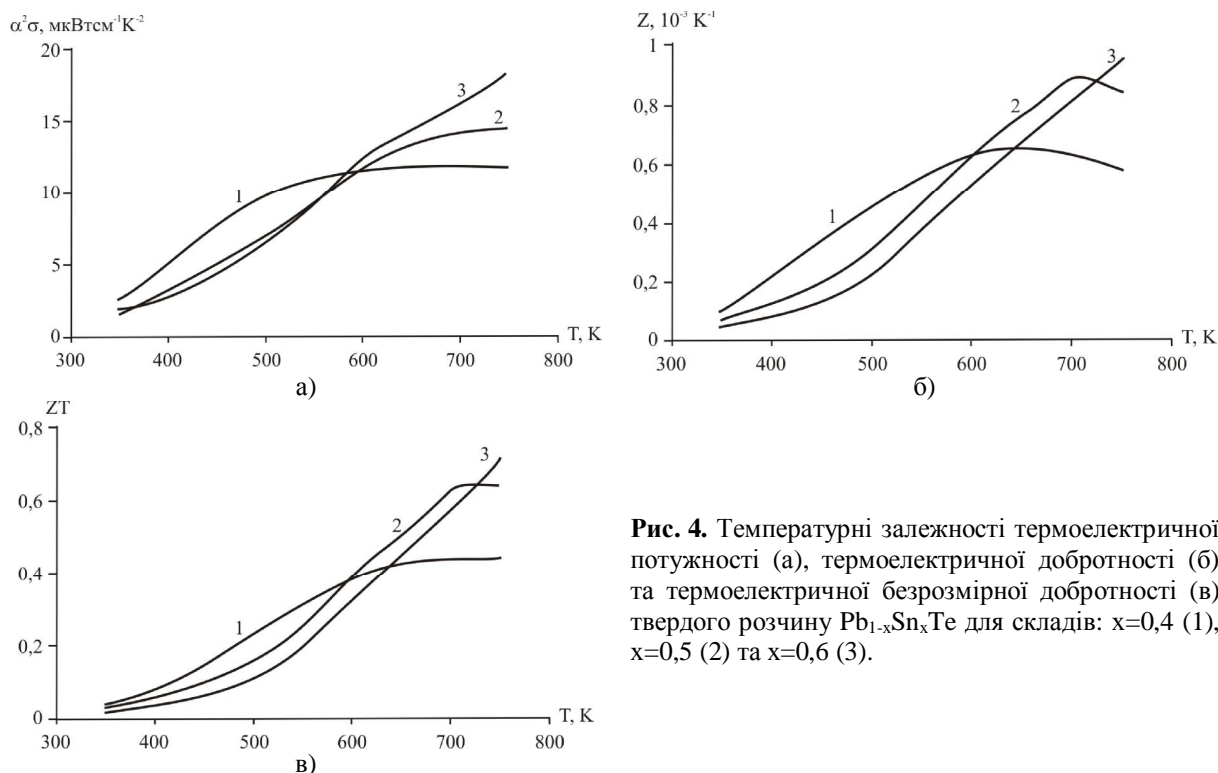


Рис. 4. Температурні залежності термоелектричної потужності (а), термоелектричної добротності (б) та термоелектричної безрозмірної добротності (в) твердого розчину $Pb_{1-x}Sn_xTe$ для складів: $x=0,4$ (1), $x=0,5$ (2) та $x=0,6$ (3).

пояснити слабкою залежністю теплопровідності від температури, що є наслідком присутності домішкової компоненти розсіювання фононів. Для зразків із $x=0,6$ подібного зниження теплопровідності не спостерігається, оскільки дані зразки володіють найбільшими значеннями концентрації носіїв і електронна складова теплопровідності має значно вищі значення.

На основі експериментальних значень кінетичних параметрів нами були підраховані термоелектрична потужність, термоелектрична добротність та термоелектрична безрозмірна добротність (рис. 4). Як видно для зразків із $x=0,4$ та $x=0,5$ спостерігається вихід на насичення величин a^2s , Z та ZT (рис. 4, криві 1 та 2 відповідно), причому із збільшенням вмісту телуриду олова насичення настає при вищих температурах. Максимального значення даних величин досягається для зразків із $x=0,6$ (рис. 4, криві 3) при температурах близьких до 800 К. Даний факт в першу чергу пов'язаний із зменшенням ширини забороненої зони, що призводить до зниження ефективної маси, а відповідно до росту електропровідності.

Висновки

1. Синтезовано твердий розчин $Pb_{1-x}Sn_xTe$ із

різним складом $x=0,4; 0,5$ та $0,6$.

2. Виконано вимірювання кінетичних параметрів для широкого діапазону температур (300-800) К.

3. Проведено аналіз значень коефіцієнтів термо-ЕРС, електропровідності та теплопровідності для різного складу при різних температурах.

Автори висловлюють вдячність проф. Фреїку Д.М. за постановку задач досліджень та обговорення їх результатів.

Робота частково фінансується в межах наукових проектів МОН України (державні реєстраційні номери 0111U001766, 0107U006768) та ДФФД МОН України (державний реєстраційний номер 0111U005500).

Дзумедзей Р.О. – аспірант кафедри ФХТТ;
Горічок І.В. – кандидат хвмічних наук, науковий співробітник;
Никируй Л.І. – кандидат фізико-математичних наук, доцент;
Галушак М.О. – доктор фізико-математичних наук, професор.

- [1] А.В. Дмитриев, И.П. Звягин Современные тенденции развития физики термоэлектрических материалов // *Успехи физических наук* **180**(2) сс. 821-838 (2010).
- [2] Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова. Полупроводниковые материалы на основе соединений AIVBVI. Наука. М. 195с. (1987).
- [3] В.М. Шперун, Д.М. Фреїк, Р.І. Запхляк. Термоелектрика телуриду свинцю та його аналогів. Плай. Івано-Франківськ. 250 с. (2000).
- [4] Д.М. Фреїк, В.Ф. Пасічник, В.В. Борик, Б.С. Дзундза, О.Л. Соколов. Фізико-хімічні проблеми напівпровідникового матеріалознавства. Т.1. Кристали AIVBVI. Видавничо-дизайнерський відділ ЦІТ Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Івано-Франківськ. 338с. (2007).
- [5] Л.И. Анатичук. Термоэлементы и термоэлектрические устройства. Наукова думка. К. 768 с. (1979).
- [6] Є.П. Сабо. Технологія халькогенідних термоелементів. Підвищення термоелектричної ефективності // *Термоелектрика* **4** сс.49–57 (2000).
- [7] О.И. Марков. Об оптимизации концентрации носителей заряда ветви охлаждающего термоэлемента // *Журнал технической физики* **75**(6) сс. 132-133 (2005).
- [8] Л.І. Никируй, Р.О. Дзумедзей, М.О. Галушак, Т.П. Гевак, Ю.В. Бандура Термоелектричні властивості легованого телуриду свинцю $PbTe:Bi(Sb)$ // *Фізика і хімія твердого тіла* **12**(3) сс. 589-593 (2011).
- [9] Л.І. Никируй, Р.О. Дзумедзей, Ю.В. Бандура, Т.П. Гевак Теплопровідність легованих кристалів $PbTe:Bi(Sb)$. Теоретичні основи та розрахунок // *Фізика і хімія твердого тіла* **12**(4) сс. 882-887 (2011).
- [10] Л.І. Никируй, Р.О. Дзумедзей, Ю.В. Бандура, Т.П. Гевак Термоелектрика легованих кристалів $PbTe:Bi(Sb)$ у широкому температурному інтервалі // *Фізика і хімія твердого тіла* **13**(1) сс. 230-233 (2012).
- [11] Г.Т. Алексеева, Е.А. Гуриева, П.П. Константинов, Л.В. Прокофьева, М.И. Федоров Термоэлектрическая эффективность $PbSe$ при гетеро- и изовалентном легировании // *ФТП* **30**(11) сс. 2159-2163 (1996).
- [12] Г.Т. Алексеева, М.В. Ведерников, Е.А. Гуриева, Л.В. Прокофьева, Ю.И. Равич Концентрация дырок и термоэлектрическая эффективность твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xTe<Te>$ // *ФТП* **34**(8) сс. 935-939 (2000).
- [13] В.Л. Кузнецов, В.П. Зломанов Фазовая диаграмма системы свинец-олово-телур // *Неорган. материалы* **35**(3) сс. 263-276 (1999).
- [14] Д.М. Фреїк, Р.Я. Михайльонка, В.М. Кланічка. Методи вимірювання теплопровідності напівпровідникових матеріалів. // *Фізика і хімія твердого тіла* **5**(1) сс. 173-191 (2004).

R.O. Dzumedzey¹, I.V. Gorichok¹, L.I. Nukuruy¹, M.O. Galushak²

Features Thermoelectricity of Solid Solutions $Pb_{1-x}Sn_xTe$ ($x=0,4; 0,5; 0,6$)

¹*Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University*

57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, E-mail: fcss@pu.if.ua

²*Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas,*

15, Karpatska Str., Ivano-Frankivsk, 76019, Ukraine

Investigation results of kinetic parameters (coefficients of thermal emf, electrical conductivity, thermal conductivity and figure of merit) samples $Pb_{1-x}Sn_xTe$ with different composition $x = 0.4, 0.5$ and 0.6 made by metal method.

Key words: solid solution, kinetic parameters, synthesis, fraction.