

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, Н.І. Дикун, Р.О. Дзумедзей, Ю.В. Лисюк

Синтез і термоелектричні властивості легованого плюмбум телуриду PbTe:Ni та твердого розчину PbSnTe

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

Приведено результати дослідження мікроструктури та термоелектричних параметрів сплавів PbTe:Ni та $(\text{Pb}_{0,5}\text{Sn}_{0,5})_{0,4995}\text{Te}_{0,5005}$, отриманих синтезом окремих компонентів. Встановлено, що якщо легований нікелем плюмбум телурид характеризується електронною провідністю, то твердий розчин – дірковою. Виявлено вплив величини фракцій отриманого матеріалу для брикетування на його характеристики.

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

Стаття постуила до редакції 15.03.2010; прийнята до друку 25.06.2010.

Вступ

Плюмбум телурид – один із найбільш перспективних середньотемпературних (500-700) К термоелектричних матеріалів [1-3]. Зусилля дослідників напружені на пошук технологічних можливостей покращення його експлуатаційних характеристик. Серед них слід відзначити, у першу чергу, термоелектричну добротність Z ($Z = \alpha^2 \sigma / \chi$, де α – коефіцієнт Зеебека, σ – питома електропровідність, χ – теплопровідність), безрозмірну термоелектричну добротність ZT , яка визначається крім того і температурою T , та коефіцієнт потужності $PF = \alpha^2 \sigma$ і його температурне значення $PTF = T \alpha^2 \sigma$ [2, 4].

Як слідує із приведених вище характеристик Z , ZT , їх покращення (збільшення) визначається значеннями α , σ , χ , які між собою пов'язані фізичною природою матеріалу: зростання α зумовлює зменшення σ і ріст χ через спад концентрації заряду [2]. У зв'язку із цією обставиною приходиться шукати компромісних варіантів, які б забезпечували, при „незайнятій” електронній підсистемі, значне погіршення фононної складової кристала. Тут перспективними шляхами є легування матеріалу та утворення твердих розчинів [1-3]. Крім того, важливими є технологічні деталі, які визначають мікроструктурні характеристики синтезованого матеріалу, що може суттєво також впливати на термоелектричні параметри. Останні, не дивлячись на вже встановлені загальні принципи [5], необхідно визначати у кожному окремому випадку.

У роботі досліджено вплив хімічного складу і технологічних факторів отримання термоелектричних матеріалів на основі плюмбум телуриду на їх власти-

вості.

I. Методика експерименту

Технологічні деталі синтезу термоелектричного плюмбум телуриду наведено у таблиці. У якості вихідних компонентів для синтезу використовували свинець марки С-000 (99,9996 % Pb; 0,00005 % Bi; 0,00005 % As), телур Т-В3 (99,9997 % Pb; 0,0001 % As; 0,0001 % Sn; 0,0001 % Sb), нікель Н-0 (99,99 % Ni, 0,005 % C, 0,002 % Fe) та олово ОВЧ-000 (99,999 % Sn, 0,0001 % As, 0,0001 % Fe), взяті у відповідних масових співвідношеннях.

Синтез проводили у вакуумованих кварцових ампулах, які попередньо промивали сумішшю азотної та соляної кислот ($\text{HNO}_3:\text{HCl}$ (1:3)) на протязі 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.

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 $l \approx 10$ мм.

Теплопровідність зразків визначали методом радіального теплового потоку [6]. З усіх стаціонарних методів вимірювання теплопровідності при високих температурах радіальний метод є, в принципі, найбільш надійним внаслідок відсутності в ньому втрат

Склад і технологічні умови синтезу термоелектричного PbTe-Ni та PbSnTe

Технологічні фактори	PbTe:Ni	(Pb _{1-x} Sn _x) _{1-y} Te _y , (x=0,5, y=0,5005)
Склад, ат.%	Pb: 49.788 Te: 49.363 Ni: 0.849	Pb: 24.975 Sn: 25.975 Te: 50.05
Температура попереднього нагріву T _н , К	970	970
Час витримки при попередньому нагріві t _н , год.	3	3
Температура синтезу T _с , К	1290	1290
Час синтезу t _с , год.	1	1
Швидкість нагріву v _н , К/год.	1000	1000
Швидкість охолодження v _о , К/год.	1000, охолодження на повітрі	1000, охолодження на повітрі
Тип провідності	n	p
Питома електропровідність σ, 1/(Ом см), (300 К)	0,61	66,66
Коефіцієнт термо-ЕРС α, мкВ/К (при 570 К)	-235	93
Термоелектрична потужність, α ² σ, Вт/(К ² см)	0,03·10 ⁻⁶	0,58·10 ⁻⁶
Коефіцієнт теплопровідності χ, Вт/(см К) (при 300 К)	≈0,001	≈0,001
Термоелектрична добротність Z, 1/К	0,33·10 ⁻⁴	5,14·10 ⁻⁴
Безрозмірна термоелектрична добротність ZT, (при 570 К)	0,008	0,14

тепла. Здійснюється він у такий спосіб (рис. 1). 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.

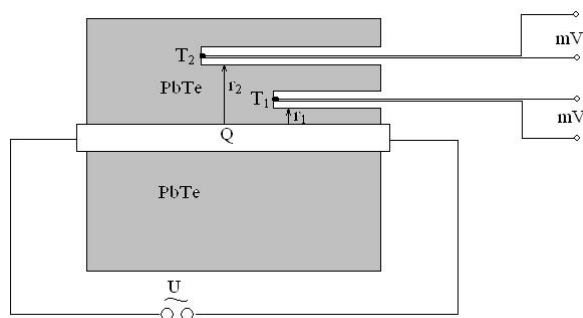


Рис. 1. Схема установки для вимірювання теплопровідності з використанням радіального теплового потоку: Q – нагрівник; T₁ і T₂ – температури термопар на відстані r₁ та r₂. [6].

Недоліком використання даного методу полягає у складності отримання зразків з L/d≈4, як того вимагає методика [6], а також висверлювання отвору

вздовж осі крихкого зразка. Недотримання цих вимог, а також неточності при вимірюванні геометричних розмірів, збурення теплового фронту в околі термопар, може зумовлювати похибку ≈25% [6].

Для визначення реальної похибки було проведено вимірювання теплопровідності фторопластового циліндричного зразка з L/d≈1, як і у термоелектричних стержнів. Виміряна теплопровідність становить 0,0027 Вт/(К см) при табличному значенні 0,0025 Вт/(К см). Тобто відносна похибка становить ≈ 10%.

Визначена теплопровідність кількох зразків PbTe, PbTe:Ni та PbSnTe при кімнатній температурі становить ≈0,0008-0,0014 Вт/(К см), що узгоджується з літературними даними [2].

Величину термоелектрорушійної сили α і питомої електропровідності σ визначали за стандартною методикою. Пристрій має два нагрівники на верхньому і нижньому кінцях зразка, за допомогою яких підтримували температури відповідно T₁ і T₂. Температури вимірювали термопарами “хромель-алюмель”. На кінцях зразка сформовані притисні контакти, різницю потенціалів яких ΔU = α(T₁-T₂) вимірювали за допомогою цифрового мілівольметра В7-16А. У процесі дослідження температура T₂ підтримувалась сталою, а температура T₁ змінювалась (підвищувалась) [7].

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

II. Результати дослідження та їх аналіз

На мікрофотографіях сколів синтезованого і охолодженого злитку PbTe:Ni (рис. 2, а) спостерігається напрямлений дендритний ріст мікрокристалів. Ріст дендритів починається, найбільш ймовірно, при охолодженні ампули від її стінок, і напрямлений до центру злитку. Для кристалів PbSnTe вказана напрямленість менш виражена (рис. 2, б). Розмір фракцій синтезованих сплавів адекватно визначають величину фрагментів у брикетах термоелектричного матеріалу (рис. 3).

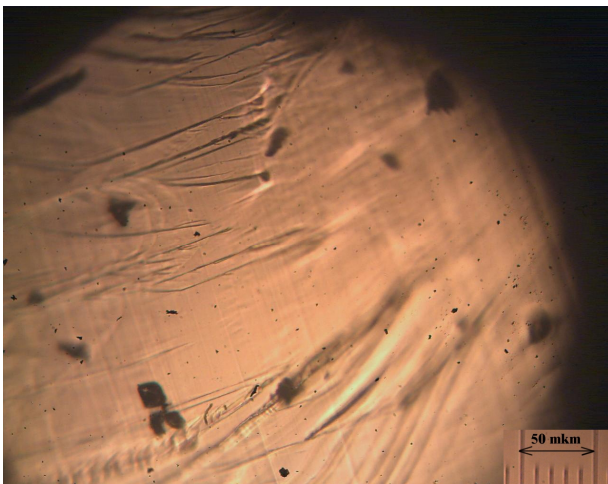
Температурні залежності коефіцієнта термо-ЕРС зразків PbTe:Ni приведені на рисунках (4-5), а зразків PbSnTe – (6-7).

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. Відсіювання фракції

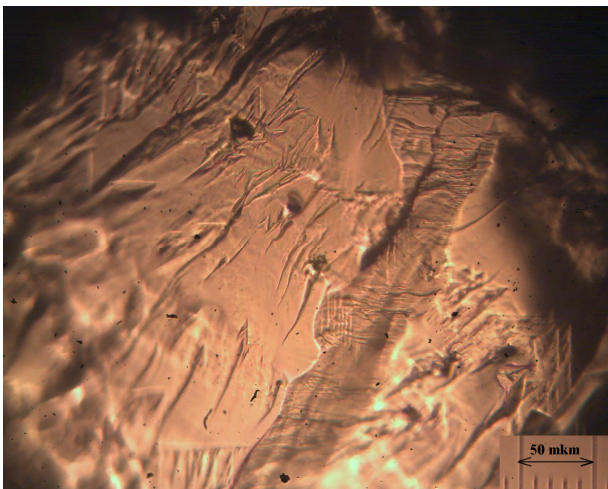
$d < 0,05$ мм, призводить до збільшення питомої електропровідності від $\sigma \approx 0,61$ (Ом см)⁻¹ (для фракцій 0,0 - 0,5 мм, та 0,0 - 0,05 мм) до $\sigma \approx 2,55$ (Ом см)⁻¹ (для фракцій 0,05 - 0,5 мм). Проте коефіцієнт термо-ЕРС при цьому зменшується в середньому на 20-30 мкВ/К для різних температур (рис. 4; рис. 5).

Зразки PbSnTe володіють р-типом провідності, а абсолютне значення коефіцієнта термо-ЕРС значно менше (у 2-2,5 разів) аніж для зразків PbTe:Ni (рис. 6, рис. 7).

Зі збільшенням різниці температур між холодним та гарячим кінцем абсолютне значення коефіцієнта термо-ЕРС зростає як для зразків п्लомбум телуриду легованого нікелем так і зразків твердого розчину п्लомбум-станум телуриду (рис.4, рис. 6). Але залежність коефіцієнта термо-ЕРС від температури при сталій різниці температур між кінцями для цих матеріалів відмінне. Якщо для зразків PbTe:Ni така залежність практично відсутня (рис. 5), то для PbSnTe ця залежність є чітко вираженою, особливо для фракції (0,05 - 0,5) мм (рис. 7 – крива 2).

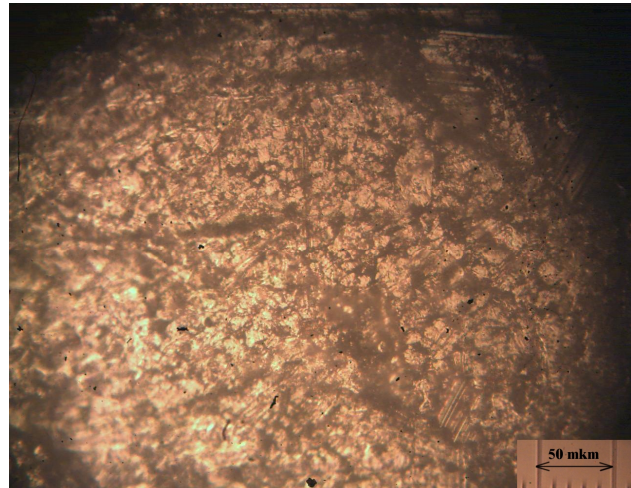


а)

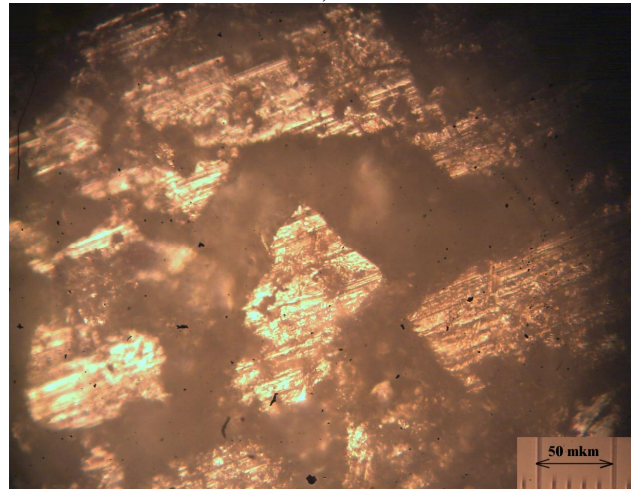


б)

Рис. 2. Мікрофотографії сколів синтезованих злитків PbTe:Ni (а) і PbSnTe (б).



а)



б)

Рис. 3. Мікрофотографії пресованих брикетів PbTe:Ni з фракцій: а) 0,0 - 0,05 мм; б) 0,05 - 0,5 мм.

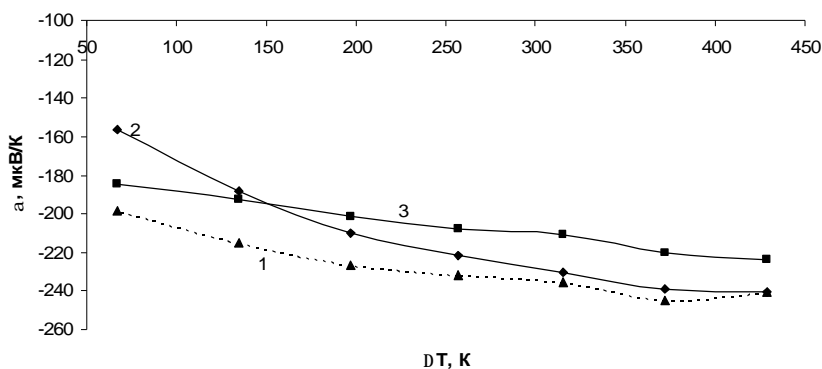


Рис. 4. Залежність коефіцієнта термо-ЕРС (α) для брикетів термоелектричного плумбум телуриду, легованого нікелем PbTe:Ni від різниці температур ΔT між гарячим і холодним кінцем ($T_{хол}=300 K$) зразків пресованих з фракцій різного розміру d , мм: 1 – (0,0 - 0,5), 2 – (0,0 - 0,05), 3 – (0,05 - 0,5).

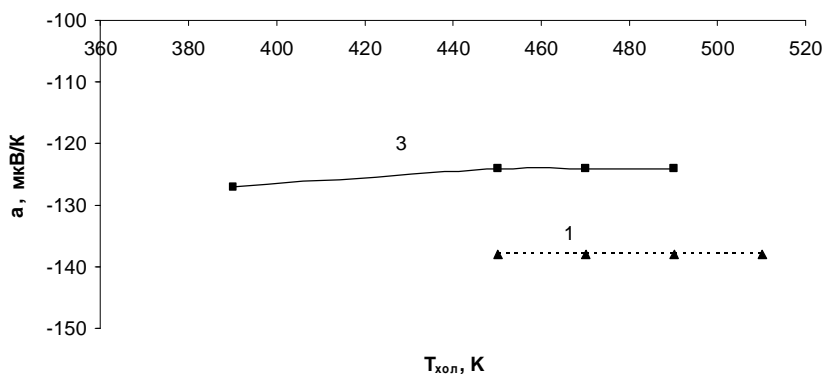


Рис. 5. Залежність коефіцієнта термо-ЕРС (α) PbTe:Ni від температури холодного кінця $T_{хол}$. Температура гарячого на 100 K вища. 1 – пресований зразок з фракцій (0,0 - 0,5) мм, 3 – пресований зразок з фракцій (0,05 - 0,5) мм.

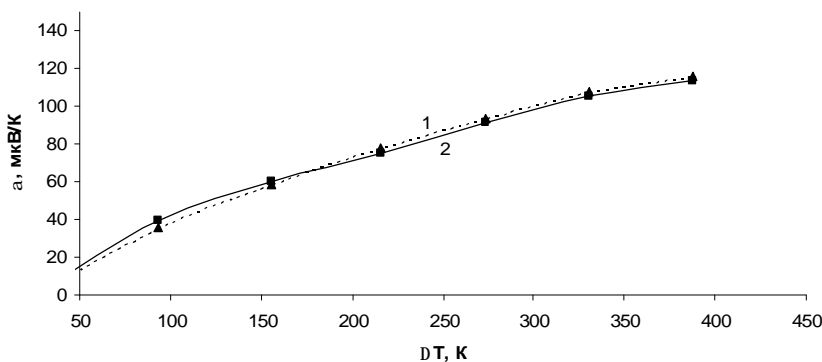


Рис. 6. Залежність коефіцієнта термо-ЕРС (α) для брикетів термоелектричного твердого розчину PbSnTe від різниці температур ΔT між гарячим і холодним кінцем ($T_{хол}=345 K$) зразків пресованих з фракцій різного розміру d , мм: 1 – (0,0 - 0,5), 2 – (0,05 - 0,5).

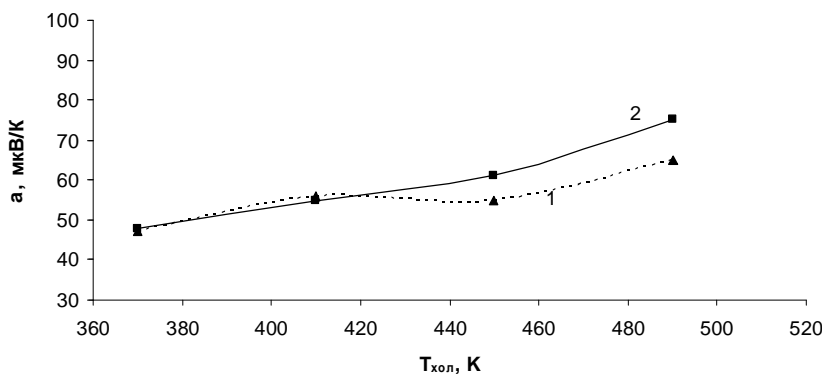


Рис. 7. Залежність коефіцієнта термо-ЕРС (α) PbSnTe від температури холодного кінця $T_{хол}$. Температура гарячого на 100 K вища. 1 – пресований зразок з фракцій (0,0 - 0,5) мм, 2 – пресований зразок з фракцій (0,05 - 0,5) мм.

Висновки

1. Проведено синтез, мікроструктурний аналіз та дослідження термоелектричних параметрів (провідність, термо-ЕРС) брикетів термоелектричних PbTe:Ni та PbSnTe.
2. Встановлено, що термоелектричний PbTe:Ni має n-тип провідності, а PbSnTe - р-тип, а абсолютне значення коефіцієнта термо-ЕРС PbTe:Ni у (2-2,5) рази більші від діркового.
3. Оптимальні значення термоелектричні властивості мають зразки, отримані із фракцій порошку розмірами (0,05-0,5) мм.

Робота виконана за державним замовленням МОН України (ДЗ/507-2009), державний реєстраційний номер 0109U007537.

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;
Дикун Н.І. – аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла;
Дзумедзей Р.О. – аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла;
Лисюк Ю.В. – аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла.

- [1] Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова. Полупроводниковые материалы на основе соединений AIVBVI. Наука. М. 195с. (1987).
- [2] В.М. Шперун, Д.М. Фреїк, Р.І. Запужляк. Термоелектрика телуриду свинцю та його аналогів. Плай. Івано-Франківськ. 250 с. (2000).
- [3] 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).
- [4] Л.И. Анатичук. Термоэлементы и термоэлектрические устройства. Наукова думка. К. 768 с. (1979).
- [5] Є.П.Сабо. Технологія халькогенідних термоелементів. Підвищення термоелектричної ефективності //Термоелектрика. 4, сс.49–57 (2000).
- [6] Д.М. Фреїк, Р.Я. Михайльонка, В.М. Кланічка. Методи вимірювання теплопровідності напівпровідникових матеріалів. // Фізика і хімія твердого тіла. т. 5, № 1, сс. 173-191 (2004).
- [7] Ц. Криський, М. Киселюк, С. Левицький, Н. Мельник. Вплив домішок на тип провідності сполук на основі телуриду свинцю // Вісник Львів. ун-ту, Серія фізична. 39. сс. 82-87 (2006).

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

Synthesis and Thermoelectric Properties of Doped Plumbum Telluride PbTe:Ni and Solid Solution PbSnTe

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

The research results of microstructure and thermoelectric parameters of alloys PbTe:Ni and $(\text{Pb}_{0,5}\text{Sn}_{0,5})_{0,4995}\text{Te}_{0,5005}$ obtained the synthesis of individual components. Established that if the nickel alloy plumbum Telluride characterized electronic conductivity, the solid hole solution. The influence of size fractions of the material for briquetting of its properties.