

УДК 621.315.592.

ISSN 1729-4428

Р.О. Дзумедзей, Л.І. Никируй, О.М. Возняк, Т.П. Гевак

Термоелектричні властивості твердих розчинів $PbTe_{1-x}Se_x$

¹Фізико-хімічний інститут Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, Україна, E-mail: fcss@pu.if.ua

Представлено результати дослідження кінетичних параметрів (коефіцієнтів термо-ЕРС, електропровідності та теплопровідності) зразків $PbTe_{1-x}Se_x$ із різним складом $x=0,15; 0,25; 0,75; 0,85$ та $0,95$ виготовлених металокерамічним методом. Встановлено оптимальний склад та діапазон температур максимуму термоелектричної добротності.

Ключові слова: твердий розчин, кінетичні параметри, синтез.

Стаття постуила до редакції 11.03.2012; прийнята до друку 15.06.2012.

Вступ

Проблеми, пов'язані із перетворенням теплової енергії в електричну є зараз актуальними як для науки так і техніки [1-3]. Термоелектричні перетворювачі енергії на основі сполук IV-VI застосовуються в діапазоні робочих температур (500-900) К. Підвищення ефективності термогенераторів нерозривно пов'язане із пошуком нових матеріалів для термомодулів. Плюмбум телурид є базовим термоелектричним матеріалом для середнього діапазону температур [2-5], тому часто проводять пошук нових надійних матеріалів на його основі. Авторами цієї статті уже розглядалися матеріали, отримані шляхом легування плюмбум телуриду елементами III та V групи, зокрема $PbTe:Ti(In, Bi \text{ та } Sb)$ [6-10]. Крім того нами проведено дослідження твердих розчинів системи $Pb_{1-x}Sn_xTe$ [11].

Тверді розчини $PbTe_{1-x}Se_x$ викликають великий інтерес, у першу чергу, як матеріал для створення гетероструктурних приладів ІЧ-оптоелектроніки, збалансованих за параметром кристалічної ґратки

[12-13]. Проте дослідження [14-15] показали, що $PbTe_{1-x}Se_x$ проєвляє гарні термоелектричні властивості, зокрема підвищення термоелектричної добротності на (35-40) % відносно $PbTe$. Даний ефект полягає у зменшенні теплопровідності без погіршення електричних властивостей у сплавах [15]. $PbTe_{1-x}Se_x$ згідно правилам Юм – Розарі є твердим розчином заміщення (різниця атомних радіусів Te і Se складає 14 %) [16].

I. Методика експерименту

Зразки твердого розчину $PbTe_{1-x}Se_x$ отримувались шляхом сплавлення бінарних сполук $PbTe$ і $PbSe$ стехіометричного складу у вакуумованих кварцових ампулах, які попередньо промивали сумішшю азотної та соляної кислот ($HNO_3:HCl$ (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

Таблиця 1

Експериментальні значення електропровідності твердого розчину $PbTe_{1-x}Se_x$

Т, К	$\sigma, \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$				
	$x=0,15$	$x=0,25$	$x=0,75$	$x=0,85$	$x=0,95$
300	1522	1490	1068	1181	1658
450	840	795	849	977	1363
600	363	340	431	568	795
800	181	168	190	249	318

Таблиця 2

Експериментальні значення коефіцієнту термо-ЕРС твердого розчину $PbTe_{1-x}Se_x$

Т, К	α , мкВ/К				
	x=0,15	x=0,25	x=0,75	x=0,85	x=0,95
300	59	61	27	26	24
450	149	156	83	68	56
600	245	268	176	145	122
800	306	322	260	245	214

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 порошків у геометрії Бреґга-Брентано в діапазоні кутів сканування $20^\circ \leq 2\theta \leq 110^\circ$.

Величину термо-ЕРС α і електропровідність σ визначали за стандартною методикою на установці, схема якої детально описана в [11]. Теплопровідність зразків визначали методом радіального теплового потоку [17].

II. Результати дослідження та їх аналіз

За описаною вище методикою приготувані зразки $PbTe_{1-x}Se_x$ із різним складом $x = 0,15; 0,25; 0,75; 0,85$ та $0,95$ були використані для дослідження кінетичних параметрів у температурному діапазоні (300-800) К. Концентрація носіїв при кімнатній температурі в досліджуваних зразках складала (0,7-

1,8) 10^{18} см⁻³.

У таблицях 1-3 наведені значення коефіцієнтів термо-ЕРС, електропровідності та теплопровідності для різного складу при різних температурах.

Проаналізувавши табличні значення електропровідності (табл. 1), помітно, що вона має відносно високі величини при кімнатній температурі. При збільшенні температури її значення різко зменшується (рис. 1, а – крива 1), внаслідок інтенсифікації процесів розсіювання на йонізованих дефектах та оптичних фонах. Наявність мінімуму значення електропровідності (рис. 1, б – крива 1) при складі $x=0,25$ для всіх температур, можна пояснити переходом від розчинених до концентрованих твердих розчинів зарахунок збільшення вмісту атомів заміщення, що може розглядатися у межах перколяційної теорії [18].

Значення коефіцієнта термо-ЕРС різко збільшується із ростом температури (рис. 1, а крива 2). Його значення уже при температурах близьких до 600 К досягає оптимальної величини для однозонного напівпровідника (~200 мкВ/К). З табл. 2 видно, що при складі $x=0,25$ для всіх температур присутній максимум (рис. 1, б – крива 2).

З аналізу значень теплопровідності (табл. 3), видно, що має місце її зменшення із ростом температури (рис. 1, а – крива 3). Очевидним є той факт, що швидкість спадання теплопровідності є меншою від електропровідності (рис. 1, а – крива 1), оскільки визначальна електронна складова теплопровідності пропорційна добутку sT [19]. При цьому ріст температури перекидає падіння значень електропровідності. Теплопровідність також характеризується наявністю мінімуму при складі $x=0,25$ (рис. 1, б – крива 3).

Таблиця 3

Експериментальні значення теплопровідності твердого розчину $PbTe_{1-x}Se_x$

Т, К	χ , мВтсм ⁻¹ К ⁻¹				
	x=0,15	x=0,25	x=0,75	x=0,85	x=0,95
300	28	23	25	27	35
450	18	16	18	20	25
600	12	11	13	14	17
800	10	9	8	8	10

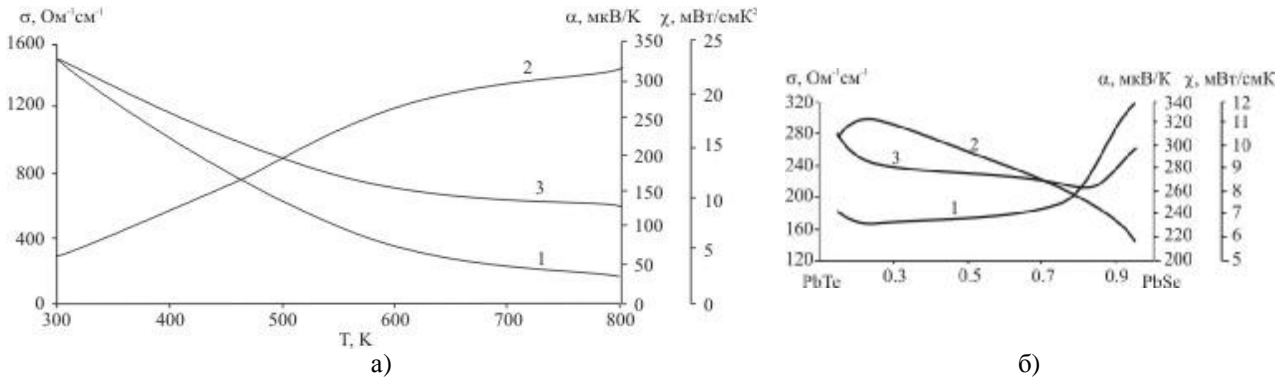


Рис. 1. Температурна залежність твердих розчинів $PbTe_{1-x}Se_x$ складу $x=0,25$ (а) та залежність від складу при температурі 800 К (б) кінетичних параметрів: 1 – електропровідність σ , 2 – коефіцієнт термо-ЕРС α , 3 – коефіцієнт теплопровідності χ .

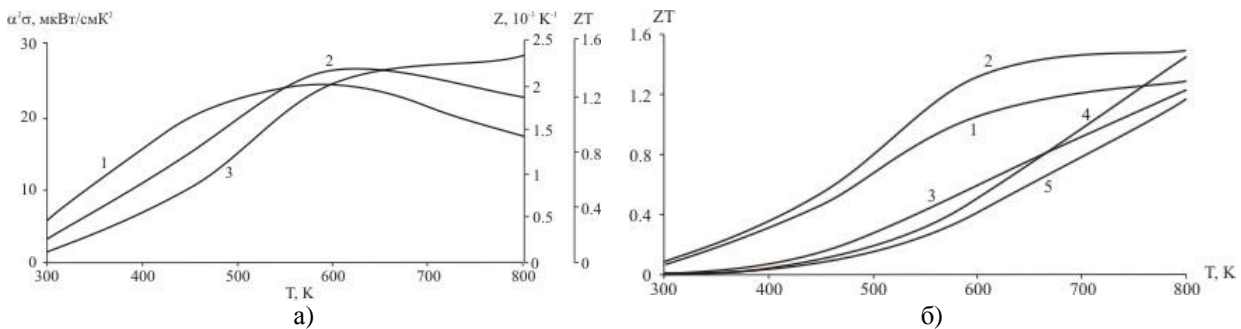


Рис. 2. Температурні залежності термоелектричної потужності a^2s – 1, розмірної Z – 2 та безрозмірної термоелектричної добротності ZT – 3 для $x=0,25$ (а) та безрозмірної термоелектричної добротності ZT (б) твердих розчинів $PbTe_{1-x}Se_x$ складу x : 1 – 0,15; 2 – 0,25; 3 – 0,75; 4 – 0,85 та 5 – 0,95.

Відзначена поведінка кінетичних параметрів є закономірною, оскільки вони між собою пов'язані фізичною природою матеріалу: зростання α зумовлює зменшення σ і ріст χ через спад концентрації носіїв [2].

На основі експериментальних значень кінетичних параметрів нами були підраховані термоелектрична потужність a^2s , термоелектрична добротність Z та термоелектрична безрозмірна добротність ZT (рис. 2, а). Як видно для зразків із $x=0,25$ спостерігається максимум для величин a^2s та Z (рис. 2, а – криві 1, 2) при температурі ~ 600 К. Величина ZT росте на всьому температурному інтервалі (рис. 2, а – крива 3) і при 800 К набуває максимального значення ($ZT = 1,6$), яке сьогодні вважається добрим показником.

На рис. 2, б наведені температурні залежності безрозмірної термоелектричної добротності ZT для усіх складів: $x=0,15; 0,25; 0,75; 0,85$ та $0,95$. Видно, що зразки з $x=0,25$ володіють найкращими значеннями на всьому температурному інтервалі, проте при температурах близьких до 800 К значення вирівнюються для всіх складів.

твердого розчину $PbTe_{1-x}Se_x$ із різним складом $x=0,15; 0,25; 0,75; 0,85$ та $0,95$.

2. Проведено дослідження кінетичних параметрів у широкому інтервалі температур (300-800) К твердих розчинів $PbTe_{1-x}Se_x$.

3. Показано, що оптимальними термоелектричними параметрами володіють зразки складу $PbTe_{0,75}Se_{0,25}$ за температури (600-800) К.

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, 0110U000144), та ДФФД МОН України (державний реєстраційний номер 0111U007674).

Дзумедзей Р.О. – аспірант кафедри ФХТТ;
Никируй Л.І. – кандидат фізико-математичних наук, доцент;
Возняк О.М. – кандидат фізико-математичних наук, доцент;
Гевак Т.П. – студент.

Висновки

1. Синтезовано термоелектричні зразки

- [1] А.В. Дмитриев, И.П. Звягин Современные тенденции развития физики термоэлектрических материалов // *Успехи физических наук* **180**(2) сс. 821-838 (2010).
- [2] В.М. Шперун, Д.М. Фреїк, Р.І. Запужляк. Термоелектрика телуриду свинцю та його аналогів. Плай. Івано-Франківськ. 250 с. (2000).
- [3] Л.И. Анатичук. Термоэлементы и термоэлектрические устройства. Наукова думка. К. 768 с. (1979).
- [4] Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова. Полупроводниковые материалы на основе соединений AIVBVI . Наука. М. 195с. (1987).
- [5] 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).
- [6] Д.М. Фреїк, Л.І. Никируй, Р.О. Дзумедзей, О. Зуб. Механізми розсіювання та ефективна маса носіїв заряду у легованому талієм плюмбум телуриді PbTe:Ti // *Фізика і хімія твердого тіла* **11**(1) сс. 62-67 (2010).
- [7] Л.І. Никируй, Р.О. Дзумедзей, Р. Ахіска, Г.Д. Матеїк. Особливості високотемпературного розсіювання носіїв заряду у легованих індієм кристалах плюмбум телуриду PbTe:In // *Фізика і хімія твердого тіла* **11**(4) сс. 844-848 (2010).
- [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] Р.О. Дзумедзей, І.В. Горічок, Л.І. Никируй, М.О. Галушак Термоелектричні властивості твердих розчинів $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ // *Фізика і хімія твердого тіла* **13**(2) сс. 369-373 (2012).
- [12] Е.А. Гуриева, П.П. Константинов, Л.В. Прокофьева, Ю.И. Равич, М.И. Федоров Термоэлектрическая эффективность твердых растворов с рассеянием фононов на нецентральных примесях // *ФТП* **37**(3) сс. 292-298 (2003)
- [13] А.И. Лебедев, И.А. Случинская, В.Н. Демин, И. Манро Исследования локального окружения атомов свинца и селена в твердом растворе $\text{PbTe}_{1-x}\text{Se}_x$ методом EXAFS // *ФТТ* **41**(8) сс. 1394-1402 (1999).
- [14] I. Kudman Thermoelectric properties of p-type PbTe-PbSe alloys // *Chapman and Hall* pp. 10271029 (1972).
- [15] Q. Zhang, F. Cao, W. Liu, K. Lukas, B. Yu, S. Chen, C. Opeil, D. Broido, G. Chen, Z. Ren Heavy doping and band engineering by potassium to improve the thermoelectric figure of merit in p-type PbTe , PbSe and $\text{PbTe}_{1-y}\text{Se}_y$ // *Journal of the American chemical society* **134** pp. 10031-10038 (2012).
- [16] Р.П. Эллиот Структуры двойных сплавов. т.1. Металлургия. М. 460 с. 1970.
- [17] 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).
- [18] О. Водоріз, О. Рогачова. Механічні властивості твердих розчинів PbTe-PbSe // *Вісник Львівського університету* **42** сс. 64-67 (2008).
- [19] Е.А. Гуриева, П.П. Константинов, Л.В. Прокофьева, Д.А. Пшеная-Северин, М.И. Федоров, Ю.И. Равич Теплопроводность легированных твердых растворов на основе PbTe с нецентральными примесями // *ФТП* **40**(7) сс. 783-787 (2006).

R.O. Dzumedzey, L.I. Nukuruy, O.M. Voznyak, T.P. Gevak

Thermoelectric Properties of Solid Solutions $\text{PbTe}_{1-x}\text{Se}_x$

¹Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, E-mail: fcss@pu.if.ua

The results of research of kinetic parameters (coefficients thermopower, electrical conductivity and thermal conductivity) samples $\text{PbTe}_{1-x}\text{Se}_x$ with different composition $x = 0.15, 0.25, 0.75, 0.85$ and 0.95 produced sintered method. The optimum composition and temperature range of maximum thermoelectric figure of merit.

Key words: solid solution, kinetic parameters, synthesis.