

УДК 539.2:621.315.548.0:612.029.62
PACS NUMBER (s): 78.55.HX, 78.40.HA, 71.35.CC.

ISSN 1729-4428

Ю.В. Лисюк, В.В. Прокопів

Синтез і термоелектричні властивості легованих стибієм і бісмутом кристалів плюмбум телуриду

*Фізико-хімічний інститут Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, Україна, e-mail: fcss@pu.if.ua*

Представлено результати дослідження термоелектричних властивостей виготовлених металокерамічним методом зразків бездомішкового та легованого сурмою і вісмутом плюмбум телуриду. Встановлена кореляція між технологічними факторами і термоелектричними параметрами отриманих матеріалів.

Ключові слова: плюмбум телурид, синтез, термоелектричний матеріал.

Стаття постуила до редакції 15.01.2012; прийнята до друку 15.06.2012.

Вступ

Підвищення ефективності перетворення теплової енергії в електричну залишається актуальною проблемою. Генератори на основі твердотільних термоелектричних модулів мають ряд переваг над традиційними: простота конструкції, відсутність рухомих частин і, відповідно — безшумність роботи та висока надійність, можливість мініатюризації без втрати ефективності. Однак через достатньо низький ККД (6 - 9 %) вони не набули широкого використання, окрім спеціальних областей: космічні апарати, кораблі, електроніка, портативні холодильні агрегати, охолодження інфрачервоних датчиків і інше [1, 2].

Ефективність матеріалів, що використовуються в термоелектричних перетворювачах, визначається величиною безрозмірної термоелектричної добротності:

$$ZT = \frac{\alpha^2 \sigma T}{k} \quad (1)$$

Тут α – коефіцієнт термо-ЕРС, σ – питома електропровідність, k – теплопровідність, $T = (T_1 + T_2) / 2$ – робоча або середня температура (T_1 і T_2 - температури гарячого і холодного контактів відповідно). Таким чином, для мінімізації непродуктивних витрат енергії у перетворювачах (омічні і за рахунок теплопровідності) необхідно забезпечити низьку теплопровідність та високі значення електропровідності σ і коефіцієнта термо-ЕРС α матеріалу.

Для виробництва термоелектричних модулів, що функціонують у області температур (200-400) °С широко використовується плюмбум телурид [2-3]. Підвищення термоелектричної ефективності можна досягти шляхом модифікації хімічного складу та опти-

мізації технологічних процесів виготовлення брикетів: температури синтезу, розміру фракцій, тиску пресування, температур відпалу та ін. Зокрема, в останні роки помітно зріс інтерес до дослідження процесів легування кристалів плюмбум телуриду елементами п'ятої групи [4-5], що за певних умов призводить до оптимізації параметрів матеріалу: зростання електропровідності зразків та зменшення їх теплопровідності. Проте, не дивлячись на вже встановлені загальні принципи легування PbTe:Sb (Bi), не до кінця вирішеними залишаються деякі суто технологічні питання. З огляду на це, метою даної роботи є дослідження впливу технології виготовлення термоелектричних зразків PbTe, PbTe:Bi (Sb) та їх термічної обробки на коефіцієнт термо-ЕРС і питому електропровідність.

І. Методика експерименту

Синтез бездомішкового і легованого плюмбум телуриду проводили шляхом сплавлення компонентів у вакуумованих кварцових ампулах, які попередньо промивали сумішшю азотної та соляної кислот ($\text{HNO}_3:\text{HCl}$ (1:3)) на протязі 2 год і кілька разів по чергово деіонізованою водою та спиртом. У якості вихідного матеріалу для синтезу використовували високочисті (99,999 %) компоненти (Pb, Te, Bi, Sb). 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.

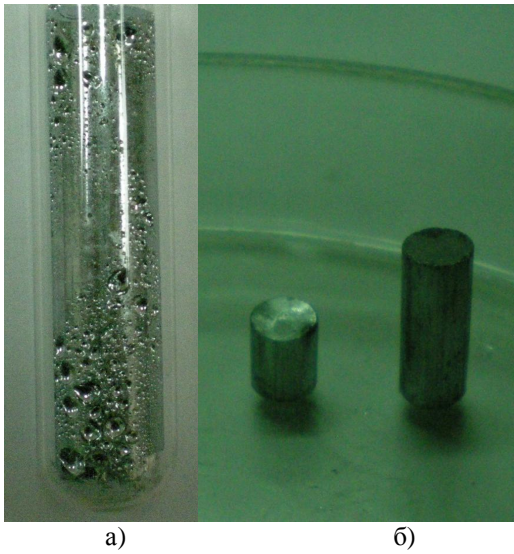


Рис. 1. Синтезований злиток PbTe (а) та пресовані термоелектричні зразки (б).

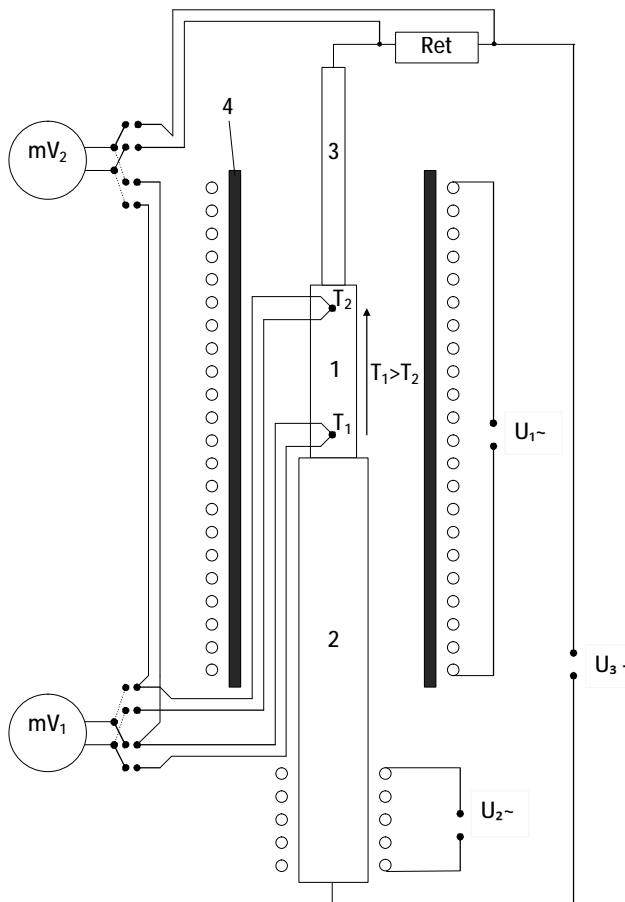


Рис. 2. Установка для вимірювання коефіцієнта термо-ЕРС та питомої електропровідності. 1 – зразок; 2, 3 – мідні стержні; 4 – кварцова трубка.

Отриманий матеріал подрібнювали у 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 з $d = 5$ мм та $l \approx (5-10)$ мм (рис. 1).

Фазовий склад синтезованого матеріалу (подрібненого і спресованого) визначали методами рентгенографії на установці ДРОН-3 у хромовому випромінюванні за методом порошків у геометрії Бреґґа-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. Фазовий склад синтезованих матеріалів за вибраних технологічних умов відповідав стандартним характеристикам структури для п्लомбум телуриду.

Величину термо-ЕРС (α) і питому електропровідність (σ) визначали за стандартною методикою на установці схема якої наведена на рис.2. Зразок поміщали двома мідними стержнями і поміщали у піч. Один з мідних стержнів нагрівається для створення градієнту температури (≈ 10 С) на зразку. Вимірювання температури проводили двома ХА-термопарами, поміщеними в отвори висверлені у зразку. Електропровідність визначали вимірюючи спад напруги на зразку, генеровану джерелом постійної напруги U_3 . При цьому, одна з віток кожної термопари використовувалась як струмовід.

Теплопровідність зразків визначали методом радіального теплового потоку [6], який при високих температурах вимірювання є найбільш надійним внаслідок відсутності в ньому втрат тепла. Здійснюється він у такий спосіб (рис. 3). Уздовж осі циліндричного зразка поміщається нагрівач, що створює градієнт температури в радіальному напрямку. Останній вимірюється двома термопарами T_1, T_2 (рис. 3) Теплопровідність обчислюється згідно виразу:

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

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

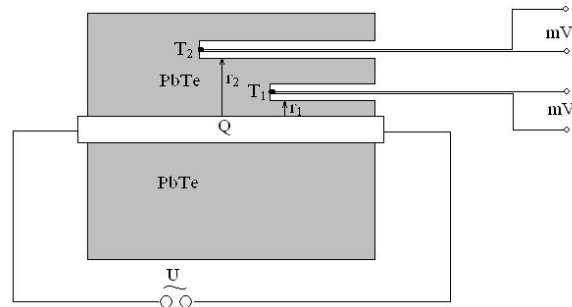


Рис. 3.Схема установки для вимірювання теплопровідності методом радіального теплового потоку: Q – нагрівник; T_1, T_2 – температури термопар на відстані r_1 та r_2 . [6].

II. Результати дослідження та їх аналіз

Чистий пльомбум телурид, синтезований із шихти стехіометричного складу, має електронну провідність. Коефіцієнт термо-ЕРС з ростом температури зростає від $\alpha \approx 50$ мкВ/К при температурі $T \approx 50$ °С до значень $\alpha \approx 250$ мкВ/К при температурі $T \approx 200$ °С (рис. 4). Питома електропровідність у цьому температурному діапазоні також зростає

від $\sigma \approx 20$ (Ом·см)⁻¹ ($T \approx 20$ °С) до $\sigma \approx 100$ (Ом·см)⁻¹ ($T \approx 300$ °С).

Питома електропровідність легованих стибієм холоднопресованих зразків складу $Pb_{49.75}Te_{50.00}Sb_{0.25}$ не відрізняється суттєво від бездомішкових зразків: при кімнатній температурі вона становить ≈ 20 (Ом·см)⁻¹ і зростає при $T = 300$ С до значення ≈ 120 (Ом·см)⁻¹ (рис. 5). Коефіцієнт термо-ЕРС з ростом температури теж збільшується від 150 мкВ/К при $T \approx 100$ °С до 270 мкВ/К при $T \approx 250$ °С.

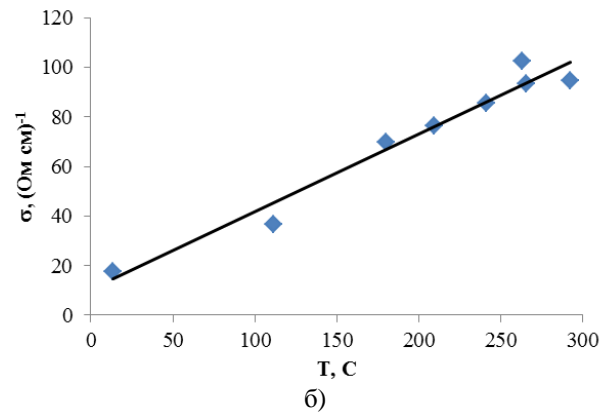
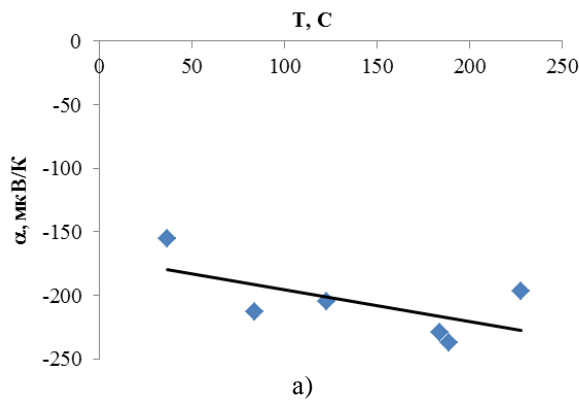


Рис. 4. Залежність коефіцієнта термо-ЕРС α (а), питомої електропровідності σ (б) від температури T зразка $PbTe$, виготовленого методом холодного пресування.

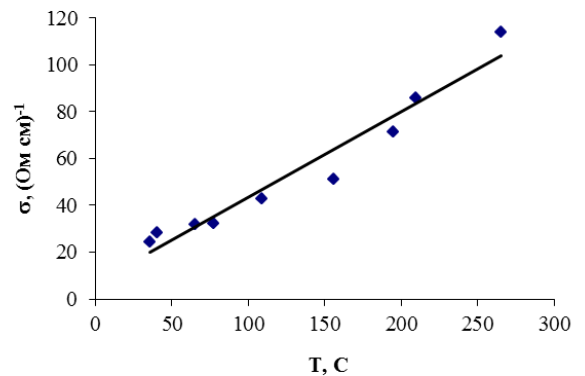
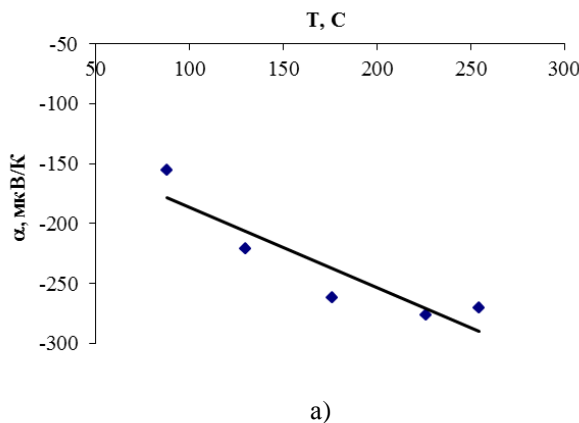


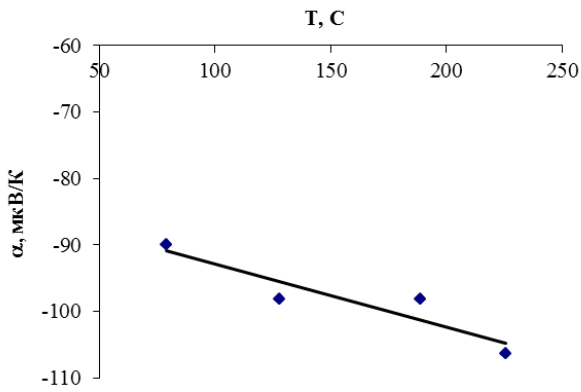
Рис. 5. Залежність коефіцієнта термо-ЕРС α (а) та питомої електропровідності σ (б) від температури T зразка $Pb_{49.75}Te_{50.00}:Sb_{0.25}$, виготовленого методом холодного пресування.

Відпал холодно пресованих зразків на повітрі призводить до суттєвої зміни їх властивостей. Так витримка $PbTe:Sb$ протягом 6 год на повітрі при температурі $T = 220$ °С зумовлює зростання питомої електропровідності більш ніж у три рази, досягаючи при температурах $T > 100$ °С значень $\sigma \approx 450$ (Ом·см)⁻¹. Коефіцієнт термо-ЕРС при цьому зменшується до $\alpha \approx -100$ мкВ/К (рис. 6).

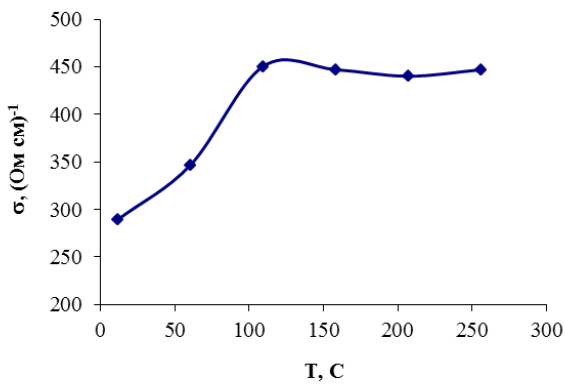
Збільшення температури відпалу до $T = 270$ °С

призводить до значного погіршенні термоелектричних параметрів зразків, легованих стибієм: коефіцієнт термо-ЕРС зменшується вдвічі а питома електропровідність практично не змінюється і залишається такою ж як і у невідпалених зразках.

Важливо зазначити, що питома електропровідність та коефіцієнт термо-ЕРС відпалених зразків, на відміну від невідпалених, є стабільними і не змінюються при кількох циклах нагрівання-охолодження.



а)



б)

Рис. 6. Залежність коефіцієнта термо-ЕРС α (а) та питомої електропровідності σ (б) від температури T зразка $\text{Pb}_{49.75}\text{Te}_{50.00}\text{Sb}_{0.25}$ після відпалу при $T = 220^\circ\text{C}$ на протязі 6 год.

Легування плумбум телуриду бісмутом у кількості 0.05 ат. % та 1.00 ат. % призводить до суттєвого росту електропровідності матеріалу, особливо відпаленого на повітрі при температурі 220°C . В той же час коефіцієнт термо-ЕРС є дуже низьким як для невідпалених (рис. 7) так і відпалених (рис. 8) зразків, а максимальні значення не перевищують 150 мкВ/К та 60 мкВ/К , відповідно. Коефіцієнт термо-ЕРС для невідпалених зразків з концентрацією домішки 1.00 ат. % Bi є меншим в середньому на 20 мкВ/К аніж для зразків з концентрацією 0.05 ат. % Bi (рис.6). Враховуючи концентраційну поведінку питомої електропровідності, яка зростає зі збільшенням кількості домішки, можна сказати, що електрична дія домішки бісму є закономірною: зростання кількості введеної домішки призводить до росту концентрації носіїв, що збільшує електропровідність та водночас зменшує коефіцієнт термо-ЕРС.

Відпал холодно пресованих зразків PbTe:Bi протягом 6 год на повітрі при температурі $T = 220^\circ\text{C}$ удвічі зменшує коефіцієнт термо-ЕРС, а електропровідність зростає до значень $\sigma > 1400\text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$. Температурна залежність електропровідності відпалених зразків характеризується складною залежністю, тоді як коефіцієнт термо-ЕРС суттєво не змінюється у досліджуваному інтервалі температур – $(50 - 250)^\circ\text{C}$.

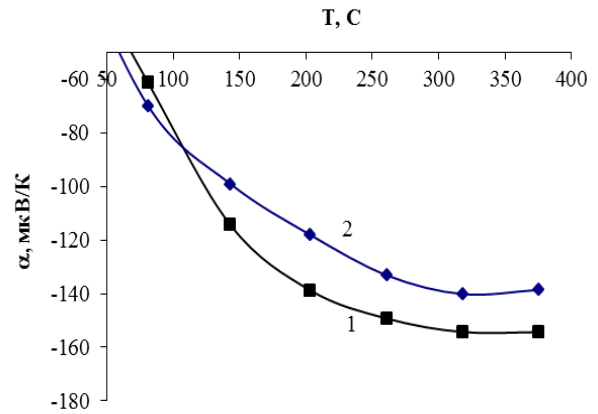
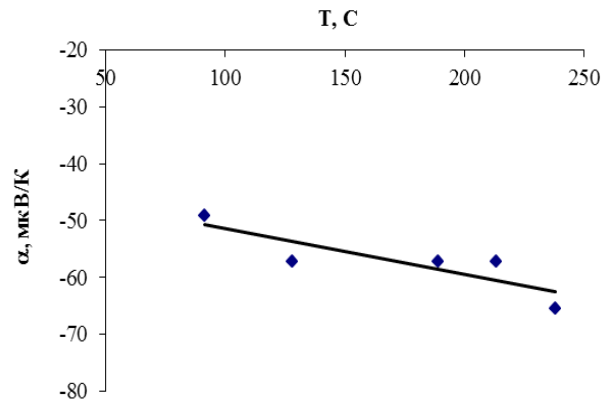
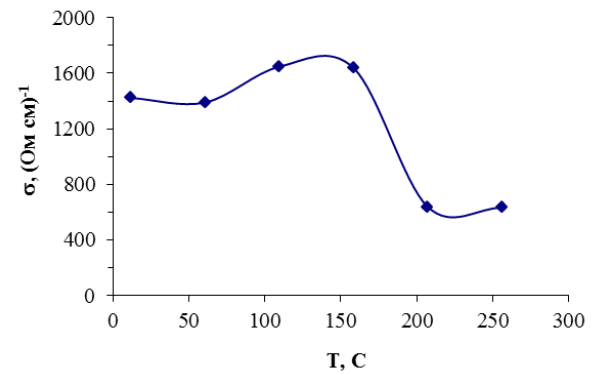


Рис. 7. Залежність коефіцієнта термо-ЕРС (α) для брикетів термоелектричного плумбум телуриду, легovanого бісмутом PbTe:Bi (1 – $\text{Bi} = 0.05$ ат. %, 2 – $\text{Bi} = 1.00$ ат. %) від температури T зразків, виготовлених методом холодного пресування.



а)



б)

Рис. 8. Залежність коефіцієнту термо-ЕРС α (а) та питомої електропровідності σ (б) від температури зразка PbTe:Bi (1.00 ат. % Bi) після відпалу при $T = 220^\circ\text{C}$ на протязі 6 год.

Таким чином, отримані результати дозволяють розрахувати термоелектричну потужність P металокерамічних зразків, виготовлених на основі бездомішкового та легovanого елементами п'ятої групи плумбум телуриду. Так для чистого PbTe при температурі $T = 250^\circ\text{C}$ для холодно пресованих зразків $\alpha^2\sigma \approx 4,4\text{ мкВт/(K}^2\text{см)}$. Легування стибієм збільшує

дану величину при тій же температурі до значень 7,8 мкВт/(К²см), а бісмутом – зменшує до 2,7 мкВт/(К²см). Низьке значення для холодно пресованих зразків PbTe:Bi зумовлене дуже низьким коефіцієнтом термо-ЕРС, ймовірно через високу концентрацію вільних носіїв заряду. Відпал зразків збільшуючи електропровідність та одночасно зменшуючи коефіцієнт термо-ЕРС, не міняє суттєво термоелектричну потужність досліджуваних матеріалів. Для легованого стибієм матеріалу вона становить 5,4 мкВт/(К²см), а бісмутом – 4,4 мкВт/(К²см).

Визначена методом радіального теплового потоку питома теплопровідність бездомішкових кристалів у діапазоні температур T = (50-300) °C є практично сталою величиною, а її абсолютне значення становить $\chi \approx 0,006$ Вт/(см·К·с). Припускаючи, що при легуванні кристалів стибієм ця величина суттєво не зміниться, для PbTe:Sb можна приблизно оцінити величину термоелектричної добротності: $Z \approx 0,9 \cdot 10^{-3}$ К⁻¹.

Висновки

1. Проведено синтез і досліджено термоелектричні властивості бездомішкового та легованого стибієм і бісмутом пльомбум телуриду.

3. Встановлено, що відпал на повітрі зразків, приготовлених методом холодного пресування, призводить до стабілізації термоелектричних параметрів, які не змінюються при подальших процесах «нагрівання-охолодження».

3. Показано, що оптимальні термоелектричні властивості для n-віток термомодулів має пльомбум телуриду легований стибієм 0,25 ат.% Sb, термоелектрична добротність яких становить $Z \approx 0,9 \cdot 10^{-3}$ К⁻¹.

Лисюк Ю.В. – аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла;

Прокопів В.В. – кандидат фізико-математичних наук, професор.

- [1] M.S. Dresselhaus, G. Ghen, M.I. Rang, R. Yang, H. Lee, D. Wang, Z. Ren, J-P. Fleurial, P. Gogna. New Directions for Low-Dimensional Thermoelectric Materials // *Adv. Mater.* (19), pp. 1043-1053 (2007).
- [2] А.В. Дмитриев, И.П. Звягин. Современные тенденции развития физики термоэлектрических материалов // *УФН*, **180**(8), сс. 821-838 (2010).
- [3] В.М. Шперун, Д.М. Фреїк, Р.І. Запхляк. *Термоелектрика телуриду свинцю та його аналогів*. Плай, Івано-Франківськ.. 250 с. (2000).
- [4] P.-W. Zhu, Y. Imai, Y. Isoda, Y. Shinohara, X.-P. Jia, G.-T. Zou. High thermoelectric properties of PbTe doped with Bi₂Te₃ and Sb₂Te₃ // *Chin. Phys. Lett.* **22**(8), зз. 2103-2105 (2005).
- [5] M. Jaworski Christopher, Tobola Janusz, E.M. Levin, Schmidt-Rohr Klaus, Heremans Joseph. Antimony as an amphoteric dopant in lead telluride // *Physical Review B.* **80**, pp. 125208-1–125208-10 (2009).
- [6] 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).

Yu.V. Lysyuk, V.V. Prokopiv

Synthesis and Thermoelectric Properties of Antimony and Bismuth Doped of Lead Telluride

Vasyl Stefanyk Prekarpathian University, Shevchenko Str., 57, Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine, E-mail: fcss@pu.if.ua

The results of the study of thermoelectric properties of undoped lead telluride samples and doped with antimony or bismuth and fabricated by metal-ceramic method. Revealed a correlation between technological factors and thermoelectric parameters of the materials.