

**РОЗРОБКА ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ ПРИСТРОЇВ
НА ОСНОВІ $PbTe$ n -ТИПУ / TAGS-85 ($(AgSbTe_2)_{0.15}(GeTe)_{0.85}$)
 p -ТИПУ Й СПЛАВУ $Si-Ge$ n/p -ТИПУ**

Басу Р., Бхаттачарія С., Бхатт Р., Мешрам К.Н., Сингх А., Асваль Д.К., Гупта С.К.

(Відділення технічної фізики, Центр атомних досліджень Бхабха, Мумбай, 400 085, Індія)

- У пропонуваній праці розглянуто синтез високоякісних однофазних термоелектричних матеріалів (таких як $PbTe$ n -типу / TAGS-85 ($(AgSbTe_2)_{0.15}(GeTe)_{0.85}$) p -типу й сплав $Si-Ge$) і питання, пов'язані з виготовленням з них термоелектричних пристроїв. У пристроях на основі $PbTe$ n -типу / TAGS-85 p -типу внесок контактної опору в загальний опір пристрою складає усього 3.0%. Пристрій складається з однієї p - n вітки (діаметр кожного елемента 7.5 мм), що генерує вихідну потужність 0.61 Вт (за робочого струму ~ 17 А) за температури гарячої сторони $T_h = 500^\circ\text{C}$ і різниці температур $\Delta T = 410^\circ\text{C}$. ККД отриманих пристроїв становить 6%. Для пристроїв на основі $Si-Ge$ внесок контактної опору в загальний опір пристрою становить близько 50%. Пристрій на основі $Si-Ge$ з однієї p - n вітки, який працює за температури гарячої сторони 900°C (з різницею температур 600°C), демонструє вихідну потужність 0.49 Вт. Низький ККД перетворення пристрою $\sim 1.2\%$ пояснюється високим контактним опором.

Вступ

Термоелектричне генерування потужності, тобто перетворення тепла в електрику, стає все більш важливим з погляду глобальної енергетичної стратегії в силу його незрівнянних переваг у питаннях використання енергії відпрацьованого тепла від автомобілів, заводів і т.д. [1, 2]. Залежно від робочої температури термоелектричних пристроїв у цей час застосовуються різні види напівпровідникових матеріалів n і p -типу [1, 2]. Для створення ефективного термоелектричного пристрою необхідні якісні однофазні однорідні термоелектричні матеріали і дуже низький контактний опір між комутацією й термоелементами. Напівпровідникові сплави $PbTe$ n -типу й ($AgSbTe_2$)_{0.15}($GeTe$)_{0.85} (TAGS-85) p -типу й сплави $Si-Ge$ добре зарекомендували себе для генерування електроенергії за високих температур [1, 2]. У термоелектричних пристроях космічного призначення, таких як n - $PbTe$ / p -TAGS, контакти між елементами й електродами (нікелеві смужки) були утворені твердими припоями $Ag-Cu-In$ [1–3], а в пристроях на основі $Si-Ge$ електричні контакти були утворені вольфрамом або молібденом у якості комутаційного, й графіту як буферного шару [1, 2, 4]. У літературі наводиться всього кілька звітів, що докладно описують одержання високоефективного термоелектричного пристрою на основі різних матеріалів. У пропонуваній статті представлені виготовлення й характеристика термоелементів $PbTe$ n -типу / TAGS-85 p -типу й сплаву $Si_{90}Ge_{10}$ n/p -типу й виготовлення пристроїв із одної p - n -вітки. ККД пристроїв на основі $PbTe$ / TAGS-85 становив $\sim 6\%$. ККД пристроїв на основі $Si-Ge$ становив $\sim 1.2\%$, що пояснюється високим контактним опором між термоелементами й комутацією.

Деталі експерименту

Однофазні полікристалічні матеріали $PbTe$ n -типу й TAGS-85 p -типу було синтезовано вакуумною плавкою в печі, яка хитається [1]. Стехіометрична кількість необхідного матеріалу подрібнювали в агатовій ступці протягом 1 години. Однорідно перемішаним порошком заповнювали попередньо очищену кварцову ампулу, яку герметизували у вакуумі ($\sim 10^{-6}$ мбар) і нагрівали при 900°C у печі, яка хитається упродовж 1 години. Хитання виключає відокремлення різних компонентів і забезпечує високу однорідність розплаву. Отриманий

матеріал подрібнювали в дрібний порошок.

Сплав $Si-Ge$ був синтезований методом загартування розплаву. Шматки матеріалів Si і Ge (у стехіометричному співвідношенні Si 80 мол% і Ge 20 мол%) тримали в графітовому тиглі у вакуумі ($\sim 10^{-6}$ мбар) з наступним індукційним нагріванням за $1350^{\circ}C$ упродовж 10 хвилин. Перемішування матеріалів у розплавленому стані забезпечується вихровими струмами. Для одержання матеріалу p -типу як легуючої домішки навмисно вводили бор (0.06 мол%) (у суміші з попередньо здрібненими матеріалами Si і Ge). Загартування розплавленого матеріалу здійснювалося шляхом його заливання в охолоджуваний водою мідний тигель, що допомагає запобігти відокремленню Si або Ge у ході утворення сплаву. Для одержання сплаву $SiGe$ n -типу як легуючих добавок використовували фосфід галію (0.63 мол%) і червоний фосфор (1.25 мол%). Готові злитки сплаву подрібнювали в дрібний порошок у планетарному кульовому млині.

Для одержання елементів $PbTe$ n -типу (діаметром 7.5 мм і висотою 8 мм) порошок $PbTe$ засипали в прес-форму з нержавіючої сталі із проміжними шарами Fe і (50% $PbTe$ + 50% Fe), як показано на рис. 1 (а). Тонка графітова прокладка в прес-формі з нержавіючої сталі давала можливість уникнути реакції з термоелектричними матеріалами. Потім цю шарувату структуру піддавали гарячому вакуумному пресуванню за температури $600^{\circ}C$ і навантаження 700 кг. Одержання елементів TAGS-85 p -типу здійснювалося аналогічно $PbTe$ n -типу із застосуванням $SnTe$ і Fe як проміжні матеріали, як показано на рис. 1 (б). Оскільки, як повідомляється, дифузія Fe в TAGS-85 призводить до швидкого руйнування контактів [1, 5], $SnTe$ був використаний у якості дифузійного бар'єра. Для одержання термоелементів $Si-Ge$ здрібнений матеріал вводили в графітову прес-форму з тонким шаром вуглецю у верхній і нижній частинах. Потім цю шарувату структуру піддавали гарячому вакуумному пресуванню за $1050^{\circ}C$ і навантаженні 700 кг.

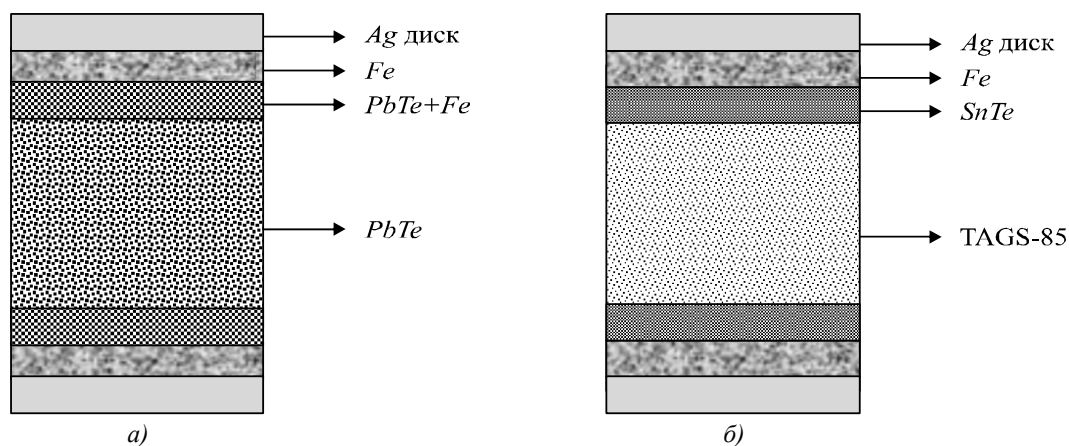


Рис. 1. Схема послідовності розташування матеріалів у прес-формі для одержання термоелементів (а) ($PbTe$) n -типу й (б) (TAGS-85) p -типу.

Отримані термоелементи були охарактеризовані ідентифікацією фаз, мікроструктурою, аналізом границь поділу, температурною залежністю коефіцієнта Зеебека (S) і вихідної потужності. Загальний опір пристрою вимірювали стандартним чотиризондовим методом. Для його вимірювання до зразка підводили постійний струм від джерела-вимірника Keithley (модель 2400) і відповідна напруга реєструвалася нановольтметром Keithley (модель 2182). Коефіцієнт Зеебека (S) вимірювали методом гойдалки, згідно з яким на обох кінцях зразка монтувалися два ідентичні платинові нагрівачі [6]. Кінці зразка по черзі нагрівалися, і отримані напруги Зеебека усереднювали для того, щоб анулювати будь-яку паразитну напругу. Різниця температур на зразку вимірювали за допомогою диференційної хромель-алюмелевої термопари

(К-типу), яка кріпиться на зразку за допомогою теплопровідного клею. Для вимірювання температурної залежності S весь блок разом зі зразком поміщали в піч із однорідною температурною зоною. Погрішність вимірювання S становить $\pm 2\%$. Зміни цих вимірювань від зразка до зразка становлять менше $\pm 5\%$.

Результати й обговорення

Пристрої на основі PbTe і TAGS-85. На рис. 2 показано рентгенограми синтезованих сполук. На них зображено однофазні PbTe (зі структурою NaCl і параметром ґратки 6.463 Å) і TAGS-85 матеріали [6–8]. Установлено, що TAGS-85 має гексагональну структуру з параметрами ґратки a і c -осі 8.34 Å і 10.66 Å відповідно [8]. Температурну залежність коефіцієнта Зесбека (S) для PbTe і TAGS-85 прямокутного зразка у формі бруска (розмір: 7 мм × 3 мм × 1 мм) без яких-небудь металевих контактів на кінцях показано на рис. 3. Абсолютне значення S зростає з підвищенням температури. Значення S за 500°C становлять 282 мкВ/К для PbTe, 140 мкВ/К для TAGS-85 і порівняно із кращими відомими значеннями 300 і 170 мкВ/К відповідно [1, 6–8].

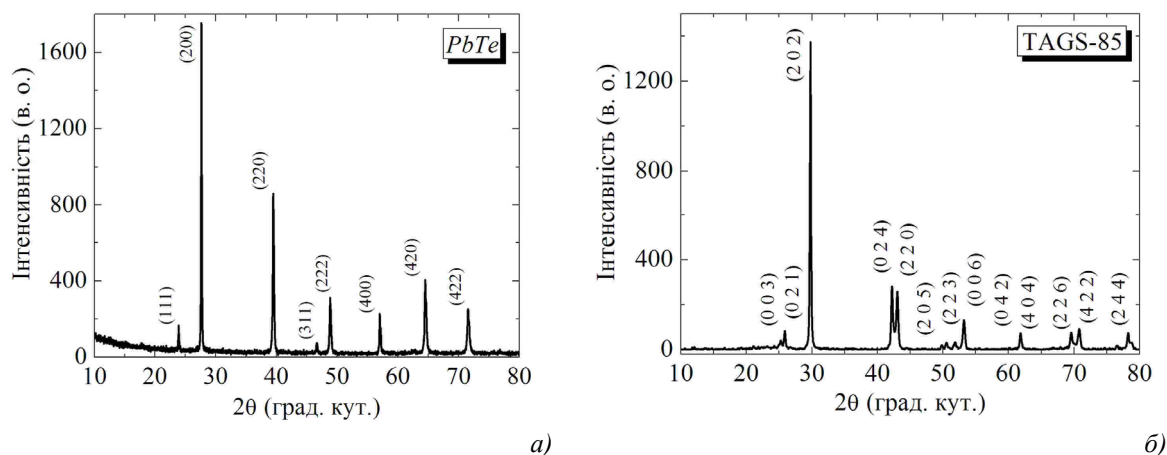


Рис. 2. Рентгенограма матеріалів (а) PbTe і (б) TAGS-85.

Для виготовлення пристроїв термоелементи було упаковано в азбестовий корпус, який являє собою ємність для зберігання і, будучи ізолятором, зменшує прямий потік тепла між гарячою й холодною поверхнями. Потім у верхній і нижній частинах термоелементів розміщалися срібні смужки. Увесь блок піддавали гарячому пресуванню у вакуумі (2×10^{-5} Тор) і оптимізованій температурі сполуки 400°C. Для одержання характеристик пристроїв їх поміщали у виготовлену нами випробну установку з підпружиненою гарячою поверхнею й охолоджувальною водою мідною основою. Температура гарячої поверхні й охолоджуваної водою поверхні визначалася термопарою, приєднаною до них за допомогою теплопровідного клею. Щоб визначити вихідну потужність пристрою, відомий опір навантаження (R_L майже еквівалентно чотиризондовому опору пристрою) підключали до вивідних проводів. Опір навантаження R_L було сформовано мідним проводом,

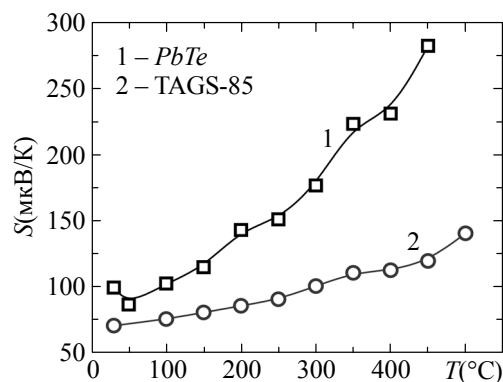


Рис. 3. Температурна залежність абсолютного коефіцієнта Зесбека (S) для термоелемента PbTe і матеріалів TAGS-85.

а його значення визначене чотиризондовим методом. Напруга (V_L), створена на опорі навантаження, дає можливість розрахувати струм (I_L), що протікає через пристрій й електричну потужність, генеровану пристроєм як $V_L \times I_L$. Для вимірювання опорів навантаження й створеного на ній напруги нами проведено вимірювання за допомогою високопрецизійного нановольтметра й джерела-вимірника Keithley, тому погрішності вимірювання потужності становлять менше $\pm 2\%$. Характеристики типового пристрою з однією віткою залежно від опорів навантаження показано на рис. 4 для температури гарячого кінця 500°C і різниці температур 410°C .

Пристрій показав напругу розімкнутого кола 68 мВ і максимальну вихідну потужність ~ 0.61 Вт (за напруги навантаження 34 мВт і струму 18 А). Виходячи з вимірюваного коефіцієнта Зеебека PbTe і TAGS-85 для різниці температур 410°C і середньої температури 295°C , нами розрахована напруга розімкнутого кола пристрою ~ 50 мВт. Розходження між реальним (~ 34 мВт) і розрахунковим значенням може бути викликане втратою тепла на срібних металевих смужках і залізних електродах, у результаті чого різниця температур на термоелектричному матеріалі може мати менше значення. Для виготовлення термоелементів зі срібними кінцями (як показано на рис. 1) застосовувалося гаряче пресування за 600°C . Являючи собою срібну зв'язку (смужок і кінця термоелементів), ці контакти можуть витримувати високу температуру $> 400^\circ\text{C}$. Робота пристрою за 500°C в атмосфері не виявила яких-небудь змін вихідних характеристик упродовж більше 8 місяців. Внутрішній опір (R_{int}) пристрою (див. рис. 1) має два внески. Перший внесок – опір матеріалу (R_m), внесений (а) циліндричними шарами PbTe (RPbTe) і TAGS (RTAGS), (б) шарами SnTe (RSnTe) або PbTe+Fe (RPbTe+Fe) і Fe (RFe) в елементах TAGS/PbTe і (в) срібними дисками й смужками (R_{Ag}). Другий внесок – комбінований контактний опір (R_c) усіх границь поділу в кожному елементі. Внески в R_m були визначені шляхом вимірювання чотиризондовим методом питомого опору кожного матеріалу, і для пристрою із двома вітками склали: $R_{PbTe} = 1.1$ мОм, $R_{TAGS} = 0.75$ мОм, $R_{SnTe} = 45.4$ мкОм, $R_{PbTe+Fe} = 5$ мкОм, $R_{Fe} = 0.87$ мкОм і $R_{Ag} = 9.82$ мкОм, що дало можливість одержати загальний опір матеріалів $R_m = 1.92$ мОм. Опір пристрою з однією віткою (двома елементами) становив 1.98 мОм. Це дає середній контактний опір кожного елемента 26 мкОм·см² (13 мкОм·см² для кожного контакту). З погляду термоелектричного перетворення прийнятна величина електричного контактного опору для границь поділу матеріалу в термоелектричному пристрої має бути меншою 100 мкОм·см² [1]. Внесок контактного опору в загальний опір пристрою становить 3%. ККД пристрою був безпосередньо виміряний як відношення виходу електричної потужності до теплового потоку через пристрій. Для визначення теплового потоку через елементи пристрою спочатку були визначені радіаційні втрати від нагрівача й тепловий потік через азбестовий корпус за допомогою теплоізоляційного матеріалу й простих листів азбесту. Для цих пристроїв з однією віткою тепловий потік становив 10 Вт, що дало можливість одержати типовий ККД пристрою $\sim 6\%$. Довговічність пристроїв досліджено в ході їх безперервної роботи за $T_h = 500^\circ\text{C}$ і $\Delta T = 410^\circ\text{C}$ на повітрі. Три пристрої пропрацювали безупинно протягом року без яких-небудь вимірних погіршень характеристик.

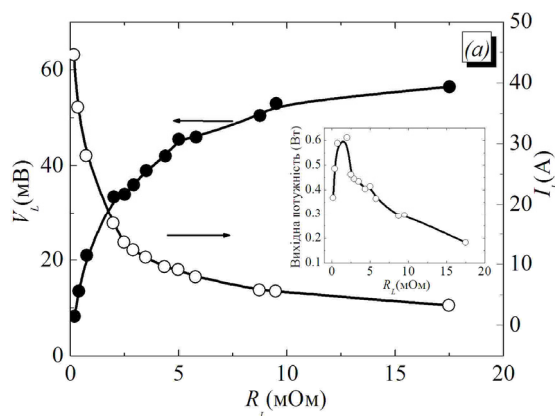


Рис. 4. (а) Напруга навантаження (V_L) і струм (I_L) як функція опорів навантаження (R_L) для пристрою на основі монопарі PbTe/TAGS-85.

На основі показано вихідну потужність пристрою як функцію R_L .

Пристрій на основі сплаву Si-Ge

Рентгенограму синтезованого сплаву Si-Ge наведено на рис. 5 (а). Тут показано однофазні матеріали Si-Ge. Зразки, узяті з різних ділянок відлитого з розплаву злитка, мають аналогічну конфігурацію. Вставка на рисунку дає збільшене зображення піка (111), який виникає за 28.6 градусів. Цей пік звичайно служить показником того, чи формується сплав чи ні. Наявність одного піка (111) при 28.6 градусах відповідає формуванню однорідного сплаву Si-Ge [1]. З метою порівняння на рис. 5 (б) нанесено на графік дані рентгенівської дифракції для тільки що розплавленого звичайним способом і повільно охолодженого зразка (без загартування розплаву). Видно, що пік (111) справді відповідає незалежному піку (111) для Si і Ge, що вказує на відсутність формування сплаву. Енергодисперсійний рентгеноспектральний мікроаналіз показує, що зразок, отриманий методом загартування розплаву, має склад $Si_{89}Ge_{11}$. Можна зазначити, що, незважаючи на вихідне співвідношення Si:Ge, рівне 80:20, після формування сплаву співвідношення Si:Ge у готовому матеріалі було 89:11, що може бути викликане частковим випаровуванням германію з розплаву через його високий тиск паротворення за 1350°C.

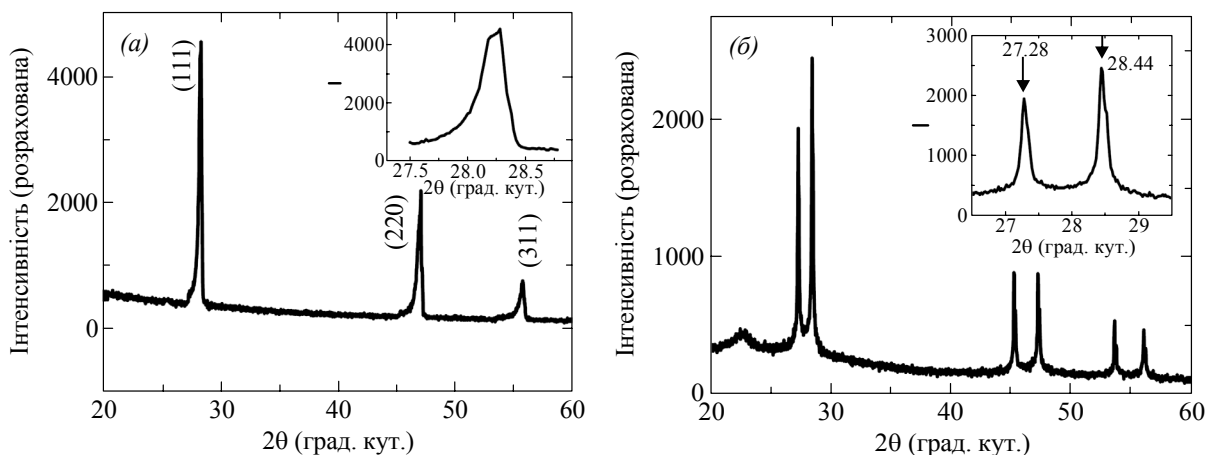


Рис. 5. Рентгенограма матеріалів сплаву Si-Ge, (а) отриманого методом загартування розплаву, (б) отриманого на основі розплаву й повільного охолодження.

Температурну залежність коефіцієнта Зеебека (S) для зразка Si-Ge n - і p -типу у формі прямокутного бруска (розмір: 7 мм × 3 мм × 1 мм) без вуглецевого шару на кінцях показано на рис. 6. Сплав Si-Ge n - і p -типу має майже однаковий коефіцієнт Зеебека, і його величина за 900°C становить 180 мкВ/К, що порівняно із кращим відомим значенням S (~210 мкВ/К) для оптимізованих матеріалів Si-Ge [1, 2, 11].

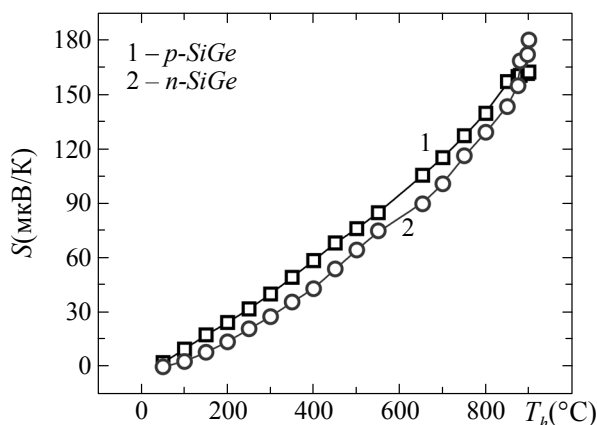


Рис. 6. Температурна залежність абсолютного коефіцієнта Зеебека (S) для сплаву Si-Ge n/p -типу.

На рис. 7 (а) наведено схему виготовлення пристроїв на основі Si-Ge з однією n-p віткою. Тут термоелементи n і p-типу з вуглецевим шаром на кінцях поміщені в азбестовий корпус і з'єднані смужкою молібдену (Mo) і Ag диском як матеріал припою. Шар вуглецю виконує дві функції: (i) ефективно поглинає теплову напругу, викликану невідповідністю теплового розширення Mo, Ag диска й сплаву Si-Ge, (ii) не допускає прямої реакції між Ag і термоелементами Si-Ge, що в протилежному випадку призводить до дуже високого контактного опору [10]. Увесь блок піддавався гарячому пресуванню у вакуумі ($\sim 2 \times 10^{-5}$ Тор) за оптимізованої температури зв'язку 1050°C. Знімок виготовленого пристрою наведено на рис. 7 (б).

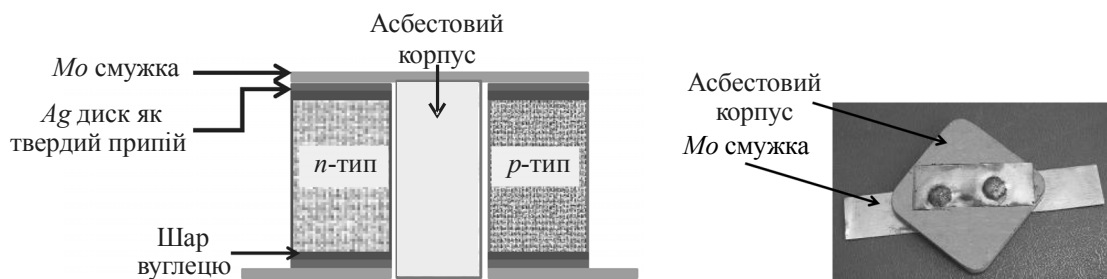


Рис. 7. Схема й знімок із зображенням компонентів й комутації елементів в пристрої на основі Si-Ge n/p-типу з однією віткою.

Чотиризондовий опір пристрою становив 58 мОм. Для одержання характеристик пристроїв їх поміщали у виготовлену нами випробну установку з підпружиненою гарячою поверхнею й охолоджуваною водою мідною основою. Температури гарячої поверхні й охолоджуваної водою поверхні визначалися термopарою, приєднаною до них за допомогою теплопровідного клею. Пристрій перебував між гарячою й холодною поверхнею. Випробна установка разом з пристроєм перебували у вакуумній камері, яку відкачали до 4×10^{-3} мбар.

По досягненню вакууму газ аргон вводили в камеру через голчастий клапан зі збереженням динамічного тиску аргону 500 мбар, і починалося нагрівання пристрою. Характеристики типового пристрою з однією віткою залежно від температури гарячої сторони показано на рис. 8. За температури гарячого кінця 900°C і різниці температур 600°C пристрій демонструє напругу розімкнутого кола 230 мВ і максимальну вихідну потужність ~ 0.2 Вт (за напруги навантаження 120 мВ і струму 1.74 А). Установлено, що тепловий потік для цього пристрою становить 16 Вт, тому робочий ККД пристроїв дорівнює $\sim 1.2\%$. Внески в R_m було визначено шляхом вимірювання чотиризондового опору кожного матеріалу й для пристрою з однією віткою становили: $R_{n-SiGe} = 7$ мОм, $R_{p-SiGe} = 11$ мОм, $R_{Mo} = 12$ мОм, $R_{carbon} = 0.1$ мОм і $R_{Ag} = 0.0006$ мОм, що дало можливість одержати загальний опір матеріалів $R_m = 30$ мОм. Різниця між опором приладу (58 мОм і опором матеріалу (R_m)) дає середній контактний опір для кожного елемента 6.5 мОм·см² (3.25 мОм·см² для кожного контакту). Для пристроїв із однією віткою на основі

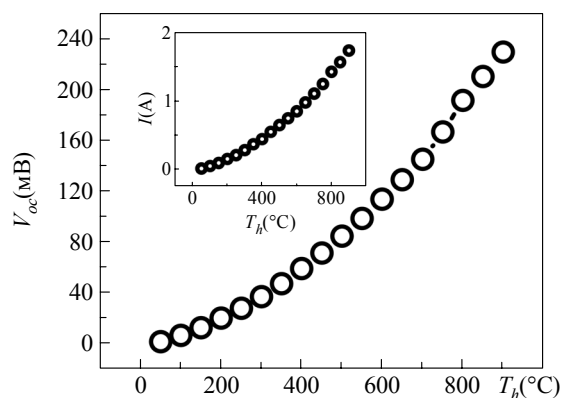


Рис. 8. Напруга розімкнутого кола пристрою Si-Ge з однією віткою як функція температури гарячої сторони. На вставці показано струм, генерований пристроєм, (опір навантаження ~ 58 мОм) як функція температури гарячої сторони.

Si-Ge внесок контактного опору в загальний опір пристрою становив 50%, звідси низький ККД цих пристроїв (~ 1.2%). Додаються додаткові зусилля для зниження контактного опору.

Висновки

Нами продемонстровано технологію виготовлення термоелектричних пристроїв на основі термоелементів PbTe n-типу / TAGS-85 p-типу й Si-Ge n/p-типу. Встановлено, що середній електричний контактний опір для кожного контакту в пристроях PbTe/TAGS-85 становить ≤ 35 мкОм·см². СЕМ зображення й енергодисперсійний рентгеноспектральний мікроаналіз електродних і термоелектричних матеріалів виявили наявність хімічно різких границь поділу навіть через тривалий період роботи пристроїв. За температури гарячого кінця 500°C і різниці температур 410°C пристрої з однією p-n віткою показали типову вихідну потужність ~ 0.6 Вт (для струму 17 А) з робочим ККД 6%. Пристрої безупинно працювали упродовж року без будь-яких погіршень робочих характеристик.

У пристроях на основі сплавів Si-Ge n/p-типу для з'єднання термоелементів як комутаційного шару застосовувався молібден. При цьому внесок контакту в опір пристрою становив 50%. За температури гарячого кінця 900°C і різниці температур 600°C пристрої з однією p-n віткою демонстрували вихідну потужність ~ 0.2 Вт (для струму 1.75 А) за ефективності використання ~ 1.2%.

Література

1. Rowe D.M. 1996, *CRC Handbook on Thermoelectrics* (Boca Raton, FL: CRC Press)
2. Bhandari C.M., Rowe D.M., *Modern Thermoelectrics*, Reston Publishing Company, Virginia, 1983
3. Hori Y., Ito T., *Proceeding of 25th International conference on Thermoelectrics (Vienna Austria)* 2006, 642
4. Abels B., Cohen R.W., *Ge-Si thermoelectric power generator*, *J. Appl. Phys.* **35**, 1964, 247.
5. Sokolova V.M., Dudkin L.D., Petrova L.I., Diffusion process at GeTe/SnTe/Fe contacts *Inorganic Materials* **36**, 2000, 21
6. Zhu P.W., Jia X., Chen L.X., Guo W.L., Mei D.L., Liu B.B., Ma H.A., Ren G.Z., Zou G.T., Giant improved thermoelectric peroperties in PbTe by HPHT at room temperature, *Chem. Phys. Lett.* **359**, 2002, 89
7. Dughaish Z.H., Effect of temperature variation on the transport properties of fine-grained heavily doped n-PbTe, *Physica B* **299**, 2001, 94
8. Cook B.A., Kramer M.J., Wei X., Harringa J.L., Levin E.M., Nature of cubic to rhombohedral structural transformation in (AgSbTe₂)_{0.15}(GeTe)_{0.85}, *J. Appl. Phys.* **101**, 2007, 053715
9. Hikes R.R. and Roland W.Ure, Jr., 1961 *Thermoelectricity: Science and Engineering*, New York Interscience Publishers p. 565
10. Taguchi K., Terakado, Ogusu, Matumoto A., Kayamoto T., Okura K., Furuya K., Ikoma K., Kobayashi M., Shinohara K., Linear shaped Si-Ge thermoelectric module, 2000, Proceeding of FISITA World Automotive Congress, Seoul Korea, 2000, F2000A045.
11. Yamashita O., Effect of metal electrode on Seebeck coefficient of p- and n-type Si-Ge thermoelectric, *J. Appl. Phys.* **95**, 2004, 178

Надійшла до редакцію 08.08.2012.