

УДК 621.315

Любомир Никируй, Роман Дзумедзей

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
м. Івано-Франківськ, Україна*

ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЛЕГОВАНОГО ПЛЮМБУМУ ТЕЛУРИДУ ТА ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ НА ЙОГО ОСНОВІ

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. Перспективи в цій області зазвичай пов'язують з створенням нових більш ефективних матеріалів. Проте, потрібно більш ретельно вивчити можливості уже існуючих матеріалів.

Ефективні термоелектричні матеріали повинні володіти високими значеннями електропровідності σ та коефіцієнта термо-е.р.с. α , а також низькі значення теплопровідності χ . У класичних матеріалах ріст σ супроводжується зниженням коефіцієнта термо-е.р.с. і збільшенням електронної теплопровідності $\chi_{ел}$, а ріст α – зниженням електропровідності відповідно.

У теперішній час плюмбум телурид і тверді розчини на його основі відносяться до числа перспективних матеріалів для виготовлення термоперетворювачів, що працюють в середньо температурному інтервалі.

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. 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 для оптимізації на їх основі, параметрів перетворювачів термоелектричної енергії, n-p переходів для лазерних діодів, тощо. Крім того, домішки p'ятої групи періодичної таблиці надають кристалічному плюмбум телуриду надзвичайно низької граткової складової теплопровідності $\chi_{гр}$. Зниження граткової теплопровідності в першу чергу пов'язано із присутністю в складі сполуки тяжких атомів, а також із значним ступенем розвпорядкування кристалічної ґратки за рахунок високої концентрації точкових дефектів.

Розрахунки електропровідності проводилися із використанням формули:

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

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

Розрахунок термо-е.р.с. проводився із використанням виразу, який дозволяє визначити її складові для конкретного механізму розсіювання:

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

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

Сумарне значення термо-е.р.с. розраховували шляхом сумування кожної її складової $\alpha = \sum_i \alpha_i$.

Розрахунок електронної складової теплопровідності проводився згідно закону Відемана-Франца:

$$\chi_{ел} = L \sigma T, \quad (3)$$

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 граткової складової теплопровідності проводився з використанням емпіричного виразу:

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

Емпіричні вирази для розрахунку граткової складової теплопровідності згідно дають добре узгодження із експериментом.

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
0,25 ат.% Sb				1 ат.% Sb			
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

Термоелектрична добротність розраховувалася із використанням виразу:

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

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

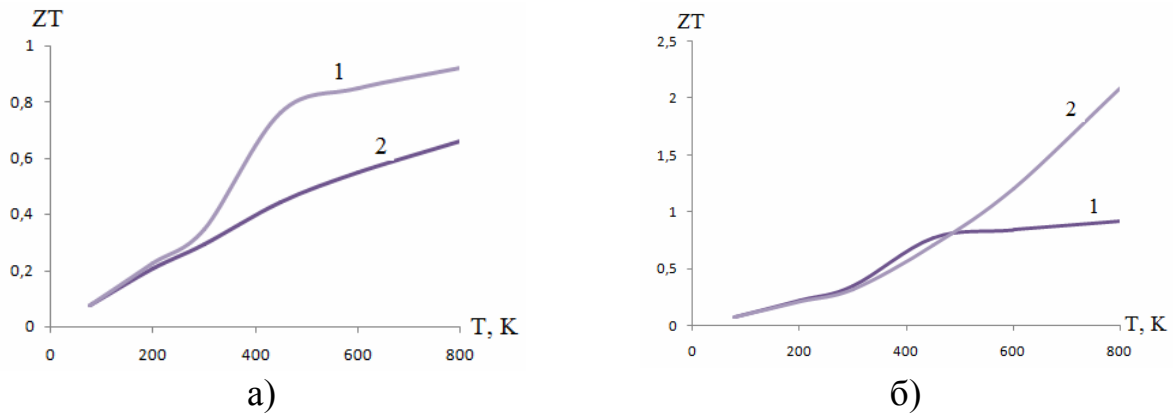


Рисунок 1 - Температурні залежності безрозмірної термоелектричної добротності ZT для зразків PbTe:Bi(Sb) вміст домішки 1 ат. % (а) та 2 ат. % (б): 1 – зразки леговані стибієм, 2 – зразки леговані бісмутом.

За описаною вище методикою виконане дослідження зразків $Pb_{1-x}Sn_xTe$ із різним складом $x=0,4; 0,5$ та $0,6$ у температурному діапазоні (300-800) К. Концентрація носіїв (дірок) при кімнатній температурі в досліджуваних зразках складала $(1,6-3,5) \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$.

Таблиця 2 - Експериментальні значення кінетичних параметрів твердого розчину $Pb_{1-x}Sn_xTe$

T, K	$\sigma, \text{ Ом}^{-1}\text{ см}^{-1}$			$\alpha, \text{ мкВ/К}$			$\chi, \text{ мВтсм}^{-1}\text{ К}^{-1}$		
	x=0,4	x=0,5	x=0,6	x=0,4	x=0,5	x=0,6	x=0,4	x=0,5	x=0,6
350	1564	1814	2742	39	31	26	25	28	37
400	1208	1529	2357	63	44	33	24	25	33
450	871	1283	2031	88	61	48	22	23	30
500	706	1032	1684	119	81	62	21	22	28
550	492	809	1395	147	104	80	19	20	25
600	371	711	1182	175	128	102	18	18	22
650	298	552	994	197	153	126	18	17	21
700	271	498	802	209	169	142	19	16	20
750	254	443	756	215	180	155	20	17	19

Електропровідність має відносно високі величини (завдяки зменшенню ефективної маси дірок) та плавну залежність від температури (за рахунок домішкового розсіювання).

Значення коефіцієнта термо-е.р.с. також має плавну залежність від температури. При високих температурах (близьких до 800 К) його значення досягає оптимальної величини для однозонного напівпровідника (~200 мкВ/К).

При низьких температурах (300–450 К) для зразків із $x=0,4$ та $0,5$ спостерігається зниження коефіцієнту теплопровідності за рахунок переважання ґраткової складової. Це пояснюється слабкою залежністю теплопровідності від температури, що є наслідком присутності домішкової компоненти розсіювання фононів.