

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

ISSN 1729-4428

Д.М. Фреїк, І.В. Горічок, Р.О. Дзумедзей, Ю.В. Лисюк, В.П. Кознюк, А.П. Кознюк

Синтез і термоелектричні властивості PbTe:Sb

*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 п्लомбум телуриду легованого сурмою. Встановлена кореляція між технологічними факторами і термоелектричними параметрами отриманого матеріалу.

Ключові слова: п्लомбум телурид, синтез, термоелектричний матеріал.

Стаття поступила до редакції 15.10.2011; прийнята до друку 15.12.2011.

Вступ

Телурид свинцю – широковідомий термоелектричний матеріал, властивості якого можуть бути покращенні шляхом модифікації хімічного складу, зокрема легуванням, та оптимізації технологічних процесів виготовлення термоелектричних брикетів: температури синтезу, розмір фракцій, тиск пресування, відпал та ін.

В останні роки помітно зріс інтерес до дослідження властивостей п्लомбум халькогенідів легованих елементами п'ятої групи [1]. Згідно даних [2], домішки Sb і Bi в PbTe є донорами, при чому частка електрично активних атомів відчутно менша 1. Можна дати два пояснення останньому факту: або значна кількість атомів утворює електрично неактивні комплекси в ґратці сполуки (типу Sb_2Te_3), або домішка розподіляється між катійною (де вона є донором) і аніонною (де вона є, ймовірно, акцептором) підґратками [1, 3, 4]. В роботах [1, 5] методом емісійної месбаурівської спектроскопії на ізотопі ^{119}Sb (^{119m}Sn) показано, що домішкові атоми стибію в підґратках п्लомбум халькогенідів розподіляються між катійними і аніонними підґратками, при чому в електронних зразках основна частка стибію локалізується в аніонній підґратці, а в діркових зразках – в катійній підґратці.

Таким чином легування стибієм п्लомбум телуриду повинно призводити до оптимізації термоелектричних параметрів матеріалу: зростання електропровідності зразків та зменшення їх теплопровідності. Проте, не дивлячись на вже встановлені загальні принципи легування PbTe:Sb, не до кінця вирішеним залишається питання про вплив технології приготування зразків на механізм входження домішки вісмуту у кристалічну ґратку телуриду свинцю та її вплив

на термоелектричну ефективність матеріалу вцілому.

Тому метою цієї роботи було дослідження впливу технології виготовлення зразків PbTe:Sb та їх термічної обробки на коефіцієнт термо-ЕРС та питому електропровідність.

І. Методика експерименту

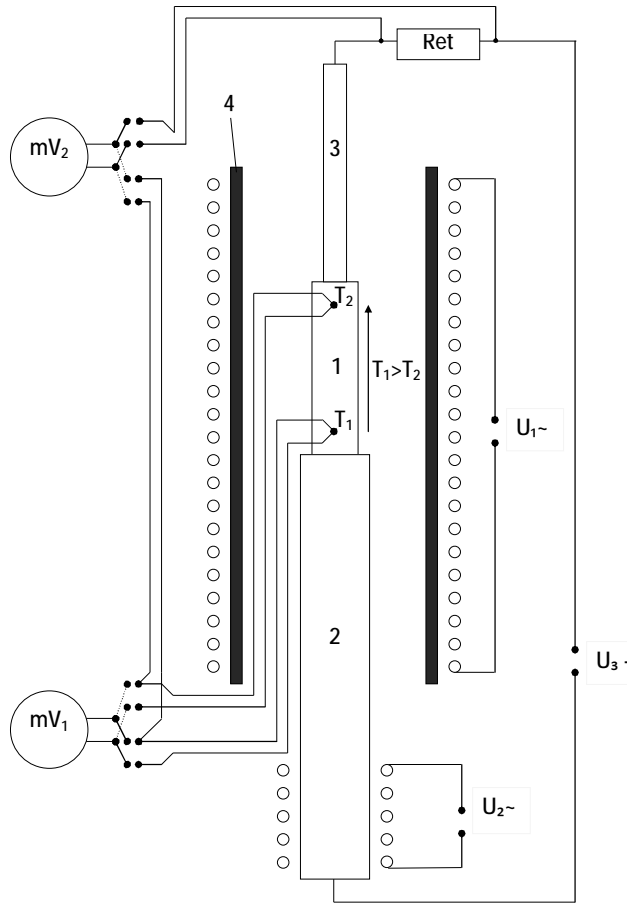
У якості вихідних компонентів для синтезу використовували високочисті (99,999 %) компоненти. Синтез проводили у вакуумованих кварцових ампулах, які попередньо промивали сумішшю азотної та соляної кислот ($HNO_3:HCl$ (1:3)) на протязі 2 год та кілька разів по чергово деіонізовану водою та спиртом. Заповнені 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 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.

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

Фазовий склад отриманого матеріалу (подрібненого і спресованого) визначали методами рентгенографії на установці ДРОН-3 у хромовому випромінюванні за методом порошків у геометрії Бреґга-Брентано в діапазоні кутів сканування $20^\circ \leq 2\theta \leq 110^\circ$. Обробка результатів рентгенофазово-

го аналізу проводилася із використанням повнопрофільного методу Рітвелда із застосуванням програмного пакету FulProf.



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 з мідних стержнів намотано піч U_2 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 струмомовід.

II. Результати дослідження та їх аналіз

Результати проведених мікроструктурних досліджень синтезованих матеріалів та пресованих брикетів представлені на рис. 2 та рис. 3. Фазовий склад синтезованого матеріалу за вибраних технологічних умов відповідає стандартним характеристикам структури для плюмбум телуриду.

Леговані сурмою зразки складу $Pb_{49.75}Te_{50.00}Sb_{0.25}$ володіють електронною провідністю. Питома електропровідність холоднопресованих зразків при кімнатній температурі становить ≈ 20 (Ом·см) $^{-1}$ і зростає з ростом температури, набуваючи при $T = 300$ С значення ≈ 120 (Ом·см) $^{-1}$ (рис. 4). Дані значення є значно нижчими від електропровідності зразків отриманих методом гарячого пресування і водночас на порядок вищими за відповідні значення для нелегованих зразків отриманих методом холодного пресування (≈ 1 (Ом·см) $^{-1}$). Коефіцієнт термо-ЕРС з ростом температури теж зростає від 150 мкВ/К при $T \approx 100$ С до 270 мкВ/К при $T \approx 250$ С.

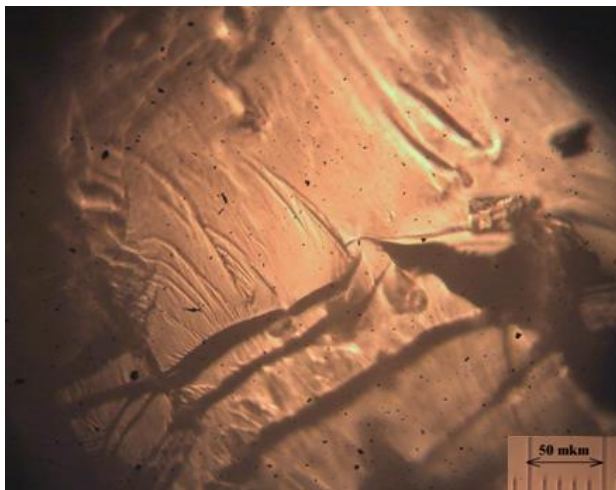


Рис. 2. Мікрофотографії сколів синтезованих злитків $Pb_{49.75}Te_{50.00}:Sb_{0.25}$.

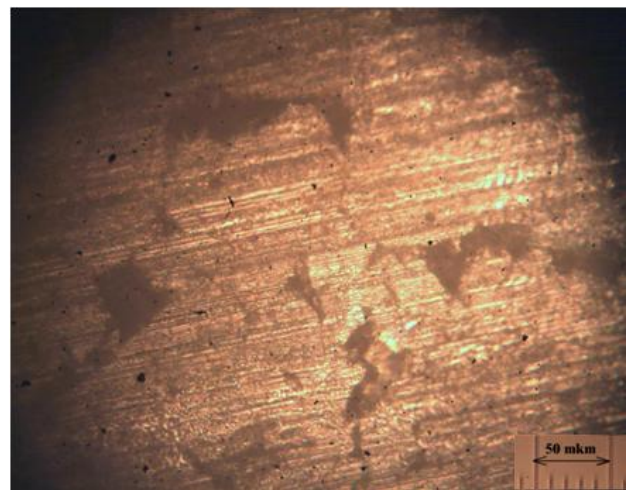
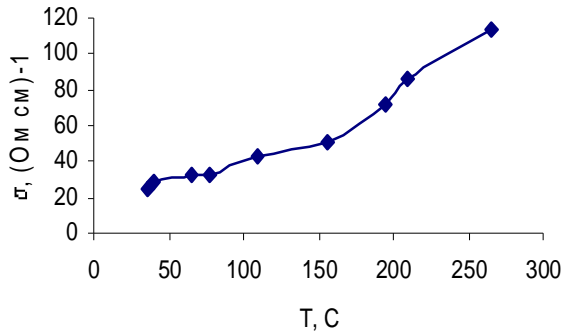


Рис. 3. Мікрофотографії пресованих брикетів $Pb_{49.75}Te_{50.00}:Sb_{0.25}$.

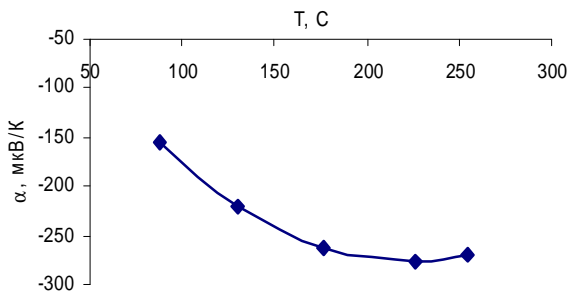
Рис. 1. Установка для вимірювання коефіцієнта термо – ЕРС та питомої електропровідності. 1 – зразок; 2, 3 – мідні стержні; 4 – кварцова трубка.

Величину термо-ЕРС α і питому електропровідність σ визначали за стандартною методикою на

Термоелектрична потужність холоднопресованих зразків становить $\alpha^2 \sigma \approx 6,7$ мкВт/(К 2 см) при $T = 200$ С.



a)



б)

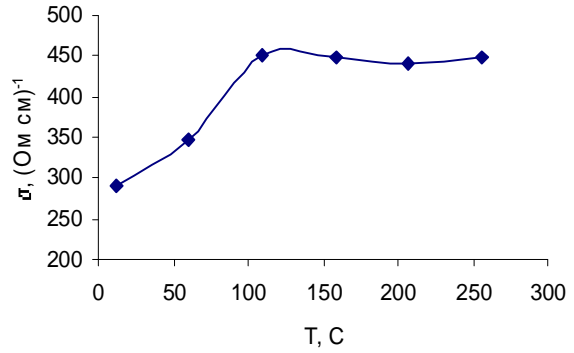
Рис. 4. Залежність питомої електропровідності σ (а) та коефіцієнта термо-Е.Р.С. α (б) від температури T зразка $\text{Pb}_{49.75}\text{Te}_{50.00}\text{Sb}_{0.25}$ пресованого з фракції розміром $d = 0,05 - 0,5$ мм.

Оскільки холоднопресовані зразки характеризуються відносно низькою питомою електропровідністю то з метою її підвищення було проведено відпал термоелектричних брикетів PbTe:Sb на повітрі.

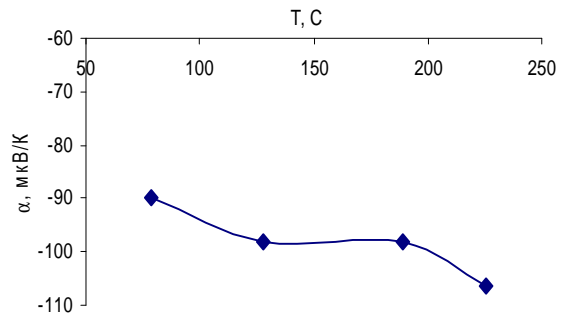
В результаті проведених досліджень, встановлено, що електропровідність холодно пресованих зразків PbTe:Sb відпалених протягом 6 год на повітрі при температурі $T = 220$ C, зростає більш ніж у три рази, досягаючи при температурах $T > 100$ C значень $\sigma \approx 450 (\text{Ohm}\cdot\text{cm})^{-1}$. Проте коефіцієнт термо-ЕРС в результаті відпалу зменшується до $\alpha \approx -100$ мкВ/К. Термоелектрична потужність відпалених зразків при $T = 200$ C становить $\alpha^2\sigma = 4,5$ мкВт/(К²см) (рис. 5).

Збільшення температури відпалу до $T = 270$ C призводить до погіршенні термоелектричних параметрів зразків легованих сурмою: коефіцієнт термо-ЕРС зменшується вдвічі а питома електропровідність практично не змінюється і залишається такою ж як і у невідпалених зразках (рис. 6).

Таким чином, відпал при температурі $T = 220$ C призводить до зменшення термоелектричної потужності приблизно у півтори рази. Але питома електропровідність та коефіцієнт термо-ЕРС, при цьому, на відміну від невідпалених зразків, є стабільними і не змінюються при кількох циклах нагрівання-охолодження.

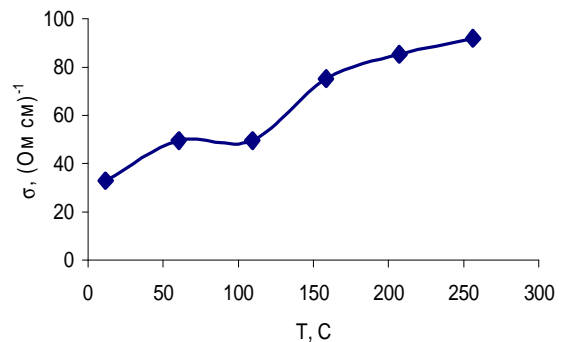


a)



б)

Рис. 5. Залежність питомої електропровідності σ (а) та коефіцієнта термо-Е.Р.С. α (б) від температури T зразка PbTe:Sb після відпалу при $T = 220$ К на протязі 6 год.



T, C

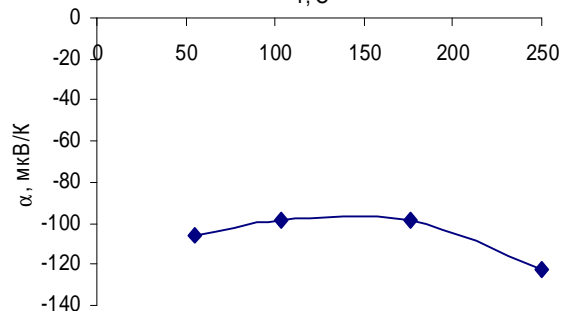


Рис. 6. Залежність питомої електропровідності σ (а) та коефіцієнта термо-Е.Р.С. α (б) від температури T зразка PbTe:Sb після відпалу при $T = 270$ К на протязі 6 год.

Висновки

1. Проведено синтез і досліджено фазовий склад, структуру і електричні властивості плюмбум телуриду легованого стибієм.

2. Визначено, що оптимальні термоелектричні властивості мають зразки плюмбум телуриду, отримані із фракцій порошку розмірами (0,05–0,5) мм, брикетовані при тисках 0,75 ГПа та піддані відпалу на повітрі при температурах 220 К.

3. Встановлено, що відпал на повітрі зразків приготовлених методом холодного пресування призводить до стабілізації термоелектричних параметрів зразків які не змінюються при подальших процесах нагрівання-охолодження. Термоелектрична потужність у відпалених зразках становить $\alpha^2\sigma = 4,5 \text{ мкВт}/(\text{K}^2\text{см})$.

Фреїк Д.М. – заслужений діяч науки і техніки України, академік АНВШ України, доктор хімічних наук, професор, директор Фізико-хімічного інституту, завідувач кафедри фізики і хімії твердого тіла;

Горічок І.В. – науковий співробітник Фізико-хімічного інституту;

Дзумедзей Р.О. – аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла

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

Кознюк В.П. – студент;

Кознюк А.П. – студент.

- [1] В.Ф. Мастеров, Ф.С. Насредин, С.А. Немов, П.П. Серегин, Н.Н. Троицкая, С.И. Бондаревский. Положение примесных атомов сурьмы в решетке PbTe, определенное методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии // *Физика и техника полупроводников*, **34** (8), сс. 1321–1322 (1997).
- [2] Ю.И. Равич, Б.А. Ефимова, И.А. Смирнов. *Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца*. – Наука. М., 384 с. (1968).
- [3] С.А. Немов, П.П. Серегин, С.М. Иркаев, Н.П. Серегин. Положение примесных атомов мышьяка в решетке PbTe // *Физика и техника полупроводников*, **37** (3), сс. 279–281 (2003).
- [4] Christopher M. Jaworski, Janusz Tobola, E.M. Levin, Klaus Schmidt-Rohr, Joseph P. Heremans. Antimony as an amphoteric dopant in lead telluride // *Physical Review B*, **80**, pp. 125208-1–125208-10 (2009).
- [5] Г.А. Бордовский, С.А. Немов, А.В. Марченко, А.В. Зайцева, М.Ю. Кожокар, П.П. Серегин. Состояния атомов сурьмы и олова в халькогенидах свинца // *Физика и техника полупроводников*, **45** (4), сс. 437–440 (2011).

D.M. Freik, I.V. Gorichok, R.O. Dzumedzey, Yu.V. Lysyuk, V.P. Koznyk, A.P. Koznyk.

Synthesis and Thermoelectric Properties PbTe:Sb

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 lead telluride samples doped with antimony fabricated by metal-ceramic method. Revealed a correlation between technological factors and thermoelectric parameters of the material.