

ВПЛИВ ТЕХНОЛОГІЇ ВИГОТОВЛЕННЯ НА ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛЮМБУМ ТЕЛУРИДУ ТА ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ НА ЙОГО ОСНОВІ

**Д. М. Фреїк, І. В. Горічок, Н. І. Дикун, Р. О. Дзумедзей,
І. П. Яремій, Ю. В. Лисюк**

Фізико-хімічний інститут Прикарпатського національного університету ім. Василя Стефаника;

76025, м. Івано-Франківськ, вул. Шевченка, 57; e-mail: fcss@pu.if.ua

Досліджено вплив способу виготовлення зразків (режими синтезу, розміри фракцій і тиск пресування) на значення коефіцієнта термо-ЕРС як чистого n - і p -PbTe, так і легованого n -PbTe:Ni(Bi) та твердих розчинів p -PbSnTe. Встановлена кореляція між технологічними факторами, хімічним складом та мікроструктурою і термоелектричними параметрами отриманого матеріалу.

Ключові слова: *плюмбум телурид, термоелектрика, синтез, термоелектрична добротність.*

Вступ

Вузькощілинні напівпровідникої сполуки IV-VI, зокрема плюмбум телурид, відомі як перспективні матеріали для середньо-температурних (500-700) К термоелектричних (ТЕ) перетворювачів енергії [1-4]. Це обумовлено, в першу чергу, багатодолинним характером енергетичного спектру, низьким значенням ґраткової теплопровідності, порівняно високою рухливістю носіїв, найбільшим значенням відношення рухливості до теплопровідності, що призводить до суттєвого зростання максимального значення термоелектричної добротності Z ($Z = \alpha^2 \sigma / \chi$, де α – коефіцієнт термо-ЕРС, σ – питома електропровідність, χ – теплопровідність) [5-6]. Збільшення величини Z можна досягти за рахунок зростання α та зменшення χ . Коефіцієнт термо-ЕРС (α) визначається фізико-хімічною природою кристала і значною мірою залежить від технологічних деталей синтезу сполуки і приготування зразків. Так, зокрема, для області сильного виродження величина α може значно зростати через селекцію носіїв за енергіями потенціальними бар'єрами на межах кристалітів чи окремих зерен у термоелектричних зразках. Теплопровідність (χ) матеріалу визначається характером розсіювання фононів, яке можна зробити більш ефективним при легуванні ізовалентними чи гетеровалентними домішками та у твердих розчинах [4-6].

Тому метою цієї роботи було дослідження впливу технології виготовлення полікристалічних зразків на коефіцієнт термо-ЕРС у плюмбум телуриді із різним характером відхилення від стехіометричного складу, а також легваному нікелем, вісмутом та твердому розчині PbSnTe.

Методика експерименту

Як вихідні компоненти для синтезу використовували високочисті (99,999 %) компоненти, взяті у відповідних масових співвідношеннях (табл.1).

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 почергово деіонізованою 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 прогрівали 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.

Таблиця 1. Термоелектричні параметри синтезованого матеріалу

	Склад, ат. %	Тип провідності	Коефіцієнт термо-ЕРС α , мкВ/К (при 570 К)
PBTE	PB: 50.000 TE: 50.000	N	-123
PBTE:PB	PB: 50.040 TE: 49.960	N	-200
PBTE:TE	PB: 49,960 TE: 50,040	P	254
PBTE:NI	PB: 49.788 TE: 49.363 NI: 0.849	N	-235
PBTE:BI	PB: 49.95 TE: 50.00 BI: 0.050	N	-149
PBTE:BI	PB: 49.00 TE: 50.00 BI: 1.000	N	-133
PBSNTE	PB: 24.975 SN: 24.975 TE: 50.050	P	93

Отриманий матеріал подрібнювали у агатовій ступці, а потім, розділивши на фракції (0,0 - 0,5) мм, (0,0 - 0,05) мм, (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).

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 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.



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

Величину термоелектрорушійної сили α і питому електропровідність σ визначали за стандартною методикою. Пристрій має два нагрівачі, за допомогою яких підтримували на верхньому і нижньому кінцях зразка температури відповідно T_1 і T_2 . Температури вимірювали термопарами “хромель-алюмель”. На кінцях зразка сформовані притискні контакти, різницю потенціалів яких $\Delta U = \alpha (T_1 - T_2)$ вимірювали цифровим мілівольтметром В7–16А. У процесі дослідження температура T_2 підтримувалась сталою, а температура T_1 змінювалась (підвищувалась) [7].

Теплопровідність зразків визначали методом радіального теплового потоку [8]. Для реалізації даного методу 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:

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

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

Результати дослідження та їх аналіз

Результати проведених рентгенофазових та мікроструктурних досліджень представлені на рис. 2, 3 та рис. 4 відповідно. Зауважимо, що фазовий склад синтезованого матеріалу за вибраних технологічних умов відповідає стандартним характеристикам структури для чистої сполуки плюмбум телуриду (рис. 2). Дифракційних ліній від окремих компонентів (свинець, телур) чи їх оксидів на дифрактограмах не виявлено. Додаткові піки (рис. 2 – криві 1, 2), по відношенню до стандартних ліній від кристалічної сполуки PbTe (рис. 2 – крива 3), пов’язані із $K_{\alpha_2}^{\circ}$ і K_{β}° характеристичним випромінюванням хрому, які не були відфільтровані. Це стосується також легованих сплавів та твердих розчинів (рис. 3).

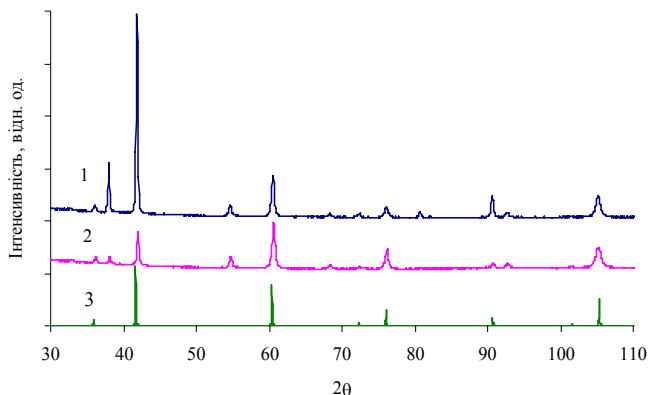


Рис. 2.

Порівняльні дифрактограми синтезованого порошку (1), пресованого брикету (2) плумбум телуриду із паспортними даними (3)

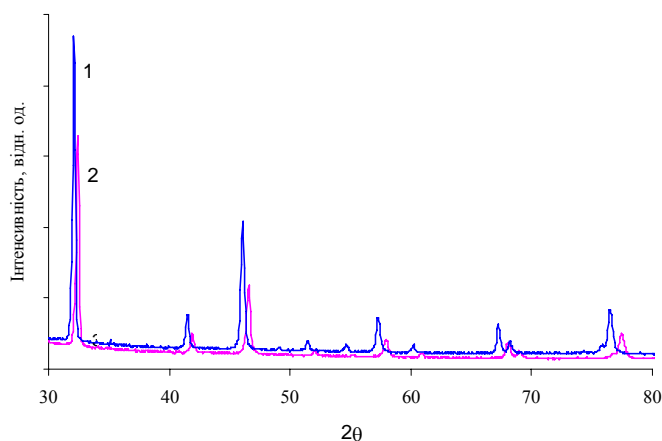


Рис. 3.

Порівняльні дифрактограми синтезованого порошку PbTe:Ni (1) та PbSnTe (2)

Привертає увагу такий факт: чітко спрямований дендритний ріст мікрокристалів, який спостерігається на сколах синтезованих і охолоджених злитків (рис.4). У процесі охолодження ампули починається зростання дендритів у напрямку від її стінок до центру злитку, що є природнім. Орієнтаційний характер мікрокристалів не руйнується і при дробленні злитку, на що, зокрема, вказують рентгенографічні дослідження (рис.2 – крива 1). У пресованих таблетках орієнтаційна спрямованість кристалів відсутня, що підтверджується результатами дослідження морфології поверхні (рис. 5) і рентгенографічними даними (рис.2 – крива 2). Так, зокрема, інтенсивність лінії дифракційного відбивання (200) від синтезованого та подрібненого матеріалу (рис. 2 – крива 1) значно перевищує аналогічне для паспортного (рис. 2 – крива 3). Вже для спресованого зразка інтенсивність цього ж піку (рис. 2 – крива 2) є значно меншою від паспортного (рис. 2 – крива 3). Останнє пов'язано з тим, що ріст кристалів PbTe при синтезі має чітко

виражену орієнтовану структуру у напрямку $\langle 100 \rangle$, яка частково зберігається ще при їх подрібненні. Це і є причиною спостережуваного значного зростання інтенсивності дифракційного відбивання (200) на дифрактограмах (рис. 2 – крива 1). Пресування порошків повністю руйнує орієнтаційну спрямованість окремих кристалітів, що і відображається на зменшенні інтенсивності цього відбивання (рис. 2 – крива 2). Зауважимо, що для сплавів PbSnTe вказана дендритна напрямленість кристалізації є менш вираженою (рис. 2,в). Про більшу дефектність PbSnTe порівнянно з PbTe:Ni свідчить і детальний аналіз дифрактограм порошків цих матеріалів (рис. 3). Піки відбивань для твердого розчину є ширшими, аніж для легованого матеріалу. Проте вказана відмінність частково може бути зумовлена і різницею у технології приготування зразків для аналізу, зокрема на етапі, що зумовлює наведення додаткових напруг.

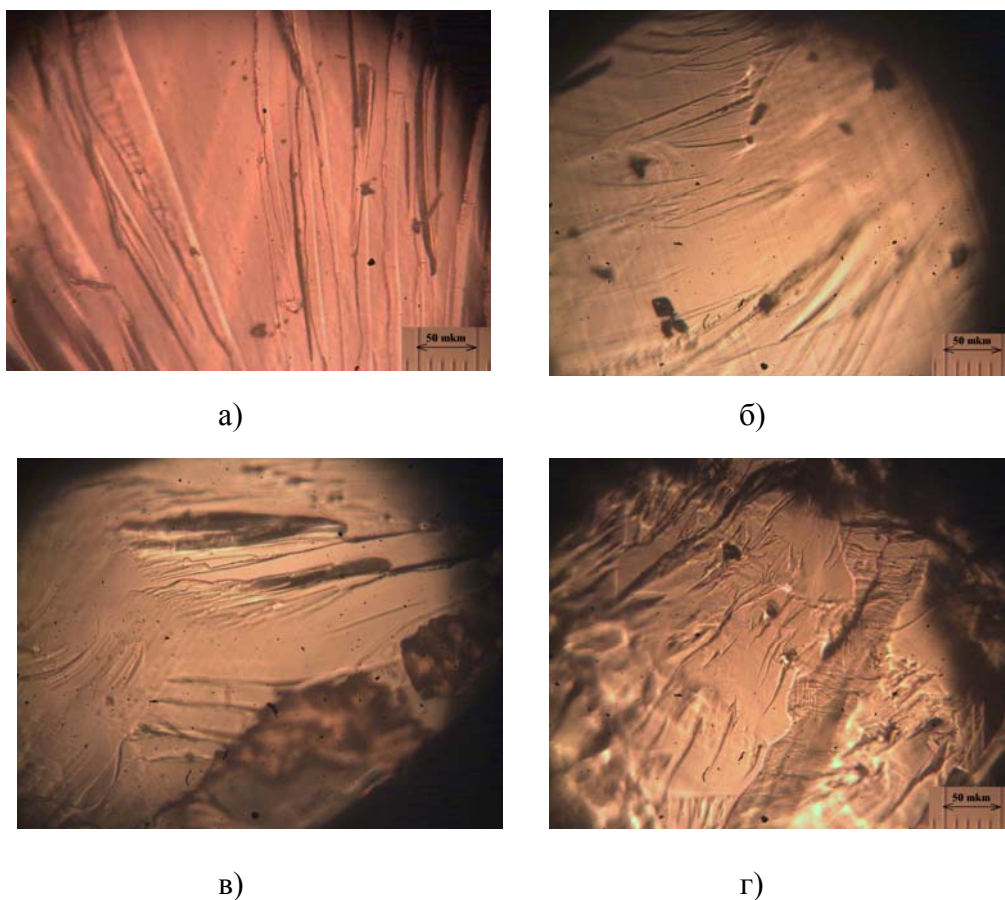
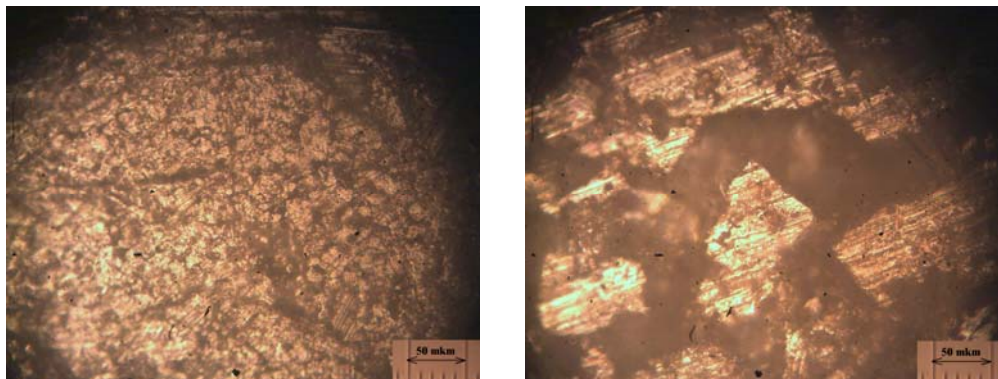


Рис. 4. Мікрофотографії сколів синтезованих злитків PbTe (а), PbTe:Ni (б), PbTe:Bi (в) і PbSnTe (г)



а) б)

Рис. 5. Мікрофотографії пресованих брикетів PbTe:Ni з фракцій 0,0 - 0,05 мм (а) та 0,05 - 0,5 мм (б)

Варто зазначити, що пресування призводить не тільки до руйнування орієнтаційної спрямованості, а й зменшує сталу ґратки досліджуваних матеріалів (табл. 2).

Таблиця 2. Стала ґратки для меленого матеріалу та пресованих зразків

Матеріал	Стала ґратки a (Δa), \AA	
	Порошок	Пресований зразок
PBTE	6,45807 (0,00093)	6.45787 (0.00097)
PBTE:NI	6,45966 (0,0014)	6,45477 (0,00063)
PBSNTE	6,39076 (0,00128)	6,38275 (0,00107)

Термоелектричні параметри пресованих брикетів відображені на рис. 6-9.

Що стосується чистого плюмбум телуриду, то, по-перше, матеріал синтезований із стехіометричного складу та надлишком свинцю має чітко виявлену електронну провідність, а надлишком телуру – діркову (табл. 1); по-друге, при $T=570\text{ K}$ абсолютне значення коефіцієнта термо-ЕРС р-PbTe – більшим (табл. 1), ніж у n-PbTe, отриманого із стехіометричного складу та із надлишком свинцю (табл. 1). Термоелектрорушійна сила U із збільшенням різниці температур ΔT між гарячим і холодним кінцями зразків для всіх досліджуваних випадків зміни технологічних факторів синтезу зростає. Що стосується величини коефіцієнта термо-ЕРС (α), то її характер зміни від ΔT визначається хімічним складом наважок для синтезу термоелектричного самолегованого плюмбум телуриду. Так, зокрема, у зразках, отриманих синтезом компонентів стехіометричного складу, для всіх фракцій порошоків має місце зростання коефіцієнта термо-ЕРС. із збільшенням різниці температур між гарячим і холодним його кінцями (рис. 6, крива 1). Для зразків нестехіометрично-

го складу як із надлишком свинцю, так і надлишком телуру ця зміна має протилежний характер (рис. 6, криві 2, 3).

Таку різницю можна пов'язати із можливою сегрегацією надлишкових компонентів, які не виявляються рентгенографічно і накопичуються на границях зерен, провідність яких зростає із підвищенням температури, а також активаційними процесами, що є причиною зменшення величини термо-ЕРС.

Легований нікелем матеріал має чітко виявлену електронну провідність. Чисельне значення провідності, як і значення коефіцієнта термо-ЕРС, проявляє певну залежність від розміру фракцій, з якої спресували термоелектричний зразок (рис.7). Відсіювання фракції $d < 0,05$ мм, призводить до збільшення питомої електропровідності від $\sigma \approx 0,61$ (Ом см)⁻¹ (для фракцій 0,0 - 0,5 мм, та 0,0 - 0,05 мм) до $\sigma \approx 2,55$ (Ом см)⁻¹ (для фракції 0,05 - 0,5 мм.). Проте коефіцієнт термо-ЕРС при цьому зменшується всередньому на 20-30 мкВ/К для різних температур (рис. 6).

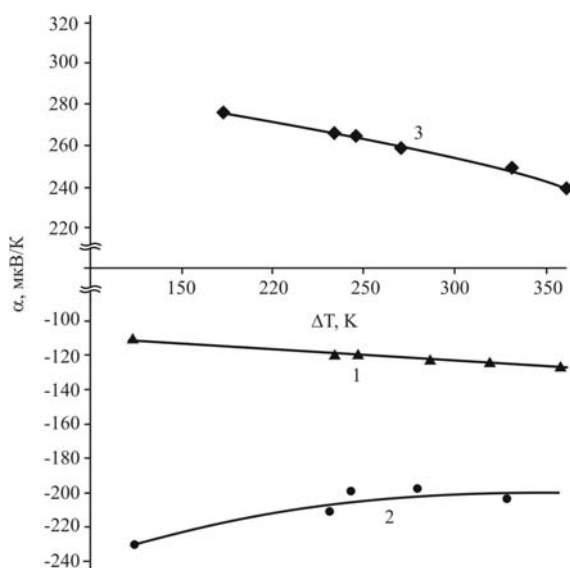


Рис. 6. Залежність коефіцієнта термо-ЕРС. (α) від різниці температур (ΔT) між гарячим і холодним кінцем зразка термоелектричного PbTe (1), PbTe:Pb (2) і PbTe:Te (3)

Легований вісмутом матеріал, як і легований нікелем, володіє електронною провідністю. Питома електропровідність для зразків з різною концентрацією домішки приблизно однакова і становить $7,9$ (Ом·см)⁻¹ для $Pb_{49.95}Te_{50.00}Bi_{0.05}$ та $10,5$ (Ом·см)⁻¹ для $Pb_{49.95}Te_{50.00}Bi_{0.05}$ (для фракції 0,05 - 0,5 мм.). 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. Коефіцієнт Зеебека для зразків з концентрацією домішки 1,00 ат. % є меншим в середньому на 20 мкВ/К аніж для зразків з концентрацією 0,05 ат. % (рис.8). Враховуючи концентраційну

поведінку питомої електропровідності, яка зростає зі збільшенням кількості домішки, можна сказати, що електрична дія домішки вісмуту є закономірно: зростання кількості введеної домішки призводить до росту концентрації носіїв, що збільшує електропровідність та водночас зменшує коефіцієнт термо-ЕРС. Зі збільшенням різниці температур між холодним та гарячим кінцем термоелектрорушійна сила U зростає для обох зразків п्लомбум телуриду з різними концентраціями вісмуту і при різниці температурі гарячого кінця більше $T = 380$ К вказана залежність виходить на насичення (рис.8)

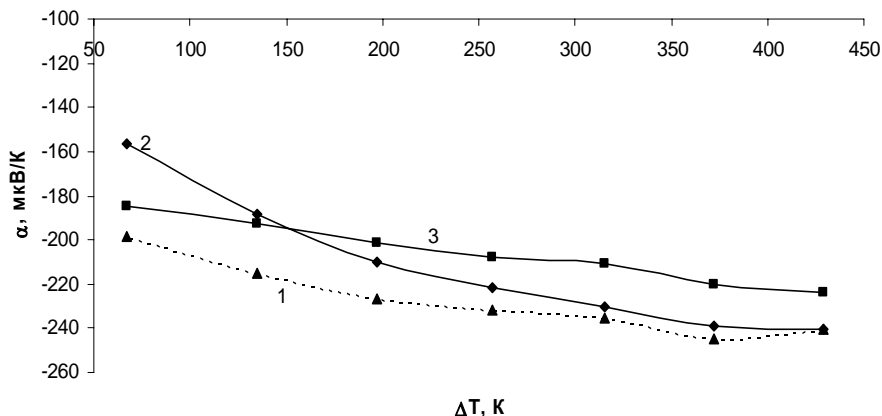


Рис. 7. Залежність коефіцієнта термо-ЕРС (α) для брикетів термоелектричного п्लомбум телуриду, легованого нікелем PbTe:Ni від різниці температур ΔT між гарячим і холодним кінцем ($T_{\text{хол}}=300$ К) зразків пресованих з фракцій різного розміру d , мм: 1 – (0,0 - 0,5), 2 – (0,0 - 0,05), 3 – (0,05 - 0,5)

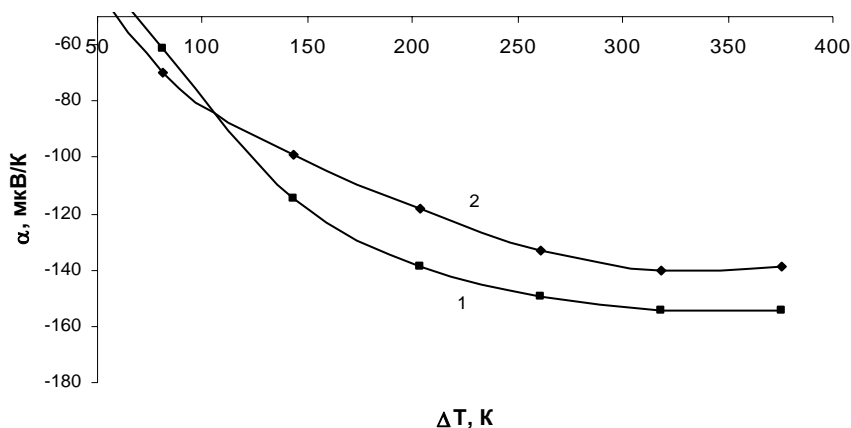


Рис. 8. Залежність коефіцієнта термо-ЕРС (α) для брикетів термоелектричного п्लомбум телуриду, легованого вісмутом PbTe:Bi (1 – Bi = 0.05 ат. %, 2 – Bi = 1.00 ат. %) від різниці температур ΔT між гарячим і холодним кінцем ($T_{\text{хол}}=355$ С) зразків, пресованих з фракцій розміру $d = 0,05 - 0,5$ мм

Зразки PbSnTe володіють стабільним р-типом провідності, а абсолютне значення коефіцієнта термо-ЕРС є значно меншим, аніж для інших зразків (рис.9). Останнє пов'язане з активністю акцепторних домішок за рахунок утворення вакансій у катіонній підгратці [9]. Як і для легованих нікелем та вісмутом матеріалів, зі збільшенням різниці температур між холодним та гарячим кінцем термоелектрорушійна сила U зростає.

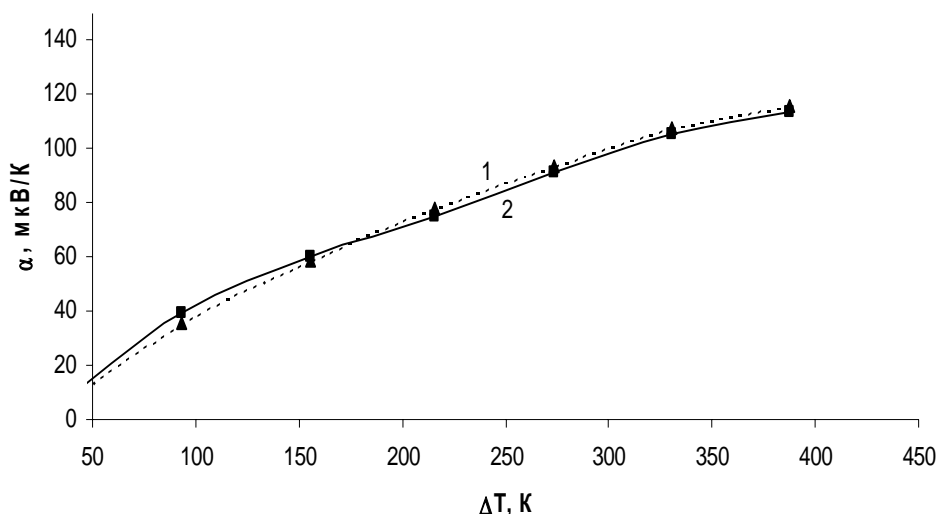


Рис. 9. Залежність коефіцієнта термо-ЕРС (α) для брикетів термоелектричного твердого розчину PbSnTe від різниці температур ΔT між гарячим і холодним кінцем ($T_{\text{хол}}=345 K$) зразків пресованих з фракцій різного розміру d , мм: 1 – (0,0 - 0,5), 2 – (0,05 - 0,5)

Питома електропровідність твердого розчину є найвищою серед досліджуваних матеріалів і становить $66,66 (\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$. Використовуючи визначене значення коефіцієнта теплопровідності, який для даного зразка становить $\approx 0,001 \text{ Вт}/(\text{К см})$, можна оцінити значення безрозмірної термоелектричної добротності: $ZT \approx 0,1$ при $T = 370 K$.

Висновки

1. Проведено синтез, мікроструктурний аналіз та дослідження термоелектричних параметрів брикетів термоелектричних PbTe, PbTe:Ni(Bi) та PbSnTe.

2. Встановлено, що плюмбум телурид з надлишком свинцю і PbTe:Ni(Bi) мають n-тип провідності, а з надлишком телуру та PbSnTe р-тип.

3. Оптимальні термоелектричні властивості мають зразки, отримані із фракцій порошку розмірами (0,05-0,5) мм.

4. Показано, що легування плюмбум телуриду нікелем зумовлює підвищене значення коефіцієнта термо-Е.Р.С. ($\alpha \approx -235 \text{ мкВ}/K$) порівняно з нелегованим матеріалом n-типу провідності.

5. Абсолютні значення коефіцієнтів термо-е.р.с. термоелектричного PbTe:Bi є співмірними з аналогічними величинами для нелегованого матеріалу, проте зі значно вищою електропровідністю, що надає дослі-

джуваному матеріалу переваги при створенні на його основі термоелектричних модулів.

6. Сплави PbSnTe за рахунок домінування акцепторного впливу вакансій у катіонній підґратці характеризуються стабільним р-типом провідності, з найвищим серед досліджуваних матеріалів значенням електропровідності та безрозмірної термоелектричної добротності.

Література

1. Анатичук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства / Л.И. Анатичук. – К.: Наукова думка, 1979. – 768 с.
2. Anatyshuk L.I. Thermoelectricity. V.1. Physics of Thermoelectricity / L.I. Anatyshuk. – Kyiv-Chernivtsi: Institute of Thermoelectricity. 1998. – 376 p.
3. Сабо Є.П. Технологія халькогенідних термоелементів. Підвищення термоелектричної ефективності / Є.П. Сабо // Термоелектрика. – 2000. – №4. – С.49-57.
4. Абрикосов Н.Х. Полупроводниковые материалы на основе соединений AIVBVI / Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова. – М.: Наука, 1987. – 195с.
5. Шперун В.М. Термоелектрика телуриду свинцю та його аналогів / В.М. Шперун, Д.М. Фреїк, Р.І. Запухляк. – Івано-Франківськ: Плай, 2000. – 250 с.
6. Фізико-хімічні проблеми напівпровідникового матеріалознавства. Т.1. Кристали AIVBVI / Д.М.Фреїк, В.Ф. Пасічник, В.В. Борик, Б.С. Дзундза, О.Л. Соколов. – Івано-Франківськ: ВДВ ЦІТ ПНУ ім. В. Стефаника. – 338с.
7. Вплив домішок на тип провідності сполук на основі телуриду свинцю / Ц. Криськов, М. Киселюк, С. Левицький, Н. Мельник // Вісник Львів. ун-ту, Серія фізична. – 2006. – №39. – С. 82-87.
8. Фреїк Д.М. Методи вимірювання теплопровідності напівпровідникових матеріалів / Д.М. Фреїк, Р.Я. Михайльонка, В.М. Кланічка // Фізика і хімія твердого тіла. – 2004. – Т.5, №1. – С. 173-191.
9. Концентрация дырок и термоэлектрическая эффективность твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xTe_{<Te>}$ / Г.Т. Алексева, М.В. Ведерников, Е.А. Гуриева, Л.В. Прокофьева, Ю.Н. Равич // Физика и техника полупроводников. – 2000. – Т.34, №8. – С. 935-939.

Стаття надійшла до редакційної колегії 22.12.2010 р.

Рекомендовано до друку д.ф.-м.н., професором Галуцаком М.О.

**TECHNOLOGY MANUFACTURING INFLUENCE ON THE
THERMOELECTRIC PROPERTIES OF LEAD TELLURIDE AND
SOLID SOLUTIONS BASED ON IT**

**D. M. Freik, I. V. Gorichok, N. I. Dukyn, R. O. Dzumedzey,
I. P. Jaremij, Yu. V. Lysyuk**

*Physical-chemical institute at the Vasyl Stefanyk PreCarpathian Na-
tional University;*

76025, Ivano-Frankivs'k, st. Shevchenko,57; e-mail: freik@pu.if.ua

Was research influence of samples preparation method (synthesis mode, size fractions and pressure) on the value of coefficient of thermal e.m.f. for pure of n-and p-PbTe, and doped n-PbTe: Ni (Bi), and solid solutions p-PbSnTe. The correlation between the technological factors, chemical composition, microstructure and thermo-electrical parameters obtained material was receive.

Key words: *plumbum tellurium, therm-electricity, synthesis, thermoelec-
tric goodquality.*