

МАТЕРІАЛИ ДЛЯ СЕНСОРІВ

SENSOR MATERIALS

PACS: 78.55.HX, 78.40.NA, 71.35.CC.

УДК 539.2:621.315.548.0:612.029.62

ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЛЕГОВАНОГО БІСМУТОМ PbTe

Ю.В.Лисюк

Фізико-хімічний інститут Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, Україна.

E-mail: fcss@pu.if.ua

ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЛЕГОВАНОГО БІСМУТОМ PbTe

Ю.В.Лисюк

Анотація. Досліджено вплив домішки бісмуту на термоелектричні параметри зразків плюмбум телуриду виготовлених металокерамічним та парофазним методами. Встановлена кореляція між технологічними факторами, хімічним складом та мікроструктурою і термоелектричними параметрами отриманого матеріалу.

Ключові слова: плюмбум телурид, термоелектричні властивості, технологія синтезу

THERMO-ELECTRIC PROPERTIES OF BISMUTH DOPED OF PbTe

Yu. V. Lysyuk

Abstract. The influence of bismuth impurities on the thermoelectric parameters of the lead telluride samples made metal-ceramic and vapor-phase methods are investigated. The established correlation between the technological factors, chemical composition and microstructure and thermoelectric parameters of the material received.

Keywords: lead telluride, thermoelectric properties, synthesis technology

ТЕРМОЕЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛЕГИРОВАННОГО ВИСМУТОМ PbTe

Ю.В.Лысюк

Аннотация. Исследовано влияние примеси висмута на термоэлектрические параметры образцов теллурида свинца изготовленных металлокерамическим и парофазным методами. Установленная корреляция между технологическими факторами, химическим составом и микроструктурой и термоэлектрическими параметрами полученного материала.

Ключевые слова: теллурид свинца, термоэлектрические свойства, технология синтеза

Вступ

Вузькощілинні напівпровідникої сполуки IV-VI, зокрема плумбум телурид, відомі як перспективні матеріали для середньо-температурних (500-700) К термоелектричних перетворювачів енергії [1-4]. Це обумовлено, в першу чергу, багатодолінним характером енергетичного спектру, низьким значенням ґраткової теплопровідності, порівняно високою рухливістю носіїв, найбільшим значенням відношення рухливості до теплопровідності, що веде до суттєвого зростання максимального значення термоелектричної добротності Z ($Z = S^2\sigma/\chi$, де S – коефіцієнт Зеебека, σ – питома електропровідність, χ – теплопровідність) [5-6].

Збільшення величини Z можна досягти за рахунок зростання S та зменшення χ . Коефіцієнт Зеебека (S) визначається фізико-хімічною природою кристала і залежить, у значній мірі, від технологічних деталей синтезу сполуки і приготування зразків. Так, зокрема, для області сильного виродження величина S може значно зростати через селекцію носіїв за енергіями потенціальними бар'єрами на межах кристалітів чи окремих зерен у термоелектричних зразках. Теплопровідність (χ) матеріалу визначається характером розсіювання фононів, яке можна зробити більш ефективним при легуванні ізовалентними чи гетеровалентними домішками та у твердих розчинах [4-6]. Особливо перспективним у цьому плані може бути система PbTe:Bi [7]. Проте, не дивлячись на вже встановлені загальні закономірності, що проявляються у легованих кристалах, ефективність їх використання необхідно визначати у кожному окремому випадку.

Тому метою цієї роботи було дослідження впливу технології виготовлення пресованих

брикетів та нанокристалічних плівок PbTe:Bi на величину термоелектрорушійної сили.

Методика експерименту

Для синтезу сполуки PbTe:Bi використовували високочисті (99,999 %) компоненти Pb, Te і Bi взяті у відповідних вагових співвідношеннях. Синтез проводили у вакуумованих кварцових ампулах, які попередньо промивали сумішшю азотної та соляної кислот ($\text{HNO}_3:\text{HCl}$ (3:1)) на протязі 2 год. та кілька разів почергово деіонізованою водою та спиртом. Ампули із відповідними наважками вакуумували до тиску $2 \cdot 10^{-4}$ мм.рт.ст., витримували 0,5 год. та запаювали. Далі ампулу прогрівали у муфельній печі 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 в режимі виключеної печі. 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 для пресували під тиском (0,5-1) ГПа. Досліджувані зразки мали циліндричну форму розмірами $d = 5$ мм та $l \approx 10$ мм.

Плівки PbTe:Bi для дослідження отримували з парової фази методом осадження пари у вакуумі на ситалові підкладки або свіжі сколи (0001) слюди-мусковіт. Температура випарника під час осадження складала $T_B = 970$ К, а температура підкладок $T_P = (420-470)$ К. Товщину плівок задавали часом осадження в діапазоні (5-45) хв.

Вимірювання товщини плівок та металографічні дослідження проводили за допомогою мікроінтерферометра МІІ-4.

Величину термоелектрорушійної сили $U = \Delta T$ пресованих брикетів визначали за стандартною методикою. При цьому, за допомо-

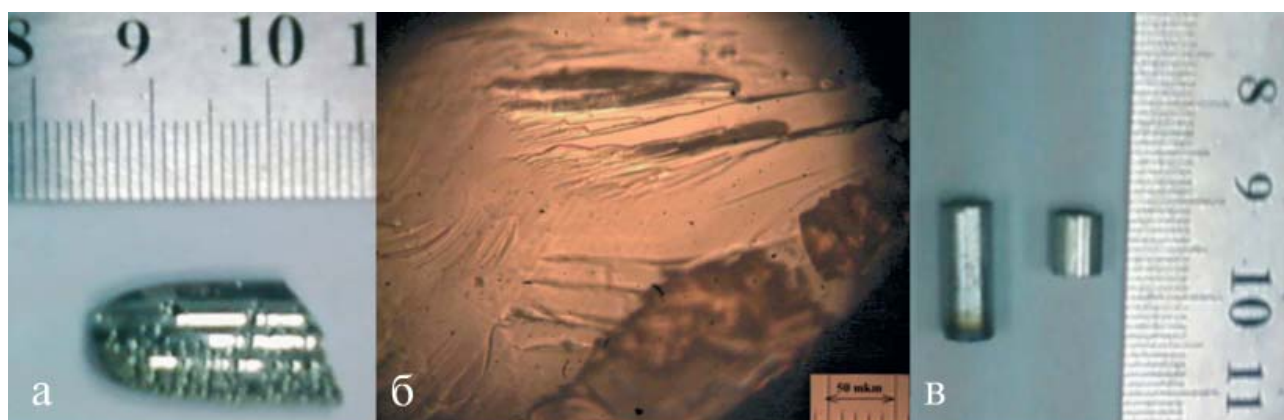


Рис. 1. Мікрофотографії синтезованих злитків (а), їх сколів (б) та спресованих зразків PbTe:Bi(в).

гою нагрівників на верхньому і нижньому кінцях зразка створювались температури відповідно T_1 і T_2 , причому $T_1 > T_2$. Температури вимірювали термодатарами “хромель-алюмель”. Різницю потенціалів між притискними контактами вимірювали за допомогою цифрового мілівольметра В7–16А.

Вимірювання електричних параметрів плівок проводилося у постійних електричному і магнітному полях. Вимірюваний зразок мав чотири холлівські і два струмові контакти. В якості омичних контактів використовували плівки срібла. Струм через зразок складав ≈ 3 мА. Магнітне поле було напрямлене перпендикулярно до поверхні плівок при індукції 2 Тл. Для кожного зразка проводилася серія вимірювань через певний час протягом тижня а потім піддавали відпалу на повітрі і вимірювали залежності термоелектричних параметрів від температури.

Структура конденсату досліджувалася методами атомно-силової мікроскопії (АСМ). Вимірювання проведені в центральній частині зразків з використанням серійних кремнієвих зондів NSG-11.

Результати дослідження та їх аналіз

Металокерамічні зразки

Леговані бісмутом зразки володіють електроною провідністю. Питома електропровідність холоднопресованих зразків з різною концентрацією домішки приблизно однакова і при кімнатній температурі становить $7,9$ (Ом·см) $^{-1}$ для $Pb_{49,95}Te_{50,00}Bi_{0,05}$ та $10,5$ (Ом·см) $^{-1}$ для $Pb_{49,00}Te_{50,00}Bi_{1,00}$ (для фракції 0,05 - 0,5 мм.). Дані значення є значно нижчими від електропровідності зразків отриманих методом гарячого пресування і водночас на порядок вищими за

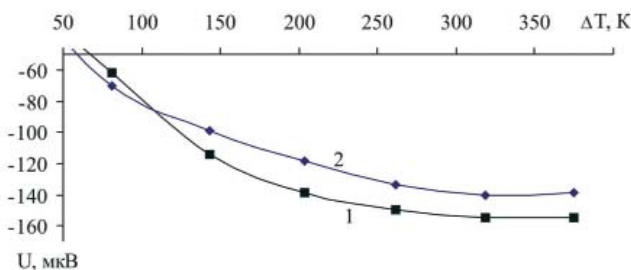


Рис. 2. Залежність термо-електрорушійної сили U для брикетів плюмбум телуриду, легованого бісмутом $PbTe:Bi$ (1 – $Bi = 0.05$ ат. %, 2 – $Bi = 1.00$ ат. %) від різниці температур ΔT між гарячим і холодним кінцем зразків пресованих з фракцій розміру $d = 0,05 - 0,5$ мм.

відповідні значення для нелегованих зразків отриманих методом холодного пресування. Коефіцієнт Зеебека для зразків з концентрацією домішки 1.00 ат. % є меншим в середньому на 20 мкВ/К аніж для зразків з концентрацією 0.05 ат. % (рис.2). Враховуючи концентраційну поведінку питомої електропровідності, яка зростає зі збільшенням кількості домішки, можна сказати, що електрична дія домішки бісмуту є закономірною: зростання кількості введеної домішки призводить до росту концентрації носіїв, що збільшує електропровідність та водночас зменшує коефіцієнт термо-ЕРС. Зі збільшенням різниці температур між холодним та гарячим кінцем термоелектрорушійна сила U зростає для обох зразків плюмбум телуриду з різними концентраціями бісмуту і при різниці температур гарячого і холодного кінця вище $T = 380$ К вказана залежність виходить на насичення (рис.2).

Наноструктури $PbTe:Bi$

АСМ-зображення та профілограми наноструктур $PbTe:Bi$ /слюда наведено на рис. 3. Видно, що одержані структури складаються з нанорозмірних кристалітів пірамідальної форми. Середні розміри кристалітів у перпендикулярному до поверхні напрямку складають ~ 80 нм, а у латеральному ~ 15 нм (рис. 3, а, б) і є значно меншими ніж для товстих, які мають розміри ~ 300 нм і ~ 80 нм відповідно, а також характеризуються бідш пологими вершинами (рис. 3, в, г).

Коефіцієнт Зеебека для більшості структур є стабільним у часі і знаходиться в межах (50-100) мкВ/К, для структур товщиною 0,32 мкм він досягає значень ~ 200 мкВ/К (рис 4 – крива 2).

На рис. 5. приведені температурні залежності термоелектричних параметрів плівок, які отримували витримуючи їх при температурах 50, 80, 110 °С протягом 15 хв. Видно, що відпал не призводить до суттєвих змін термоелектричних параметрів: всі зрази показали високу і стабільну концентрацію носіїв n-типу.

Характерною особливістю отриманих наноструктур, як на підкладках ситалу так і слюди-мусковіт, є осциляційний характер товщинної залежності коефіцієнта Зеебека і термоелектричної потужності ($S^2\sigma$) (рис. 6). Причому максимальні термоелектричні параметри конденсатів спостерігаються при товщинах (0,2-0,3) мкм.

На основі отриманих результатів слід відзначити наступні особливості. Легування бісмутом зумовлює активну донорну дію у плюмбум

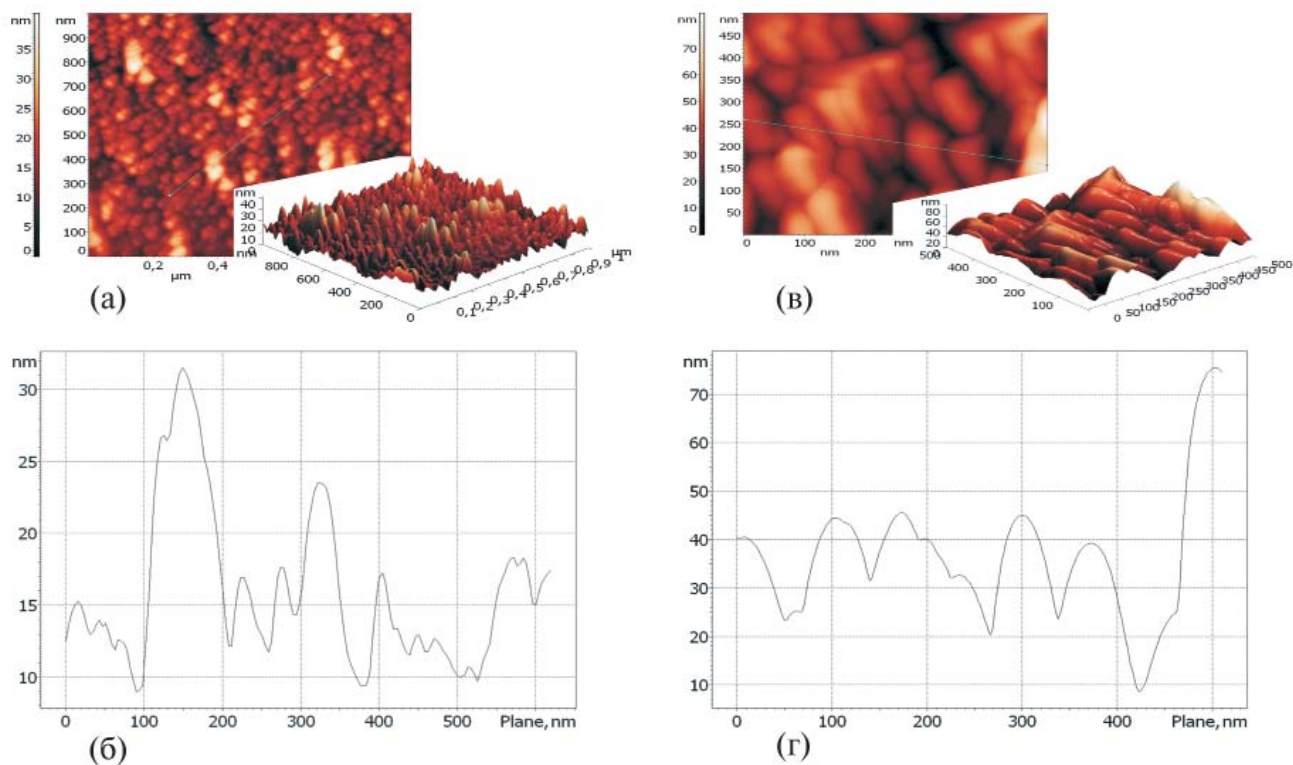


Рис. 3. АСМ-зображення (а, в) і профілограми (б, г) наноструктур PbTe:Bi на сколах (0001) слюди-мусковіт. Температура випаровування $T_v=970$ К, температура осадження $T_n=420$ К, час осадження t : хв – 5(а, б), 30 (в, г).

телуриді, яка виявляється у значному зростанні концентрації електронів, аж до $2 \cdot 10^{20}$ см⁻³. Зауважимо, що у чистих плівках PbTe вона, як правило, лежить у межах $(10^{17}-10^{18})$ см⁻³ [8]. Відзначені факти можна пояснити наступними фізико-хімічними процесами. Трьохвалентна домішка бісмуту (конфігурація валентних електронів $6s^2 6p^3$), заміщуючи йони Pb^{2+} у кристалічній ґратці пльомбум телуриду Bi_{Pb}^+ віддає вільний від хімічного зв'язку електрон у зону провідності, що є причиною її донорної дії та великої концентрації носіїв, яку важко компенсувати акцепторним впливом кисню.

Витримка і відпал у кисні легованих n-PbTe:Bi структур суттєво не впливає на зміну концентрації носіїв і не веде до зміни типу провідності з n- на р-тип (рис. 4, 5), як це має місце для нелегованого тонкопльовкового матеріалу [8]. Крім того, холлівська рухливість носіїв заряду тонких наноструктур у декілька разів (10-15) вища ніж у товстих.

Вплив кисню на комплекс термоелектричних властивостей наноструктур n-PbTe:Bi <O> детально розглянутий у [9]. Аналізуючи експериментальні результати і приведені дані про можливі механізми впливу кисню, з використанням моделі

Петріца, авторами [9] зроблено припущення, що для тонкого конденсату кисень фактично не входить у кристалічну ґратку, але заліковує йонізовані вакансії телуру на поверхні. Для товстих наноструктур вплив цього механізму не призводить до суттєвих змін в термоелектричних параметрах. Вцілому вплив приповерхневого шару на термоелектричні властивості наноструктур n-PbTe:Bi є незначним, що забезпечує високу стабільність матеріалу при його витримці на повітрі.

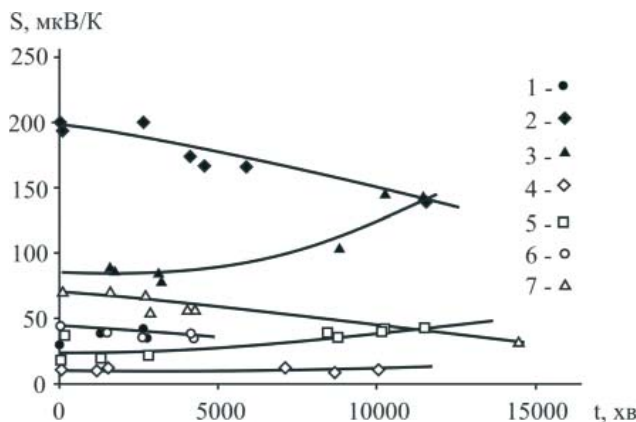


Рис. 4. Залежність коефіцієнт Зеебека S від часу t витримки на повітрі для плівок PbTe:Bi різної товщини d, мкм: 1 – 0,08; 2 – 0,32; 3 – 0,64; 4 – 0,9; 5 – 1,08; 3 – 1,62; 6 – 1,75.

Висновки

1. Досліджено термоелектричні властивості, виготовлених металокерамічним методом масивних зразків PbTe:Bi та наноструктур PbTe:Bi/слюда, PbTe:Bi/ситал, вирощених із парової фази.

2. Встановлено, що масивні зразки плюмбум телуриду, легованого бісмутом характеризуються стійким n-типом провідності. Максимальні значення термоелектрорушійної сили мають зразки PbTe:Bi, отримані із фракцій порошку розмірами (0,05-0,5) мм і спресовані при тисках (0,75-1,0) ГПа.

3. Наноструктури n-PbTe:Bi/слюда, на відміну від нелегованого матеріалу, характеризуються стійкими до атмосферного кисню властивостями і проявляють осциляційну залежність від товщини. Оптимальними параметрами володіє конденсат отриманий на підкладках слюди при температурі випарника $T_v = 970$ К, температурі підкладки $T_p = 470$ К та товщині конденсату $d \approx 0,32$ мкм.

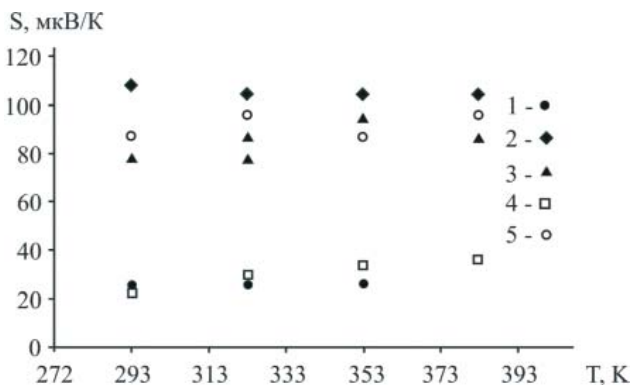


Рис. 5. Залежність коефіцієнта Зеебека від температури (Т) для плівок PbTe:Bi різної товщини d, мкм: 1 – 0,08; 2 – 0,32; 3 – 0,64; 4 – 1,08; 5 – 1,62.

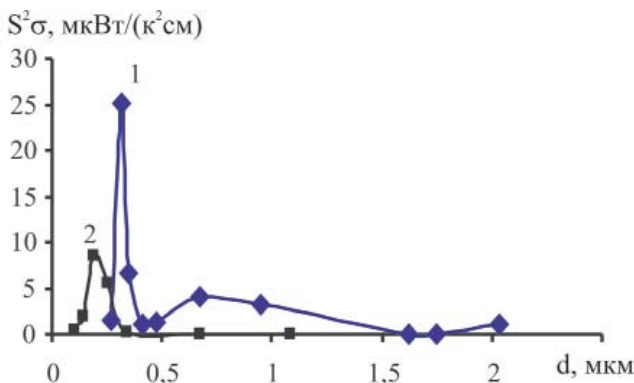


Рис.6. Залежність термоелектричної потужності $S^2\sigma$ легованих наноструктур n-PbTe:Bi від їх товщини d при $T=300$ К на підкладках слюди 1 та ситалу 2.

4. Високі значення коефіцієнта Зеебека у поєднанні з високою електропровідністю і стабільністю в часі роблять PbTe:Bi перспективним матеріалом для використання в пристроях термоелектричного перетворення енергії.

Автор висловлює вдячність проф. Фреїку Д.М., доц. Чобанюку В.М., за постановку задачі дослідження та аналіз результатів, к.х.н. Горічку І.В. за допомогу при проведенні досліджень.

Робота частково фінансується в межах проєктів НАН України (державний реєстраційний номер 0110U006281), МОН України (державний реєстраційний номер 0111U001766), Державного агентства з питань науки, інновацій та інформатизації України (державні реєстраційні номери 0110U007674 та 0111U005501).

Література

1. Анатичук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства. – К.: Наукова думка, 1979. – 768 с.
2. Anatyshuk L. I. Thermoelectricity. V.1. Physics of Thermoelectricity. – Kyiv, Chernivtsi: Institute of Thermoelectricity, 1998. – 376 p.
3. Сабо Є.П. Технологія халькогенідних термоелементів. Підвищення термоелектричної ефективності // Термоелектрика. – 2000. – №4. – С.49-57.
4. Абрикосов Н.Х., Шелимова Л.Е. Полупроводниковые материалы на основе соединений AIVBVI. – М.: Наука, 1987. – 195с.
5. Шперун В.М., Фреїк Д.М., Запхляк Р.І. Термоелектрика телуриду свинцю та його аналогів. – Івано-Франківськ: Плай, 2000. – 250 с.
6. Фреїк Д.М., Пасічняк В.Ф., Борик В.В., Дзундза Б.С., Соколов О.Л. Фізико-хімічні проблеми напівпровідникового матеріалознавства. Т.1. Кристали AIVBVI. – Івано-Франківськ: Видавничо-дизайнерський відділ ЦІТ Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, 2007. – 338с.
7. Christakudi T.A., Чолаков П.Т., Christakudis G.Ch. Технологія за получаване на твѣрди розтвори от системата PbTe_{1-x}(Bi₂Te₃)_x където $x \leq 0.02$ и изследване на структурните им свойства при $T=300$ К // Годишник на Софийския Университет «Кл.Охридски». – 1994. – Т.86, N39. – С.13-22.

8. Дзундза Б.С., Яворський Я.С., Матеїк Г.Д., Лисюк Ю.В. Зміна кінетичних параметрів плівок р-PbTe при тривалій витримці на повітрі // Фізика і хімія твердого тіла. – 2011. – Т.12. N 1. – С. 85-94.
9. Фреїк Д.М., Яворський Я.С., Дзундза Б.С., Горічок І.В., Межиловська Л.Й.. Особливості структури і електричних властивостей тонких плівок телуриду свинцю легованого вісмутом // Фізика і хімія твердого тіла. – 2011. – Т. 12, N 3. – С.633-638.,