

І.В. Горічок¹, М.О. Галушак², Т.О. Семко¹, О.М. Матківський¹, Р.О. Дзумедзей¹

Електротехнічна модель провідності п्लомбум телуриду, отриманого методом пресування порошку

¹Фізико-хімічний інститут Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна, e-mail: fcss@pu.if.ua

²Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу, вул. Карпатська, 15,
м. Івано-Франківськ, 76000, Україна

Представлено результати дослідження термоелектричних властивостей п्लомбум телуриду отриманого методом пресування порошку. Запропоновано модифіковану електротехнічну модель для інтерпретації емпіричних залежностей $\sigma(T)$, згідно якої пресований зразок представляється системою кристалітів з міжзерними межами, властивості яких відрізняються вздовж та впоперек осі пресування.

Ключові слова: п्लомбум телурид, легування, пресування, термоелектрична добротність.

Стаття постуила до редакції 11.05.2018; прийнята до друку 15.06.2018.

Вступ

Актуальність пошуку та дослідження ефективних термоелектричних матеріалів визначається рядом суттєвих переваг термоелектричних генераторів над іншими видами альтернативних джерел енергії [1-2]. В першу чергу, це стосується високої надійності та значного терміну необслуговуваної експлуатації таких пристроїв. Ефективність матеріалів, що використовуються в термоелектричних перетворювачах, визначається величиною термоелектричної добротності Z , яка прямо пропорційна значенню питомої електропровідності, квадрату коефіцієнта термо-ЕРС та обернено пропорційна коефіцієнту теплопровідності.

Перспективним напрямком є дослідження термоелектричних зразків отриманих методом пресування порошку, що забезпечує отримання значної площі міжзерних меж та, відповідно, низьких значень коефіцієнта теплопровідності [1, 7]. Існує два основних варіанти пресування: холодне пресування під тиском 4-10 т/см² з наступним спіканням у вакуумі, аргоні, водні, дрібнодисперсному графіті; гаряче пресування нагрітого у прес-формі порошку [1, 7]. Варто звернути увагу, не те, що для пресованих зразків параметр Z може проявляти залежність від геометричних розмірів зразка [1, 8]. Згідно [8], особливо суттєва ця залежність для зразків довжиною > 5 мм.

Згідно [9], утворення зв'язку між різними зернами порошку можливе двома способами: утворення Ван дер Ваальсівського зв'язку та

утворення стійкого хімічного зв'язку, який на кілька порядків міцніший за попередньо згаданий. Основною перешкодою на шляху утворення зв'язків є забрудненість поверхні кристалітів, уникнути якої практично неможливо. Домішкові атоми на поверхні насичують обірвані зв'язки атомів матриці і перешкоджають прямій взаємодії атомів з різних кристалітів. Проте, під дією тиску порядку ГПа зерна сколюються, утворюючи вільні від домішок поверхні, які і можуть утворювати міцні хімічні зв'язки [10].

При реалізації металокерамічного методу без спеціальної захисної атмосфери зростає можливість значного окиснення зразків, особливо у випадку високодисперсних фракцій [9]. Також кисень практично завжди буде присутній у порах, які при пресуванні закриваються [9]. Це призводить до утворення на поверхні кристалітів окисних непровідних плівок, які зменшують електропровідність матеріалу. Окисними процесами, зокрема, обмежена і температура гарячого пресування халькогенідів на повітрі – 700 К [9].

Теоретично, повітря з пор може бути повністю витіснено за умов реалізації дуже повільного пресування. Кількісні оцінки тиску запресованого повітря зазвичай на порядки відрізняються від експериментально визначених, що свідчить про складність цього процесу. Зазвичай, експериментальні значення P є нижчими [10]. Варто мати на увазі, що при збільшенні тиску розчинність газів у кристалах буде зростати, що може впливати на тиск повітря у порах [10].

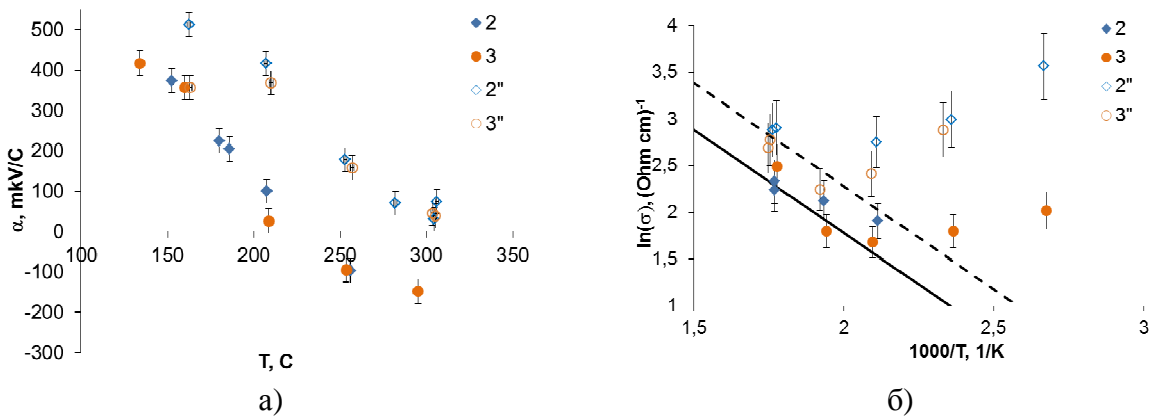
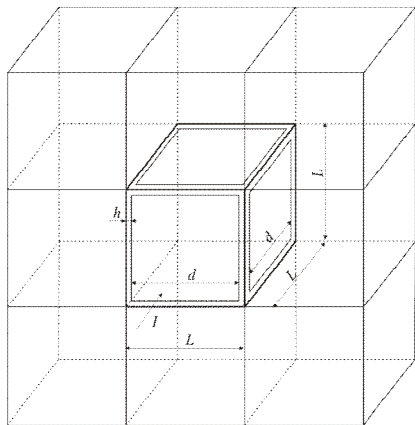


Рис. 1. Залежність коефіцієнта термо-ЕРС α від температури (а) та залежність логарифму питомої провідності від оберненої температури (б) для зразків нелегованого РbТе отриманих методом пресування порошку (0,05 - 0,5) мм під тиском 2 ГПа. Зразки 2, 3 – не відпалені, 2'', 3'' – відпалені при 773 К. Прямі на рис. б відповідають залежності $\ln(\sigma) = -0,38/2kT + A$.

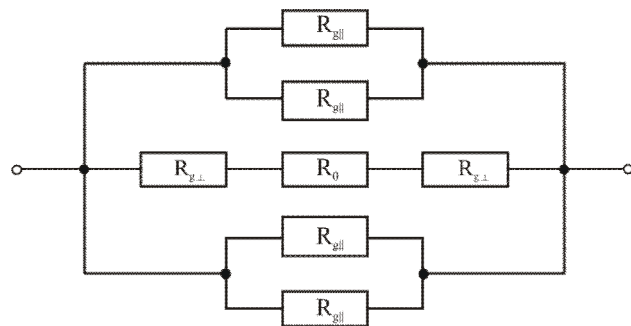
Метою даної роботи є встановлення впливу атмосферного кисню на температурну залежність питомої електропровідності та коефіцієнта термо-ЕРС зразків плумбум телуриду отриманого методом пресування порошку на повітрі.

I. Методи дослідження

Методика отримання зразків та їх дослідження детально описана у [11]. Синтез телуриду свинцю здійснювали у вакуумованих запаяних ампулах з кварцового скла при температурі 1020 °С. Фазовий склад і параметр елементарної комірки визначали Х-дифракційними методами на установці STOE STADI P. Зразки для досліджень отримували методом пресування порошку на повітрі при тисках 1.5-2.0 ГПа. Коефіцієнт термо-ЕРС визначали вимірюючи величину термоелектрорушійної сили на зразку при градієнті температури на його кінцях ≈ 10 °С. Електропровідність визначали вимірюючи спад напруги на зразку при проходженні крізь нього змінного струму.



а)



б)

Рис. 2. Модель полікристала (а) та її еквівалентна електротехнічна схема (б) [14].

II. Результати експерименту

На основі Х-променевого дослідження встановлено, що синтезовані злитки та виготовлені на їх основі методом пресування порошку зразки є однофазними, структурного типу NaCl. Параметр елементарної комірки для синтезованих полікристалічних злитків становить $a_{\text{зл}} = 6,4577 \pm 0,0010 \text{ \AA}$, а для пресованого і відпаленого зразка – ($a_{\text{п}} = 6,4564 \pm 0,0010 \text{ \AA}$).

Типові температурні залежності термоелектричних параметрів нелегованого телуриду свинцю представлено на рис. 1. Невідпалені зразки при температурах нижче 200 °С проявляють дірковий тип провідності. Коефіцієнт термо-ЕРС при 100 °С становить ≈ 400 мкВ/К. З ростом температури в околі 200 °С тип провідності змінюється на електронний і при 300 °С $\alpha \approx 200$ мкВ/К. Температурна залежність електропровідності для всіх зразків є немонотонною з мінімумом при температурі, що відповідає р-п-переходу. Відпал при 500 °С, призводить до значного підвищення електропровідності матеріалу, який в

досліджуваному діапазоні температур проявляє лише р-тип провідності.

Причиною якісних змін електропровідності матеріалу після відпалу може бути як реструктуризація міжзеренних меж, зафіксована при дослідженні структури поверхні зразків [11], так і модифікація його дефектної підсистеми. Проте, згідно [12-13], дефектна підсистема РbТе практично повністю гартується при значно вищих температурах ніж 500 °С. Таким чином саме зменшення опору між зернами, з яких спресований зразок, є найбільш ймовірною причиною росту величини σ .

Якщо представити вимірні залежності питомої електропровідності від температури в координатах $\ln(\sigma)-1/T$, то в діапазоні високих температур нахил експериментальних залежностей відповідає енергії активації 0,38 еВ, що відповідає ширині забороненої зони РbТе. Після відпалу нахил досліджуваної залежності не змінюється, хоча вільний член залежності $\ln(\sigma) = -E_g/2kT + A$ зростає.

Для пояснення характеру залежностей термоелектричних параметрів при температурах нижче 200 °С найбільш логічною, зважаючи на те, що пресування зразків здійснюється на повітрі, є модель утворення приповерхневого шару р-типу провідності, внаслідок взаємодії поверхні зерен з атмосферним киснем.

Для розрахунку провідності полікристалічних пресованих зразків з приповерхневим шаром, властивості якого відрізняються від властивостей центральної частини зерен, можна використати електротехнічну модель [14]. В результаті проведених розрахунків можуть бути встановлені деякі параметри приповерхневого шару, зокрема його товщина.

Згідно [14], полікристалічний зразок можна представити як систему кристалітів кубічної форми з довжиною ребра L які мають міжзеренні межі товщиною h (рис. 2,а). Відповідно, лінійний розмір самого моноблочного зерна буде дорівнювати $d = L-2h$, а його опір $R_0 = \rho_0 d^{-1}$, де ρ_0 – питомий опір моноблочного зерна. Крім того, така електротехнічна комірка буде мати ще чотири опори $R_{g\parallel}$ міжзеренних меж, що включені паралельно і два опори $R_{g\perp}$ послідовних до R_0 (рис. 2,б):

$$R_{g2} = \frac{1}{4} R_{g\parallel} = \rho_g \frac{1}{L^2 - d^2}, \quad (1)$$

$$R_{g1} = 2R_{g\perp} = \rho_g \frac{L-d}{d^2}, \quad (2)$$

тут ρ_g – питомий опір області міжзеренних меж.

Враховуючи еквівалентну схему (рис. 2, б), загальний опір кристаліта з міжзеренними межами R_e буде визначатися співвідношенням [14]:

$$\frac{1}{R_e} = \frac{1}{R_0 + R_{g1}} + \frac{1}{R_{g2}}, \quad (3)$$

$$R_e = \frac{R_{g2}(R_0 + R_{g1})}{R_0 + R_{g1} + R_{g2}}. \quad (4)$$

Знаючи опір електротехнічної комірки плівки R_e можна визначити її еквівалентний питомий опір [14]:

$$\rho_e = R_e L = \frac{R_{g2}(R_0 + R_{g1})L}{R_0 + R_{g1} + R_{g2}}, \quad (5)$$

Використовуючи представлені у третьому розділі результати та вважаючи, що до температури 200 °С питома електропровідність визначається приповерхневим шаром р-типу провідності, а при вищих температурах – центральною частиною п-типу, температурна залежність провідності р-шару визначається як $\sigma = 10^{10.2} T^{-3.4}$ (відпалений зразок), а температурна залежність провідності п-шару $\sigma = \exp\left(6,6 - \frac{0,38}{2kT}\right)$ (відпалений зразок).

Приймаючи середній розмір зерен рівним 200 мкм, та варіюючи товщину при поверхневого шару, отримати навіть якісного узгодження розрахованої кривої $\sigma(T)$ з експериментальними даними не вдалось. Вочевидь, окремі модельні уявлення для пресованих зразків та тонких плівок, для яких модель і розроблялась, будуть відмінними. Так, при рості полікристалічної плівки структура міжзеренних меж повинна б бути однаковою для різних напрямків. Водночас, для пресованих зразків тиски, що діють на зерна вздовж та впоперек осі пресування є різними, що, вочевидь, зумовлюватиме, відмінні параметри при поверхневих шарів і, в першу чергу, їх провідностей.

Якщо тиски пресування вдовж і впоперек осі пресування відмінні, то, ймовірно, й опір сформованих контактів буде різним. Тобто у формулах (1) і (2) замість величини питомого опору ρ_g варто ввести окремо ρ_{g1} та ρ_{g2} . Результати такого розрахунку представлено на рис 3. При цьому, задовільної кореляції з експериментом можна досягнуто для двох наборів модельних параметрів. У першому випадку припускалось, що опір приповерхневих шарів вздовж осі пресування становить $\sigma_1 = 10^{10.2} T^{-3.4}$, а опір інших чотирьох, та

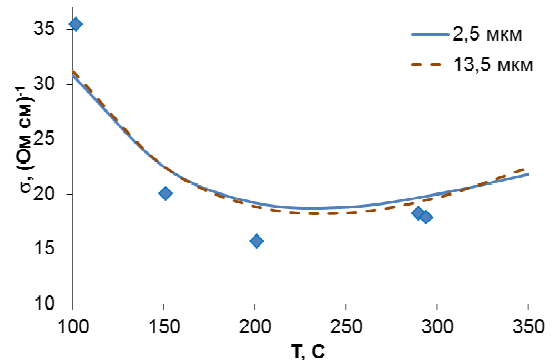


Рис. 3. Розрахована на основі модифікованої електротехнічної моделі залежність питомої електропровідності РbТе отриманого методом пресування порошку від температури для відпаленого при 500 °С зразка. Параметри розрахунку: суцільна крива – $\rho_{g2} = 5 \rho_{g1}$, $h = 2,5$ мкм; штрихована крива – $\rho_{g2} = 30 \rho_{g1}$, $h = 13,5$ мкм.

товщина приповерхневого шару варіювались. Найбільш оптимальними значеннями при цьому є $\rho_{g2} = 5\rho_{g1}$, $h = 2,5$ мкм. Інша модель передбачала $\sigma_2 = 10^{10,2} T^{-3,4}$, а інші параметри, встановлені шляхом підгонки, становлять $\rho_{g1} = 30 \rho_{g2}$, $h = 13,5$ мкм. Проте, така товщина приповерхневого шару виглядає необґрунтованою, а тому перший варіант (набір параметрів) є більш логічним. Варто звернути увагу на те, що в обох випадках необхідним є припущення про ріст провідності одного з шарів. Тобто, можна припустити, що менші тиски пресування в напрямку перпендикулярному до осі пресування, будуть значно менше руйнувати при поверхневий шар, що й зумовлюватиме вищі значення його провідності.

Висновки

1. Температурні залежності властивостей досліджуваних матеріалів визначаються особливістю структури зерен отриманих розмелюванням

синтезованого злитку, а саме приповерхневим шаром, утворення якого зумовлене взаємодією кисню з поверхнею PbTe, та його центральною частиною, яка характеризується власною провідністю.

2. Напряжене пресування при тисках 1,0-2,0 ГПа термоелектричних матеріалів на основі плюмбум телуриду призводить до відмінних властивостей міжзерених меж паралельно та перпендикулярно до осі пресування. Відношення величин їх питомих електропровідностей становить $\sigma_{\parallel} / \sigma_{\perp} \approx 5$.

Робота виконана в рамках виконання проектів за державним замовленням МОН України, державні реєстраційні номери 0117U006425 та 0117U002407.

Горічок І.В. – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник;
Галушак М.О. - доктор фізико-математичних наук;
Семко Т.О. – аспірант;
Матківський О.М. – аспірант;
Дзумедзей Р.О. – науковий співробітник.

- [1] Л.И. Анатычук, Термоэлементы и термоэлектрические устройства: Справочник (Наукова думка, Київ, 1979).
- [2] Ю.Н. Равич, В.А. Ефимова, В.А. Смирнова, Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS (Наука, Москва, 1968).
- [3] Li-Dong Zhao, Vinayak P. Dravid, and Mercouri G. Kanatzidis, Energy Environ. Sci. 7, 251 (2014).
- [4] Joseph R. Sootsman, Duck Young Chung, and Mercouri G. Kanatzidis, Angew. Chem. Int. Ed. 48, 8616 (2009).
- [5] А.В Дмитриев, И.П. Звягин, УФН 180(8), 821 (2010).
- [6] Hongchao Wang, Je-Hyeong Bahk, Chanyoung Kang, Junphil Hwang, Kangmin Kim, Jungwon Kim, Peter Burke, John E. Bowers, Arthur C. Gossard, Ali Shakouri, and Woochul Kim, PNAS, July 29, 111(30), 10949 (2014).
- [7] Б.С. Поздняков, Е.А. Коптелов, Термоэлектрическая энергетика (Атомиздат, Москва, 1974).
- [8] Gao Min, Thermoelectric Energy Harvesting (Cardiff University, United Kingdom, 2000).
- [9] Е.П. Сабо, Термоэлектричество 3, 30 (2000). (також див. всі наступні номери до 2006 р.).
- [10] Р.Я. Попильский, Ю.Е. Пивинский, Прессование порошковых керамических масс (Металлургия, Москва, 1983).
- [11] І.В. Горічок, І.М. Ліщинський, С.І. Мудрий, О.С. Оберемок, Т.О. Семко, І.М. Хацевич, О.М. Матківський, Г.Д. Матеїк, Р.О. Дзумедзей, SEMST 14(3), 53 (2017).
- [12] Д.М. Фреїк, І.В. Горічок, М.В. Шевчук, Л.В. Туровська, ФХТТ 12(2), 378 (2011).
- [13] Д.М. Фреїк, І.В. Горічок, Ю.В. Лисюк, Л.Й. Межиловська, Sensor Electronics and Microsystem Technologies 2(8), 37 (2011).
- [14] Я.П. Салій, І.М. Фреїк, Фізика і хімія твердого тіла 5(1), 94 (2004).

I.V. Horichok¹, M.O. Galushchak², T.O. Semko¹, O.M. Matkivskiy¹, R.O. Dzumedzey¹

Electrotechnical Model of Conductivity of Lead Telluride, Obtained by Method of Powder Pressing

¹Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University, 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, E-mail: fcss@pu.if.ua
²Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas, 15, Karpatska Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine.

The results of study of thermoelectric properties of lead telluride obtained by method of powder pressing are presented. A modified electrical model for interpreting the empirical dependences $\sigma(T)$ is proposed, according to which the compressed sample is represented by a system of crystallites with intergranular boundaries whose properties differ along and across the compression axis.

Keywords: Lead telluride, doping, pressing, thermoelectric figure of merit.