

Р.О. Дзумедзей, Л.І. Никируй, Т.П. Гевак, Ю.В. Бандура

Термоелектричні властивості п्लюмбум телуриду легованого сріблом PbTe:Ag

Фізико-хімічний інститут Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна, E-mail: fcss@pu.if.ua

Проведено розрахунок термоелектричних параметрів PbTe:Ag із використанням варіаційного принципу. Проаналізовано поведінку коефіцієнтів електропровідності, термо-ерс та теплопровідності від вмісту домішки. Встановлено, що домішка срібла надає р-тип провідності всім зразкам незалежно від її вмісту. Визначено оптимальний склад матеріалу для максимальної термоелектричної добротності.

Ключові слова: легування, механізми розсіювання, термоелектричні параметри, оптимізація.

Стаття постуила до редакції 11.12.2013; прийнята до друку 15.03.2014.

Вступ

Зараз одним із найперспективніших напрямків альтернативної енергетики є термоелектрика. Як відомо для цього застосування п्लюмбум телурид та сполуки на його основі є найбільш перспективними в діапазоні середніх температур [1-3]. Ефективний термоелектричний перетворювач реалізується за умов створення у матеріалі необхідних характеристик, які б забезпечували, при „незмінній” електронній підсистемі, значне погіршення фононної складової кристала. Перспективними шляхами для цього є легування матеріалу [4-5]. Для створення ефективних термоелектричних перетворювачів необхідні матеріали як n- так і р- типу провідності. Проте сьогодні вплив акцепторних домішок на властивості п्लюмбум телуриду вивчені значно в меншій мірі, ніж вплив донорних домішок [6].

Серед найбільш відомих акцепторних домішок можна виділити талій та лужні метали. Проте вони мають ряд недоліків, зокрема талій дуже токсичний, а з лужними металами виникає багато технологічних проблем, через їхню високу хімічну активність, що суттєво ускладнює процес синтезу матеріалу [6]. Домішка срібла також має акцепторну дію в п्लюмбум телуриді та не має вище згаданих недоліків.

Дана робота присвячена дослідженням термоелектричних параметрів PbTe:Ag із різним вмістом срібла 0,05; 0,1; 0,15; 0,2 та 0,3 ат. %.

I. Елементи теорії розрахунку

Розрахунки електропровідності проводилися із

використанням формули [7]:

$$S = \frac{m e n}{e} \quad (1)$$

де m – рухливість, e – заряд і n – концентрація носіїв струму відповідно.

Розрахунок термо-ЕРС проводився із використанням виразу, який дозволяє визначити її складові для кожного механізму розсіювання [7]:

$$a = \frac{p^2 k^2 T \left(r + \frac{3}{2} - \frac{\frac{2F}{E_g}}{1 + \frac{2F}{E_g}} + \frac{3}{2} \frac{\frac{F}{E_g}}{1 + \frac{F}{E_g}} \right)}{3eF} \quad (2)$$

де k – стала Больцмана, r – параметр розсіювання, F – енергія Фермі, E_g – ширина забороненої зони.

Сумарне значення термо-ЕРС розраховували шляхом сумування кожної її складової $a = \sum_i a_i$.

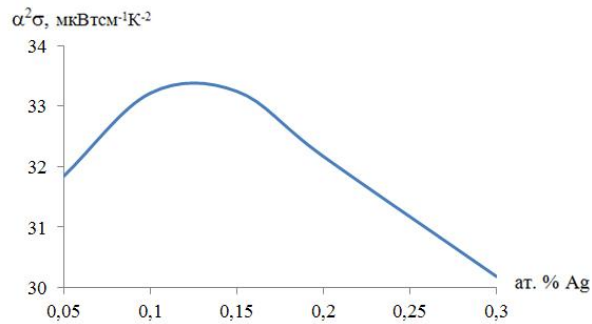
Розрахунок електронної складової теплопровідності проводився згідно закону Відемана-Франца [7-9]:

$$\chi_{\text{ел}} = L \sigma T \quad (3)$$

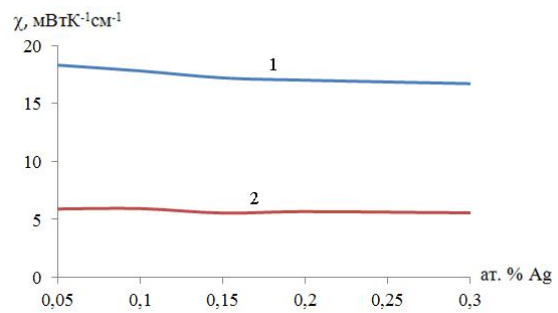
де L – число Лоренца, яке для невироджених напівпровідників визначається із виразу $L = (r+2)(k_0/e)^2$, r – параметр розсіювання, показник степеня у залежності довжини вільного пробігу від енергії, k_0 – стала Больцмана, e – заряд електрона, σ – коефіцієнт електропровідності, T – абсолютна температура.

Розрахунок ґраткової складової теплопровідності проводився з використанням емпіричного виразу [10]:

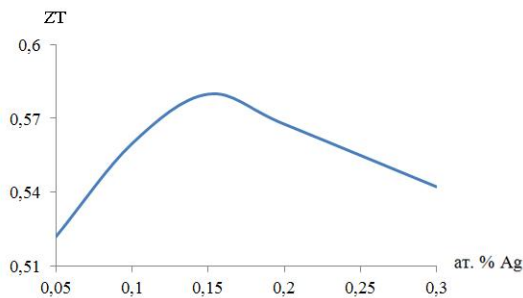
Термоелектричні властивості п्लомбум телуриду легованого сріблом PbTe:Ag



а)



б)



в)

Рис. Залежності термоелектричних параметрів PbTe:Ag від вмісту срібла:
а) – термоелектрична потужність, б) – коефіцієнт теплопровідності (1 – сумарне значення, 2 – граткова складова), в) – термоелектрична безрозмірна добротність.

$$\chi_{\text{гр}} = \frac{2k_0\chi_{\text{ел}}}{\alpha e - 2k_0} \quad (4)$$

Емпіричні вирази для розрахунку граткової складової теплопровідності згідно [10-11] дають добре узгодження із експериментом.

Термоелектрична добротність розраховувалася із використанням виразу [3, 12-13]:

$$ZT = \frac{\alpha^2 \sigma}{\chi} T, \quad (5)$$

де $\chi = \chi_{\text{ел}} + \chi_{\text{гр}}$ – сумарна теплопровідність.

Дані, необхідні для розрахунку термоелектричних коефіцієнтів та термоелектричної добротності брались із розрахунків рухливості носіїв заряду з використанням варіаційного принципу, який детально висвітлений у роботі [14].

II. Результати дослідження та їх аналіз

За описаними вище виразами були розраховані термоелектричні параметри PbTe:Ag із різним вмістом срібла 0,05; 0,1; 0,15; 0,2 та 0,3 ат. % при кімнатній температурі 300 К. Концентрація носіїв для розрахунку вибиралась згідно [15] і складала $(3,1-3,9) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Результати проведених обчислень

наведені у таблиці та на рисунку.

Із табличних значень рухливості помітно, що її значення зростає із збільшенням вмісту срібла. Дану поведінку рухливості носіїв заряду можна пояснити зменшенням впливу розсіювання на йонізованих дефектах. Даний факт підтверджується тим, що згідно рентгеноструктурного аналізу, срібло заміщує метал, а відповідно частково заліковує дефекти. Ріст рухливості та концентрації дірок [15], із ростом вмісту срібла, призводить і до росту електропровідності (таблиця). Зростання електропровідності веде до зниження значень коефіцієнту термо-ЕРС (таблиця). Помітно, що спад термо-ЕРС повільніший, аніж ріст електропровідності. Така поведінка даних параметрів вказує на наявність оптимального складу з точки зору термоелектричної ефективності. Щоб визначити даний оптимум ми підраховали значення термоелектричної потужності (рис. а). Наявність чіткого максимуму в околі 0,15 ат. % Ag, вказує на найбільш ефективний діапазон легування. На рис. б крива 1 наведено значення коефіцієнту теплопровідності. Як видно теплопровідність практично не залежить від вмісту срібла та носить лінійний характер. Граткова складова теплопровідності (рис. б крива 2), також лінійно залежить від вмісту срібла та абсолютне її значення становить $\sim 1/3$ від сумарного значення. Дане

Таблиця

Значення кінетичних параметрів PbTe:Ag від вмісту срібла

ат. % Ag	μ , cm^2/Vs	σ , $\text{Om}^{-1}\text{m}^{-1}$	α , mK/K
0,05	201	392	285
0,1	230	436	276
0,15	265	488	261
0,2	293	523	248
0,3	400	641	217

співвідношення характерне для всіх напівпровідникових матеріалів на базі плюмбум телуриду. На рис. в наведено термоелектричну безрозмірну добротність. Помітно, що присутній максимум, дещо правіше від максимуму термоелектричної потужності і припадає на вміст 0,15 ат. % Ag. Незначне зміщення максимуму пов'язане із слабкою залежністю теплопровідності від вмісту срібла. Максимальні значення ZT не є високими, але враховуючи, що дане значення підраховано для кімнатної температури, де плюмбум телурид не най ефективніший, то значення 0,6 є задовільним.

Виходячи із вищезгаданого можна стверджувати, що подальше дослідження впливу легуючої дії срібла при вищих температурах є актуальним.

Висновки

1. Проведено розрахунки термоелектричних параметрів PbTe:Ag із різним вмістом срібла 0,05; 0,1; 0,15; 0,2 та 0,3 ат. %.

- [1] Dughaish Z.H, Physica B., 322, 205 (2002).
- [2] Rowe D.M., CRC Handbook of Thermoelectrics (CRC Press, London, New York, Washington, 1995).
- [3] Анатичук Л.И., Термоэлементы и термоэлектрические устройства: Справочник (Наукова думка, Київ, 1979).
- [4] Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова, Полупроводниковые материалы на основе соединений AIVBVI (Наука, Москва, 1987).
- [5] В.М. Шперун, Д.М. Фреїк, Р.І. Запукляк. Термоелектрика телуриду свинцю та його аналогів (Плай, Івано-Франківськ, 2000).
- [6] М.К. Шаров, ФТП, 46(5), 613, (2011).
- [7] Равич Ю.И. Ефимова Р.А., Смирнов И.А., Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS (Наука, Москва, 1968).
- [8] Фистуль В.И., Введение в физику полупроводников (Высш. шк., Москва, 1984).
- [9] Шалимова К.В., Физика полупроводников (Энергоатомиздат, Москва, 1985).
- [10] P. Bhattacharya, R. Fornari, H. Kamimura, Comprehensive semiconductor science and technology (Elsevier, Oxford, 2011).
- [11] О.И. Марков, Журнал технической физики, 75(6), 132, (2005).
- [12] Р.О. Дзумедзей, Л.І. Никируй, О.М. Возняк, Т.П. Гевак, Фізика і хімія твердого тіла 13(3), 600 (2012).
- [13] Водорез О.С., Месечко А.А., Щуркова Н.В., Рогачева Е.И., Нові технології, 28(2), 84, (2010).
- [14] Д.М. Фреїк, Л.І. Никируй, Р.О. Дзумедзей, Фізика і хімія твердого тіла, 11(1), 582, (2010).
- [15] L.D. Borisova, Phys. Stat. Sol., 53, K19, (1979).

2. Встановлено, що домішка срібла надає р-тип провідності всім зразкам незалежно від її вмісту.

3. Визначено, що максимум безрозмірної термоелектричної добротності при 300 К спостерігається при вмісті срібла 0,15 ат. %.

Автори висловлюють вдячність проф. Фреїку Д.М. за постановку задач досліджень та обговорення їх результатів.

This research is sponsored by NATO's Public Diplomacy Division in the framework of "Science for Peace" (NATO SPS 984536).

Дзумедзей Р.О. – провідний фахівець відділу з питань інтелектуальної власності;
Никируй Л.І. – кандидат фізико-математичних наук, доцент;
Гевак Т.П. – студент;
Бандура Ю.В. – студент.

R.O. Dzumedzey, L.I. Nukuru, T.P. Gevak, Yu.V. Bandura

Thermoelectric Properties of the Silver Doped Lead Telluride PbTe:Ag

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

Thermoelectric parameters of the PbTe:Ag using the variational principle were calculated. Analyzed the behavior of the conductivity, Seebeck coefficient and thermal conductivity from the impurity content. Established that the impurity of silver gives p-type of conductivity for all samples, regardless of its content. Optimized material composition for the maximum thermoelectric figure of merit.

Keywords: doping, scattering mechanisms, thermoelectric parameters, optimization.