

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

Термоелектрика легованих кристалів PbTe:Bi(Sb) у широкому температурному інтервалі

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

Розраховано термоелектричні коефіцієнти для PbTe:Sb та PbTe:Bi у температурному інтервалі (77-800) К. Встановлено характер поведінки безрозмірної термоелектричної добротності залежно від вмісту домішки ((1, 1.5 та 2) ат. % Sb і (0.25, 0.5, 1 та 2) ат. % Bi). Проведено порівняльний аналіз впливу легуючих домішок (Sb, Bi) фіксованого вмісту на безрозмірну термоелектричну добротність кристалічного плумбум телуриду.

Ключові слова: телурид свинцю, легування, термоелектричні коефіцієнти, термоелектрична добротність.

Стаття поступила до редакції 11.10.2011; прийнята до друку 15.12.2011.

Вступ

Проблема виробництва більш ефективних термоелектричних приладів була і залишається важливою і невідкладною проблемою в області фізики і технології напівпровідників. Вирішення даної проблеми безпосередньо залежить від процесу отримання термоелектричних матеріалів [1,2]. Перспективи в цій області зазвичай пов'язують з створенням нових більш ефективних матеріалів. Проте, поряд з пошуком нових високоефективних термоелектричних матеріалів потрібно більш ретельно вивчити можливості уже існуючих матеріалів [3].

Ефективні термоелектричні матеріали повинні володіти високими значеннями електропровідності σ та коефіцієнта термо-ЕРС α , а також низькі значення теплопровідності χ . У класичних матеріалах ріст σ супроводжується зниженням коефіцієнта термо-ЕРС і збільшенням електронної теплопровідності χ_{e} , а ріст α – зниженням електропровідності відповідно [2,4].

У теперішній час плумбум телурид і тверді

розчини на його основі відносяться до числа перспективних матеріалів для виготовлення термоперетворювачів, що працюють в середньому температурному інтервалі [5-9].

Залежність кінетичних коефіцієнтів від концентрації вільних носіїв заряду дозволяє, провівши оптимізацію, досягнути максимуму термоелектричної добротності $Z = \alpha^2 \sigma / \chi$. Як правило оптимізацію проводять для кожного матеріалу віток термоелемента окремо, що забезпечує максимум добротності термоелемента загалом [10]. Саме тому важливо вивчати вплив легування на кінетичні параметри матеріалу.

Введення домішки стибію і бісмуту робить можливим контроль концентрації електронів як у кристалах так і тонкоплівкових структурах PbTe [11] для оптимізації на їх основі, параметрів перетворювачів термоелектричної енергії, p-p переходів для лазерних діодів, тощо [12]. Крім того, домішки p-якої групи періодичної таблиці надають кристалічному плумбум телуриду надзвичайно низької ґраткової складової теплопровідності χ_{a0} [13]. Зниження ґраткової теплопровідності в першу

Таблиця 1

Термоелектричні коефіцієнти PbTe, легованого стибієм Sb при різних концентраціях домішки

1 ат.% Sb				2 ат.% Sb			
T, K	σ , Ом ⁻¹ см ⁻¹	α , мкВ/К	χ , мВтсм ⁻¹ К ⁻¹	T, K	σ , Ом ⁻¹ см ⁻¹	α , мкВ/К	χ , мВтсм ⁻¹ К ⁻¹
77	7023,83	33,88	8,05	77	4864,34	33,86	5,57
200	3164,72	57,60	9,42	200	3221,01	57,72	9,58
300	2680,54	71,86	12,00	300	2607,47	71,89	11,60

Таблиця 2

Термоелектричні коефіцієнти PbTe, легованого бісмутом Bi при різних концентраціях домішки

0,25 ат.% Sb				1 ат.% Sb			
T, K	σ , Ом ⁻¹ см ⁻¹	α , мкВ/К	χ , мВтсм ⁻¹ К ⁻¹	T, K	σ , Ом ⁻¹ см ⁻¹	α , мкВ/К	χ , мВтсм ⁻¹ К ⁻¹
450	1152,81	82,69	7,72	450	986,73	81,34	6,61
600	615,31	91,92	5,49	600	502,69	90,25	4,49
800	380,93	101,02	4,53	800	272,20	99,01	3,24

чергу пов'язано із присутністю в складі сполуки тяжких атомів, а також із значним ступенем розпорядкування кристалічної ґратки за рахунок високої концентрації точкових дефектів [2,9].

У роботі проведено розрахунок термоелектричних коефіцієнтів зразків PbTe:Bi та PbTe:Sb для різного вмісту домішок. На основі отриманих результатів змодельовано параметри для широкого інтервалу температур (77-800) К. Проведено порівняння термоелектричної добротності зразків PbTe, легованих Bi, Sb фіксованого вмісту домішки.

I. Елементи теорії розрахунку теплопровідності

Розрахунки електропровідності проводилися із використанням формули [8]:

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

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

Розрахунок термо-ЕРС проводився із використанням виразу, який дозволяє визначити її складові для конкретного механізму розсіювання [8]:

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

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 [8,14-15]:

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

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 ґраткової складової теплопровідності проводився з використанням емпіричного виразу [16]:

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

Емпіричні вирази для розрахунку ґраткової складової теплопровідності згідно [3,16] дають добре узгодження із експериментом.

Термоелектрична добротність розраховувалася із використанням виразу [7-9]:

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

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

Дані, необхідні для розрахунку термоелектричних коефіцієнтів та термоелектричної добротності брались із попередніх розрахунків, висвітлених у роботах [17-20].

II. Результати дослідження та їх аналіз

На основі попередніх розрахунків, висвітлених у роботах [17-20] було змодельовано значення електропровідності, коефіцієнту термо-ЕРС та коефіцієнту теплопровідності, використовуючи вирази (1)-(4). Моделювання базувалось на виявлених особливостях поведінки ефективної маси

Таблиця 3

Значення безрозмірної термоелектричної добротності ZT легованого PbTe:Bi(Sb), залежно від вмісту домішки

ат. %	77 K	200 K	300 K	450 K	600 K	800 K
Bi						
0,25	0,072	0,208	0,291	0,460	0,568	0,686
0,5	0,073	0,206	0,293	0,452	0,558	0,672
1	0,073	0,207	0,294	0,445	0,548	0,659
2	0,074	0,208	0,323	0,704	1,21	2,09
Sb						
1	0,077	0,223	0,347	0,774	0,842	0,923
1,5	0,076	0,223	0,347	0,771	0,847	0,929
2	0,077	0,224	0,347	0,764	0,848	0,920

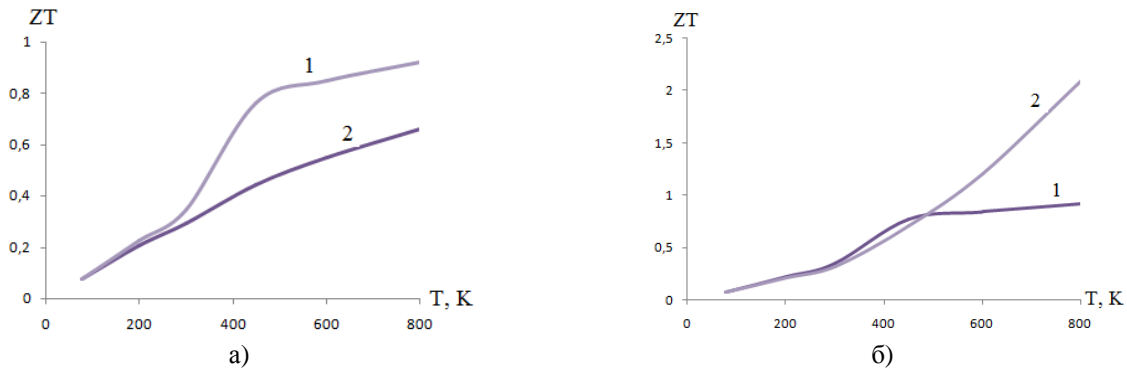


Рисунок. Температурні залежності безрозмірної термоелектричної добротності ZT для зразків $PbTe:Bi(Sb)$ вміст домішки 1 ат. % (а) та 2 ат. % (б): 1 – зразки леговані стибієм, 2 – зразки леговані бісмутом.

та енергії Фермі в залежності від зміни вмісту легуючої домішки та зміни температури. Отримано значення термоелектричних коефіцієнтів для $PbTe:Sb$ в температурному інтервалі (77-300) К і вмісту домішки (1, 1,5 та 2) ат. % Sb та для $PbTe:Bi$ в температурному інтервалі (450-800) К та вмісту домішки (0,25, 0,5, та 1) ат. % Bi відповідно. Деякі із результатів наведені в табл. 1 і 2.

Як видно із табл. 1 і 2, підвищення температури обумовлює зменшення величини електропровідності і теплопровідності та збільшення значення коефіцієнту термо-ЕРС для усіх розглянутих зразків.

Використовуючи вираз (5) визначено значення безрозмірної термоелектричної добротності ZT для всіх зразків для всього температурного інтервалу (табл. 3). Як видно, із збільшенням температури значення ZT зростає на всьому температурному інтервалі і для усіх розглянутих зразків. Даний факт підтверджує, те що сполуки IV-VI найбільш ефективні для середньотемпературного діапазону (600-850) К [21-24].

Із температурної залежності безрозмірної термоелектричної добротності ZT (рис.) помічено, що для зразків легованих стибієм (криві 1) характерний стрибок значень в області (400-450) К. Причому значення ZT суттєво не змінюється із зміною вмісту домішки. Для зразків, легованих бісмутом бачимо (рис. крива 2) плавну зміну значень, але при вмісті домішки 1 ат. % Bi (рис.,а) залежність лінійна, а при вмісті 2 ат. % Bi (рис.,б) – носить нелінійний характер. Таку поведінку можна пояснити амфотерними властивостями елементів V групи, тобто при різному вмісті домішки її атоми займають різні місця у кристалічній структурі сполуки.

З рисунка явно помітно, що при вмісті домішки

1 ат. % стибій проявляє кращі термоелектричні характеристики, а при вмісті домішки 2 ат. % – бісмут, досягаючи максимуму ZT . На основі вищесказаного стає зрозумілою важливість досліджень процесів легування та їх вплив на термоелектричні коефіцієнти.

Висновки

1. Синтезовано зразки кристалічних $PbTe:Bi$ та $PbTe:Sb$ із різним вмістом домішки бісмуту (0,25, 0,5, 1 та 2) ат. % Bi та стибію (1, 1,5 та 2) ат. % Sb .
2. Виконано моделювання термоелектричних коефіцієнтів $PbTe:Bi$ та $PbTe:Sb$ для різного вмісту домішок для всього діапазону температур (77-800) К.
3. Проведено порівняння термоелектричної добротності зразків $PbTe$, легованих Bi , Sb , фіксованого вмісту домішки.

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

Робота частково фінансується в межах наукових проектів Державного агентства з питань науки, інновацій та інформатизації України та МОНМС України (державні реєстраційні номери 0111U004951 та 0111U001766).

Дзумедзей Р.О. – аспірант;
Никируй Л.І. – кандидат фізико-математичних наук;
Бандура Ю.В. – студент;
Гевак Т.П. – студент.

- [1] Mahan, G., Sales B., Sharp, J. Thermoelectric materials: New approaches to an old problem // *Phys. Today*, **50** p 42 (1997).
- [2] Душак В. Термоелектричні можливості квазіодномірних органічних напівпровідників // *Термоелектрика*, **1** сс. 5-18 (2004).
- [3] О.И. Марков. Об оптимизации концентрации носителей заряда ветви охлаждающего термоэлемента // *Журнал технической физики* **75**(6) сс. 132-133 (2005).
- [4] Атакулов Ш.Б., Отажонов С.М., Расулов Р.Т., Розиюхунова Н., Илхомхужаева Х. Термоэлектрическая эффективность пленок теллурида свинца при легировании элементами V группы // *ФИП*, **7**(1-2) сс. 119-122 (2009).

- [5] Dughaish Z. H. Lead telluride as a thermoelectric material for thermoelectric power generation // *Physica B.*, **322** pp. 205-233 (2002).
- [6] Rowe D.M. *CRC Handbook of Thermoelectrics*. CRC Press, Boca Raton, London, New York, Washington, 701 p. (1995).
- [7] Анатичук Л.И. *Термоэлементы и термоэлектрические устройства: Справочник*. Наукова думка, К., 768 с. (1979).
- [8] Равич Ю.И. Ефимова Р.А., Смирнов И.А. *Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS*. Наука, М., 384 с. (1968).
- [9] Водорез О.С., Месечко А.А., Щуркова Н.В., Рогачева Е.И. Влияние прессования и старения на микротвердость и коэффициент зеебека твердых растворов PbTe-Bi₂Te₃ // *Нові технології*, **28**(2) сс. 84-89 (2010).
- [10] Н.М. Жукова, А.П. Кашин, М.З. Максимов, О.В. Марченко // *ФТП* **23**(10) СС. 1908-1910 (1989).
- [11] J.R. Sootsman, Huijun Kong, Ctirad Uher, J.J. D'Angelo, Chun-I Wu, T.P. Hogan, Thierry Caillat, M.G. Kanatzidis Large enhancements in the thermoelectric power factor of bulk PbTe at high temperature via synergistic co-nanostructuring // *Angewandte Chemie* **12**, pp. 751-756 (2008).
- [12] E.I. Rogacheva, S.G. Lyubchenko, O.S. Vodorez. Temperature dependences and isotherms of galvanomagnetic properties of Bi doped PbTe crystals and thin films // *Functional materials*. **13**(4), pp. 571-576 (2006).
- [13] Jiaqing He, Joseph R. Sootsman, Steven N. Girard, Jin-Cheng Zheng, Jianguo Wen, Yimei Zhu, Mercouri G. Kanatzidis, and Vinayak P. Dravid. On the Origin of Increased Phonon Scattering in Nanostructured PbTe Based Thermoelectric Materials // *J. AM. CHEM. SOC.* **132** pp. 8669-8675 (2010).
- [14] Фистуль В.И. *Введение в физику полупроводников*. Высш. шк., Москва с. 352 (1984).
- [15] Шалимова К.В. *Физика полупроводников*. Энергоатомиздат, Москва с. 392 (1985).
- [16] Pallab Bhattacharya, Roberto Fornari, Hiroshi Kamimura. *Comprehensive semiconductor science and technology*. Elsevier, Oxford p. 426 (2011).
- [17] Р.О. Дзумедзей. Механізми розсіювання у легованих вiсмутом кристалах плюмбум телуриду PbTe:Bi // *Фізика і хімія твердого тіла* **12**(1) сс. 69-72 (2011).
- [18] Р.О. Дзумедзей. Високотемпературне розсіювання у легованих кристалах плюмбум телуриду PbTe:Sb(Bi,In) // *Фізика і хімія твердого тіла* **12**(2) сс. 311-316 (2011).
- [19] Никируй Л.І., Дзумедзей Р.О., Галушак М.О., Гевак Т.П., Бандура Ю.В. Термоелектричні властивості легованого телуриду свинцю PbTe:Bi(Sb) // *Фізика і хімія твердого тіла* **12**(3) сс. 589-593 (2011).
- [20] Никируй Л.І., Дзумедзей Р.О., Бандура Ю.В., Гевак Т.П. Теплопровідність легованих кристалів PbTe:Bi(Sb). Теоретичні основи та розрахунок // *Фізика і хімія твердого тіла* **12**(4) сс. 882-887 (2011).
- [21] D.M. Freik, L.I. Nykuryu, V.M. Shperun, Scattering Mechanisms of Electrons on Monocrystalline PbTe, PbSe and PbS // *Semiconductor physics, quantum electronics and optoelectronics.*, **5**(4), pp. 362-367 (2002).
- [22] G.P. Agrawal and N.K. Dutta, *Semiconductor Lasers*. Van Nostrand Reinhold, New York, 547 p. (1993).
- [23] J.H. Dughaish, Lead telluride as a thermoelectric material for thermoelectric power generation // *Physica B.*, **322**, p. 205 (2002).
- [24] C. Wood. Materials for thermoelectric energy conversion // *Rep. Prog. Phys.*, **51**, p. 459 (1988).

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

Thermoelectricity of Doped Crystals PbTe:Bi(Sb) in a Wide Temperature Range

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

Calculated thermoelectric coefficients for PbTe:Sb and PbTe:Bi in the temperature range (77-800) K. The type of behavior dimensionless thermoelectric figure of merit depending on the content of impurities ((1, 1.5 and 2) at.% Sb and (0.25, 0.5, 1 and 2) at.% Bi). A comparative analysis of the influence of alloying additives (Sb, Bi) fixed content dimensionless thermoelectric figure of merit crystalline lead telluride.

Key words: lead telluride, doping, thermoelectric coefficient, thermoelectric figure of merit.