

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

Термоелектрична ефективність твердих розчинів $PbTe_{1-x}Se_x$ в широкому температурному інтервалі 300-800 К

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

Представлено результати дослідження кінетичних параметрів (рухливості, коефіцієнтів термо-ЕРС, електропровідності та теплопровідності) зразків $PbTe_{1-x}Se_x$ із різним складом $x = 0; 0,5; 0,15$ та $0,25$ виготовлених металокерамічним методом. Встановлено оптимальний склад та діапазон температур максимуму термоелектричної добротності.

Ключові слова: твердий розчин, кінетичні параметри, синтез.

Стаття постуила до редакції 11.09.2013; прийнята до друку 15.12.2013.

Вступ

Сьогодні на перше місце у світі виходять питання, що стосуються енергетичної безпеки. Тому дослідження, спрямовані на розвиток методів збереження енергії, перетворення їх із одного виду в інший, накопичення енергії носять пріоритетний характер як на національних, так і на міжнародних рівнях. До кінця цього століття, прогнозована чисельність населення та економічне зростання підвищаться більше ніж у три рази, що призведе до відповідного збільшення світового споживання енергії [1]. Все це, а також загроза глобальної зміни клімату, ставлять нові виклики, які визнають енергетику як пріоритетну основу сьогодення: пошук нових, екологічно чистих та поновлюваних перспективних джерел енергії.

Одним із найперспективніших напрямом альтернативної енергетики є термоелектрика. Стрімкий розвиток новітніх високоточних технологій заставляє розробляти термоелектричні пристрої генерації та перетворення енергії для все більш частіших випадків, коли ніякі інші пристрої не можуть бути використаними. Для створення ефективного термоелектричного перетворювача у матеріалі необхідно створювати умови, які б забезпечували, при „незмінній” електронній підсистемі, значне погіршення фононної складової кристала. Перспективними шляхами для цього є легування матеріалу та утворення твердих розчинів [2-3].

Плюмбум телурид є базовим термоелектричним матеріалом для середнього діапазону температур [4-6], тому часто проводять пошук нових надійних

матеріалів на його основі. Дослідження [7-8] 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 [8].

Авторами цієї статті уже розглядалися тверді розчини $PbTe_{1-x}Se_x$ [9] в межах існування сполуки, тобто від чистого $PbTe$ до чистого $PbSe$. Отримані результати свідчать про термоелектричну ефективність сполуки при низькому вмісті селену.

Дана робота присвячена дослідженням термоелектричних параметрів твердого розчину $PbTe_{1-x}Se_x$ із різним складом $x = 0; 0,5; 0,15$ та $0,25$.

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 почергово 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 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,

Таблиця 1

Експериментальні значення рухливості (μ, см²/Вс) твердого розчину PbTe_{1-x}Se_x

Т, К	Склад PbTe _{1-x} Se _x			
	x=0	x=0,05	x=0,15	x=0,25
300	776	906	679	526
450	279	304	268	248
600	114	131	118	119
800	51	57	55	56

пресували під тиском (0,5-1) ГПа, в результаті чого отримували циліндричної форми зразки діаметром d = 5 мм та l ≈ 5-10 мм. Отримані зразки відпалювались при температурі 800 К.

Мікроструктура синтезованих зразків, а також спресованих брикетів досліджувалась на оптичному мікроскопі МИИ-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° ≤ 2θ ≤ 110°.

На одержаних таким чином зразках проводили холлівські вимірювання у постійних електричних і магнітних полях.

II. Елементи теорії розрахунку теплопровідності

Розрахунки електропровідності проводилися із використанням формули [10]:

$$s = \mu en, \quad (1)$$

де μ – 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 [10]:

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

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 [10-12]:

$$\chi_{el} = L \sigma T, \quad (3)$$

де L – число Лоренца, яке для невідроджених 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 граткової складової теплопровідності проводився з використанням емпіричного виразу [13]:

$$\chi_{gr} = \frac{2k_0 \chi_{el}}{\alpha e - 2k_0}. \quad (4)$$

Емпіричні вирази для розрахунку граткової складової теплопровідності згідно [13-14] дають добре узгодження із експериментом.

Термоелектрична добротність розраховувалась із використанням виразу [6, 9, 15]:

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

де $\chi = \chi_{el} + \chi_{gr}$ – 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 [16].

III. Результати дослідження та їх аналіз

За описаною вище методикою приготовлені зразки PbTe_{1-x}Se_x із різним складом $x = 0; 0,5; 0,15$ та $0,25$, які були використані для дослідження термоелектричних параметрів у температурному діапазоні (300-800) К. Концентрація носіїв при кімнатній температурі в досліджуваних зразках складала $(2,3-5,1) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

У таблиці 1 наведені значення рухливості носіїв заряду отриманих під час холлівських вимірювань для різного складу при різних температурах. Проаналізувавши табличні значення рухливості (табл. 1), помітно, що вона має відносно високі величини при кімнатній температурі. При збільшенні температури її значення різко зменшується внаслідок інтенсифікації процесів розсіювання на йонізованих дефектах та оптичних фонах. Також спостерігається зниження рухливості із збільшенням вмісту селену. Проведені розрахунки рухливості із застосуванням варіаційного принципу вказують на домінування розсіювання на оптичних фонах на всьому досліджуваному діапазоні температур.

Різке зменшення значень рухливості із ростом температури приводить до різкого зменшення

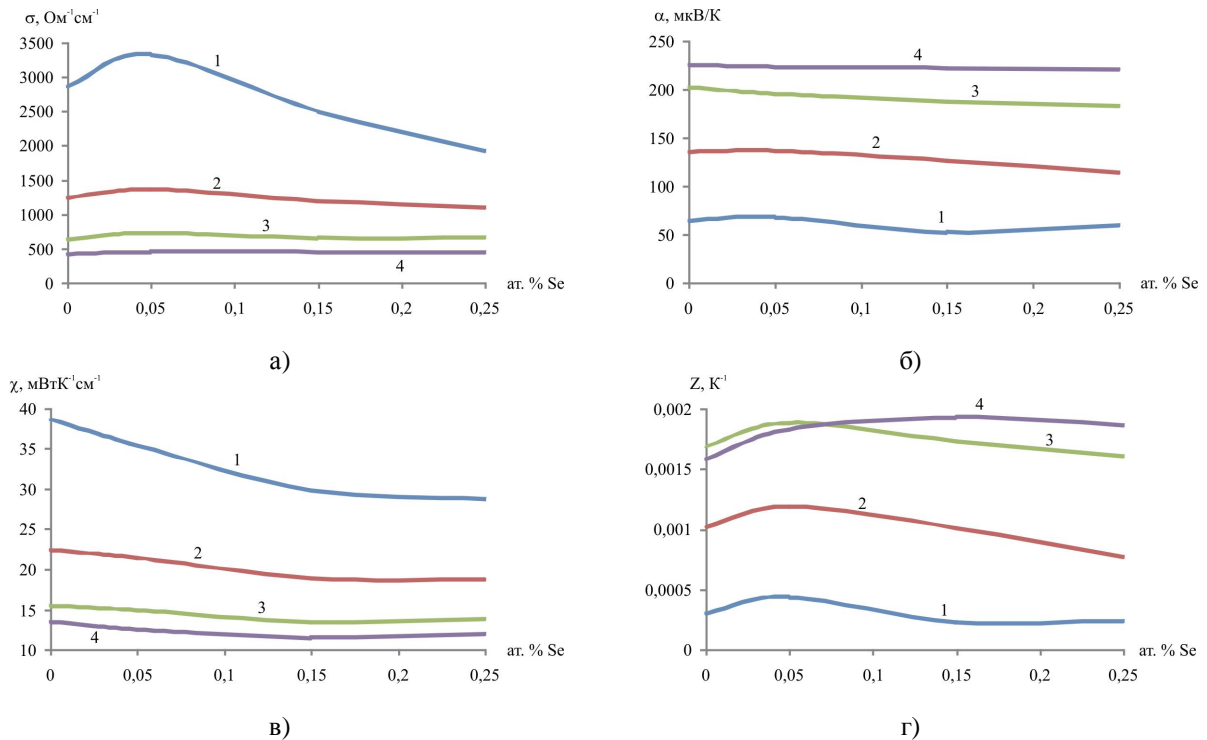


Рис. Залежності термоелектричних параметрів твердого розчину $PbTe_{1-x}Se_x$ від вмісту селену: а) – коефіцієнт електропровідності, б) – коефіцієнт термо-ЕРС, в) – теплопровідність, г) – термоелектрична добротність; при різних температурах: 1 – 300 К, 2 – 450 К, 3 – 600 К, 4 – 800 К.

електропровідності (рис. а). Проте за рахунок великої концентрації носіїв заряду, навіть при 800 К значення електропровідності має відносно високі значення ($500 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$).

Коефіцієнт термо-ЕРС із ростом температури зростає (рис. б) і при 800 К досягає високих значень 230 мкВ/К. Збільшення термо-ЕРС в першу чергу пов'язане із природою класичних матеріалів в яких ріст σ супроводжується зниженням коефіцієнта термо-ЕРС α і збільшенням електронної теплопровідності χ_{el} , а ріст термо-ЕРС α – зниженням електропровідності відповідно [17-18]. Даний факт також підтверджується поведінкою коефіцієнта теплопровідності (рис. в), який зменшується із ростом температури, власне за рахунок зменшення електронної складової.

Слід звернути увагу також на те, що із збільшенням температури залежності усіх термоелектричних коефіцієнтів (рис. а, б, в) стають лінійними та практично не залежать від вмісту селену. Дану поведінку можна пояснити тим, що вся домішка йонізується.

На основі розрахованих значень кінетичних параметрів нами були підраховані термоелектрична

потужність a^2S та термоелектрична добротність Z . Як видно для всіх складів окрім $x=0,25$ спостерігається максимум для величин a^2S (табл. 2) при температурі ~ 600 К. Таку поведінку можна пояснити різною швидкістю зростання та спадання коефіцієнту термо-ЕРС та електропровідності відповідно із ростом температури. Величина Z для всіх температур окрім $T=800$ К зменшується із збільшенням вмісту селену (рис. г). Поведінка термоелектричної добротності Z при $T=800$ К пов'язана в першу чергу із незалежністю від вмісту селену коефіцієнта термо-ЕРС (рис. б, крива 4) при цій температурі. Видно, що зразки складу $x=0,25$ володіють найкращими термоелектричними параметрами при температурах близьких до 800 К.

Висновки

1. Синтезовано термоелектричні зразки твердого розчину $PbTe_{1-x}Se_x$ із різним складом $x = 0; 0,5; 0,15$ та $0,25$.
2. Проведено дослідження кінетичних параметрів у широкому інтервалі температур (300-

Таблиця 2

Термоелектрична потужність (a^2S , мкВтсм $^{-1}$ К $^{-2}$) твердого розчину $PbTe_{1-x}Se_x$

Т, К	Склад $PbTe_{1-x}Se_x$			
	$x=0$	$x=0,05$	$x=0,15$	$x=0,25$
300	11,9	15,6	6,9	7,1
450	23,0	25,5	19,1	14,6
600	26,2	28,1	23,3	22,3
800	21,2	23,1	22,3	22,4

800) К твердих розчинів $\text{PbTe}_{1-x}\text{Se}_x$.

3. Показано, що оптимальними термоелектричними параметрами володіють зразки складу $\text{PbTe}_{0,75}\text{Se}_{0,25}$ за температури 800 К.

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;
Борик В.В. – кандидат хімічних наук, доцент;
Бандура Ю.В. – студент;
Гевак Т.П. – студент.

- [1] Report of the Basic Energy Sciences Workshop on Solar Energy Utilization, (DOE, USA, 2005).
- [2] N.H. Abrikosov, L.E. Shelimova, Poluprovodnikovye materialy na osnove soedinenij AIVBVI (Nauka, Moskva, 1987).
- [3] V.M. Shperun, D.M. Freik, R.I. Zapuhljak. Termoelektrika teluridu svincju ta jogo analogiv (Plaj, Ivano-Frankivs'k, 2000).
- [4] Z.H/ Dughaish, Physica B., 322, 205 (2002).
- [5] D.M. Rowe, CRC Handbook of Thermoelectrics (CRC Press, London, New York, Washington, 1995).
- [6] L.I. Anatyshuk, Termojelementy i termojelektricheskie ustrojstva: Spravochnik (Naukova dumka, Kiiv, 1979).
- [7] I. Kudman, Chapman and Hall, 10271029 (1972).
- [8] Q. Zhang, F. Cao, W. Liu, K. Lukas, B. Yu, S. Chen, C. Opeil, D. Broido, G. Chen, Z. Ren, Journal of the American chemical society, 134, 10031, (2012).
- [9] R.O. Dzumedzey, L.I. Nikiruj, O.M. Voznjak, T.P. Gevak, Fizika i himija tverdogo tila 13(3), 600 (2012).
- [10] Ju.I. Ravich, R.A. Efimova, I.A. Smirnov, Metody issledovanija poluprovodnikov v primenenii k hal'kogenidam svinca PbTe , PbSe , PbS (Nauka, Moskva, 1968).
- [11] V.I. Fistul', Vvedenie v fiziku poluprovodnikov (Vyssh. shk., Moskva, 1984).
- [12] K.V. Shalimova, Fizika poluprovodnikov (Jenergoatomizdat, Moskva, 1985).
- [13] P. Bhattacharya, R. Fornari, H. Kamimura, Comprehensive semiconductor science and technology (Elsevier, Oxford, 2011).
- [14] O.I. Markov, Zhurnal tehnichekoj fiziki, 75(6), 132, (2005).
- [15] O.S. Vodorez, A.A. Mesechko, N.V. Shhurkova, E.I. Rogacheva, Novi tehnologii, 28(2), 84, (2010).
- [16] D.M. Freik, L.I. Nikiruj, R.O. Dzumedzey, Fizika i himija tverdogo tila, 11(1), 582, (2010).
- [17] V. Dushhak, Termoelektrika, 1, 5, (2004).
- [18] Sh.B. Atakulov, S.M. Otazhonov, R.T. Rasulov, N. Roziohunova, Ilhomhuzhaeva H., FIP, 7(1-2), 119, (2009).

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

Thermoelectric Efficiency of Solid Solutions $\text{PbTe}_{1-x}\text{Se}_x$ Over a Wide Temperature 300-800 K

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

The results of research of kinetic parameters (mobility, coefficients thermo power, electrical conductivity and thermal conductivity) samples $\text{PbTe}_{1-x}\text{Se}_x$ with different composition $x = 0; 0,5; 0,15$ та $0,25$ produced sintered method. The optimum composition and temperature range of maximum thermoelectric figure of merit.

Keywords: solid solution, kinetic parameters, synthesis.