

М.І. Бойко¹, С.М. Левицький¹, О.І. Власенко¹, Ц.А. Криськов²

Розробка та дослідження термоелектричних модулів на основі РbТе

¹Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України,
пр. Науки, 41, м. Київ, 03028, E-mail: levytskyi@ua.fm

²Кам'янець-Подільський національний університет ім. І. Огієнка,
вул. І. Огієнка, 61, м. Кам'янець-Подільський, 32300

У статті описано термоелектричні характеристики телуриду свинцю. Показано, вплив легуючих домішок на зміну питомого опору (ρ), коефіцієнта теплопровідності (χ) та коефіцієнта термо-ЕРС (α) від температури.

Ключові слова: технологія синтезу, РbТе, термоелемент, термо-ЕРС, питомий опір, теплопровідність.

Стаття постуила до редакції 14.12.2010; прийнята до друку 15.06.2011.

Розробка термоелектричних модулів є одним із найбільш перспективних напрямків в створенні екологічно чистих охолоджуючих систем. Термоелектрична техніка все більше і більше завойовує міжнародний ринок, як альтернатива існуючим газовому або рідинному холодильнику, кондиціонеру.

Галузі застосування термоелектричних пристроїв включають досить багато напрямків: прецизійне вимірювання температури, генерування електричної енергії, теплові насоси прямої і оберненої дії тощо [1, 2]. У більшості випадків такі пристрої не мають альтернативної заміни із багатьох причин. Їх перевага полягає у високій надійності роботи і можливості гнучкої зміни параметрів, як за потужністю, діапазоном температур, так і за геометрією технічних рішень. Тому цей напрям наукових і конструкторських досліджень заслуговує особливої уваги.

Халькогеніди свинцю – перспективні напівпровідникові матеріали для створення термоелектричних модулів, які працюють в інтервалі температур від кімнатної до 900 К [3 - 6]. Ефективність використання термоелектричного матеріалу перш за все визначається можливістю досягнення високих значень основних термоелектричних параметрів: коефіцієнта термо-ЕРС, питомої електропровідності, питомої термоелектричної потужності, термоелектричної добротності тощо. Одним із можливих шляхів покращення термоелектричних параметрів є введення ізовалентних атомів заміщення при утворенні твердих розчинів [5, 7 - 8].

В даній роботі досліджено залежність термоелектричних властивостей РbТе від складу

легуючої домішки, а також проведено розрахунок параметрів термоелектричних віток.

Використання термоелектричних явищ орієнтоване на таких три основних напрямки: генерування електричної енергії, термоелектричне нагрівання і термоелектричне охолодження. Схеми цих пристроїв показані на рис. 1 [9]. В основі кожного пристрою лежить термопарний елемент, який містить дві вітки з різнорідних матеріалів (або матеріалів з різним типом електропровідності), з'єднаних в електричне коло і два резервуари теплоти з різними температурами (на схемах не показані).

В основі роботи термогенератора лежить ефект Зеебека, суть якого полягає у тому, що при наявності градієнта температур виникає стороннє

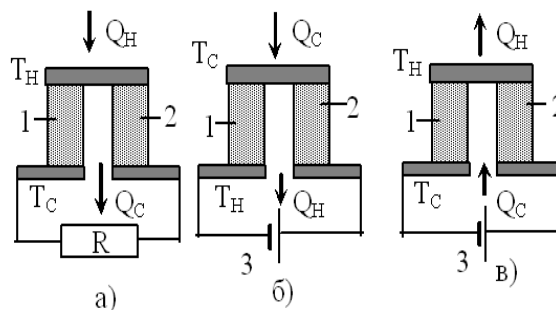


Рис. 1. Варіанти використання термопарного елемента: а) – термогенератор, б) – термоохолоджувач, в) – термонагрівач. 1, 2 – вітки термоелемента, 3 – джерело живлення, R - зовнішнє навантаження (споживач), T_H , T_C – температури гарячих і холодних спаїв відповідно, Q - потоки теплової енергії.

термоелектричне поле, напруженість якого:

$$e_i = \alpha_{im} \frac{\partial T}{\partial x_m}, \quad (1)$$

де e_i – компонента напруженості, α_{im} – компонента тензора термо-ЕРС, T – абсолютна температура, x – декартові координати.

Пристрої б) і в) на рис. 1. працюють на основі ефекту Пельтьє, який полягає у тому, що при проходженні електричного струму через анізотропне середовище у ньому виникає надлишкова тепла енергія над тією, яка описується законом Джоуля–Ленца. Ця теплота може виділятися або поглинатися в залежності від напрямку струму, який протікає через термоелемент. Кількість теплоти Пельтьє, що виділяється в одиниці об'єму за одиницю часу, описується виразом:

$$q_{\Pi} = \left(\frac{\partial \Pi_{ki}}{\partial x_k} \right)_T j_i = T \left(\frac{\partial \alpha_{ik}}{\partial x_k} \right)_T j_i, \quad (2)$$

де Π_{ki} і α_{ik} – компоненти тензора Пельтьє і термо-ЕРС, j_i – компонента густини струму, x – координата.

Коефіцієнт Пельтьє Π зв'язаний з коефіцієнтом Зеєбека α співвідношенням

$$\Pi_{AB} = Q \cdot \alpha_{AB}, \quad (3)$$

де A і B – величини, що визначають властивості матеріалу термоелемента, T – температура контакту.

Ефективність термоелектричних перетворювачів енергії визначається такими основними параметрами: коефіцієнтом корисної дії η , максимально досяжним перепадом температур ΔT_{\max} і холодильним коефіцієнтом k_{\max} . Максимальні значення цих параметрів визначаються з виразів [10]:

$$h_{\max} = \frac{T_H - T_C}{T_H} \cdot \frac{M - 1}{M + \frac{T_H}{T_C}} = \frac{W}{Q_H}, \quad (4)$$

$$\Delta T_{\max} = T_H - T_C = T_C \frac{M^2 - 1}{1 + \frac{T_H}{T_C}}, \quad (5)$$

$$k_{\max} = \frac{Q_C}{W} = \frac{T_C}{T_H - T_C} \cdot \frac{M - \frac{T_H}{T_C}}{M + 1}. \quad (6)$$

де T_H і T_C – температури гарячих і холодних спаїв, W – генерована або споживана електрична потужність, Q_H – тепла потужність джерела, Q_C – холодопродуктивність. Параметр M у даних виразах визначається кінетичними коефіцієнтами термоелектричних матеріалів діркового та електронного типів провідності для p і n віток відповідно:

$$M^2 = 1 + \frac{T_H + T_C}{2} (|a_n| + |a_p|)^2 [(c_n r_n)^{1/2} + (c_p r_p)^{1/2}]^{-2}, \quad (7)$$

де α – коефіцієнт термо-ЕРС, ρ – питомий опір, χ – коефіцієнт теплопровідності.

Чим більше значення параметра M , тим кращі характеристики термоелектричних перетворювачів. Оскільки пошук і розробку кожної вітки проводять окремо, то для оцінки якості матеріалу було введено критерій термоелектричної ефективності або добротності Z :

$$Z = a^2 (c \cdot r)^{-1} \quad (8)$$

Якщо значення критерію матеріалів p і n віток відрізняються мало, то величина M визначається її усередненим значенням:

$$M = \frac{1}{2} \sqrt{4 + (Z_p + Z_n)(T_H + T_C)} = \sqrt{1 + \bar{Z}T}. \quad (9)$$

Тому для оцінки ефективності термоелектричних матеріалів часто користуються безрозмірним параметром ZT .

Коефіцієнти α , χ та ρ залежать від особливостей перенесення носіїв заряду у матеріалі напівпровідника під дією електричних і теплових полів.

З аналізу виразів випливає, що найбільш ефективні термоелектричні параметри повинні мати напівпровідники, які мають низьку теплопровідність і високу рухливість носіїв заряду. Саме до таких сполук належить РbТе, низька теплопровідність якого обумовлена значною густиною компонентів, а

рухливість носіїв заряду має досить високі значення.

На рис. 2 показані порівняльні залежності коефіцієнту перетворення термо-ЕРС для окремих типів термопар.

Пошукові дослідження у створенні термоелектричних пристроїв на основі інших матеріалів [10], свідчить про те, що РbТе створює достатню конкуренцію серед термоелектричних матеріалів. Для прикладу у табл. 1 наведені порівняльні параметри деяких термоелектричних матеріалів.

Для оцінки термоелектричної ефективності матеріалу необхідно виконати експериментальні дослідження коефіцієнту термо-ЕРС, теплопровідності, питомого опору, концентрації носіїв заряду та рухливості.

Серед методів визначення термоелектричних коефіцієнтів термо-ЕРС, тепло- та електропровідності особливу увагу звертають на метод Хармана, за допомогою якого можна ці величини вимірювати одночасно в усьому інтервалі температур. Недоліком методу є зменшення точності результатів з підвищенням температури, що обумовлено появою втрати теплової енергії через випромінювання. Проте, до температур 623 – 673 К точність залишається достатньою і похибка не перевищує 6 %.

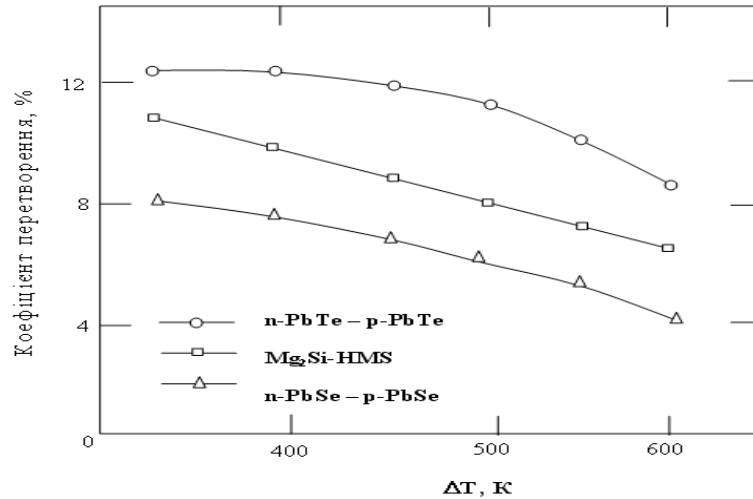


Рис. 2. Залежність коефіцієнта термо-ЕРС для деяких матеріалів від різниці температур спаїв [10].

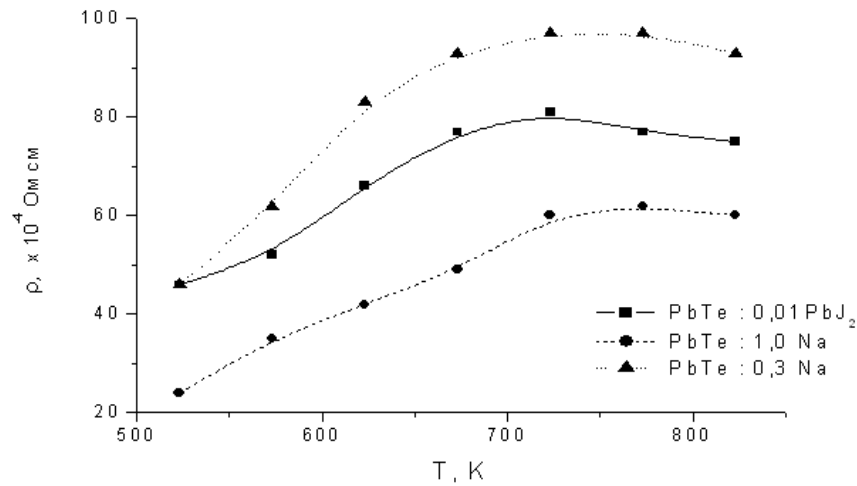


Рис. 3. Температурна залежність питомого опору.

Саме на оптимізацію цих величини, в першу чергу, спрямовані технологічні процеси. Структура енергетичних зон PbTe забезпечує можливість шляхом легування досягти стабілізації рівня Фермі, що сприяє підвищенню однорідності концентрації носіїв заряду в досить широкому температурному інтервалі. В той же час наявність домішкових енергетичних зон приводить до резонансного розсіяння носіїв заряду, що теж варто враховувати у прогнозуванні властивостей матеріалів. Широкі можливості для цього відкриває і отримання твердих розчинів як по компоненті А, так і по компоненті В.

Зразки для дослідження синтезували із окремих елементів високого ступеня чистоти (не нижче 99,9999 % основного компоненту) у вакуумованих (10⁻⁴-10⁻³ Па) кварцових ампулах [11 - 12].

Розрахунок параметрів віток термоелемента проведений за методикою [13]. Числові дані температурної зміни питомого опору, коефіцієнта теплопровідності та коефіцієнта Зеєбека отримані експериментально методом Хармана.

Температурні залежності питомого опору (ρ), коефіцієнта теплопровідності (χ) та коефіцієнта

термо-ЕРС (α) для отриманих сполук показані графічно на рис. 3 - 5 відповідно.

Розрахунок ККД віток проводили за формулою:

$$h = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \frac{M' - 1}{M' + 1}, \quad (10)$$

де $M' = \sqrt{1 + T_1 Z_0}$.

Термоелектричну ефективність Z_0 визначали з виразу:

$$\sqrt{Z_0} = \frac{a_1 + a_2}{\frac{a_1}{\sqrt{Z_1}} + \frac{a_2}{\sqrt{Z_2}}}, \quad (11)$$

де $Z_1 = (a_1^2)/(r_1 \cdot c_1)$, $Z_2 = (a_2^2)/(r_2 \cdot c_2)$.

Графічна залежності ККД від температури наведених вище термоелементів показана на рис. 6.

Бачимо, що термоелемент n-PbTe:0,01 PbJ₂ - p-PbTe:0,3 Na має значно кращі характеристики за n-PbTe:0,01 PbJ₂ - p-PbTe:1,0 Na, максимальне значення ККД при температурі гарячого спаю 773 К (різниця температур 523 К).

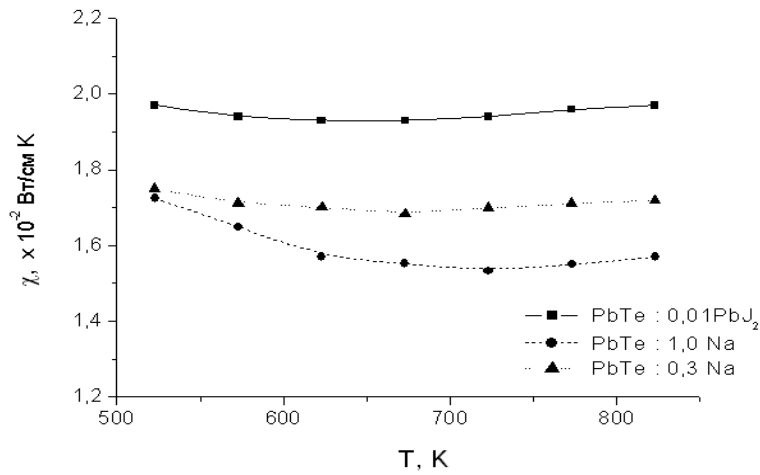


Рис. 4. Температурна залежність коефіцієнту теплопровідності.

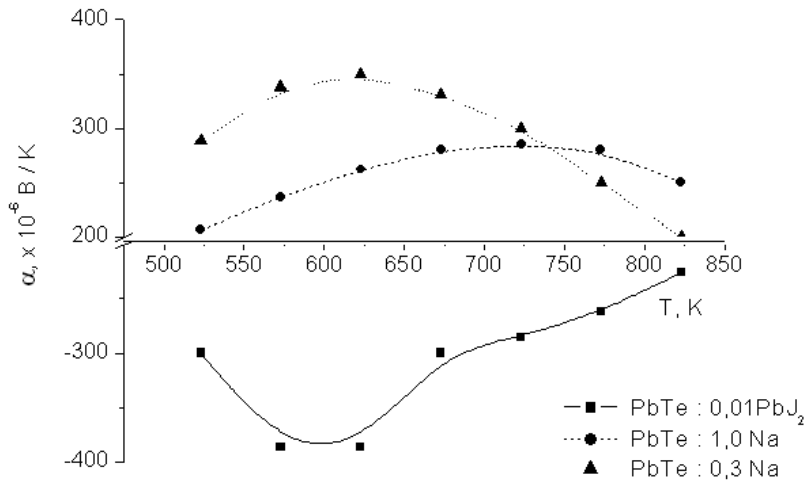


Рис. 5. Температурна залежність коефіцієнту термо - ЕРС.

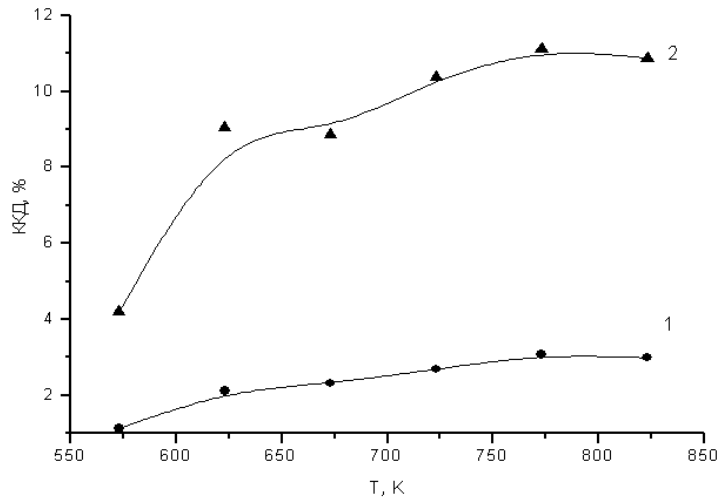


Рис. 6. Температурна залежність ККД для пар термоелементів n-PbTe:0,01 PbJ₂ – p-PbTe:1,0 Na (1); n-PbTe:0,01 PbJ₂ – p-PbTe:0,3 Na (2)

Наведені результати досліджень з технології отримання телуриду свинцю та дослідження його властивостей і впливу на них легуючих домішок свідчать про те, що цей матеріал є конкурентно здатним серед значної кількості напівпровідникових сполук, які придатні для використання у розробках термоелектричних пристроїв.

Аналіз літературних даних свідчить про те, що основні фізичні процеси термоелектричних явищ вивчені достатньо. Вдосконалення розробок та конструювання термоелектричних пристроїв спрямовані на оптимізацію фізичних параметрів матеріалів електронної і діркової провідності, де перевага надається телуриду свинцю, хоча

Матеріал		W, мВт	η , %	S_n / S_p	W/m, Вт/г
n - вітка	p - вітка				
Робоча область 350 – 600 К					
$\text{Bi}_2(\text{TeSe})_3$	$(\text{BiSb})_2\text{Te}_3$	75,6	7,6	1	0,24
PbTe	PbTe	71,1	5,9	1	0,21
PbSe	PbSe	40,1	4,0	1	0,12
$\text{Mg}_2(\text{SiSn})$	HMS	45,1	4,2	0,7	0,32
CoSi	HMS	34,3	3,1	0,15	0,23
Робоча область 350 – 900 К					
PbTe	PbTe	293	12,4	1	0,86
PbSe	PbSe	176	8,7	1	0,52

досліджуються й інші бінарні та потрійні напівпровідникові сполуки і їх тверді розчини.

Інший напрям досліджень стосується пошуку методів комутації віток термоелементів та інженерних розробок здешевлення виготовлення контактів та зменшення темпу деградації. Для цього розробляються нові технології зварювання. Готові пристрої розміщуються у герметизовані контейнери, які заповнюються азотом або інертним газом для уникнення окисних процесів.

Поряд з цим термоелектричні пристрої служать ілюстрацією можливостей розробки альтернативних малопотужних джерел живлення, які за окремими

параметрами конкурують з сонячними елементами. Зокрема, у своїй роботі вони використовують енергію, яка викидається працюючими силовими пристроями (двигунами, турбінами тощо) у навколишнє середовище.

Власенко О.І. – доктор фіз.-мат. наук, проф., заст. директора, зав. відділом;
Левицький С.М. – науковий співробітник;
Бойко М.І. – молодший науковий;
Криськов Ц.А. – кандидат фіз.-мат. наук, доцент, завідувач кафедри.

- [1] Е.П. Сабо Технология халькогенидных термоэлементов. Физические основы. Гл. 1. Структура и свойства материалов // *Термоэлектричество*, (3), сс. 30-46 (2000).
- [2] Y.K. Jordanishvili. Nuclear weapons” of thermoelectricity // *Journ. Thermo-electricity*, (3), pp. 3-6 (1999).
- [3] Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова. *Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$* . Наука, М. 196 с. (1975).
- [4] L.I. Anatyshuk. *Thermoelectricity. Part 1. Physics of thermoelectricity*. Kyiv, Chernivtsi, 376 p. (1998).
- [5] R. Assenov, E.K. Polychroniadis. On the comparative characterization of single crystalline PbTe(I) grown by vertical Bridgman and traveling heater methods // *J.Cryst.Growth*, **112**(1), pp. 227-234 (1991).
- [6] Z. Dashevsky, M.P. Dariel, S. Shusterman. Functionally draded PbTe-based compound for thermoelectric applications // *Semicond. Phys., Quant. Electron & Optoelecton*, **3**(2), pp. 181-184 (2000).
- [7] Д.М. Фреїк та ін. *Термоелектрика: властивості матеріалів*. К. Основа, 586 с. (2000).
- [8] А.Я. Нашельский. *Технология полупроводниковых материалов*. Металлургия. М. 432 с. (1972).
- [9] Л.И. Анатышук, В.А. Семенюк. *Оптимальное управление свойствами термоэлектрических материалов и приборов*. Прут, Черновцы. 264 с. (1992).
- [10] M.I. Fedorov Materials for Thermoelectric Generators Without Tellurium // *M.Fedorov@shuvpop.ioffe.rssi.ru. (title PRA0342)*, –(2001).
- [11] В.М. Шперун, Д.М. Фреїк, Р.І. Запужляк. *Термоелектрика телуриду свинцю та його аналогів*. Плай, Івано-Франківськ. 250 с (2000).
- [12] *Теория роста и методы выращивания кристаллов*. Под ред. К. Гурмана. Мир, М. 362 с. (1977).
- [13] Л.И. Анатышук. *Термоэлементы и термоэлектрические устройства (справочник)*. Наукова думка, К. 768 с. (1979).

M.I. Boyko¹, S.N. Levytskyi¹, O.I. Vlasenco¹, Ts.A. Kryskov²

Development and Research of the Thermoelectric Modules on the Basis of PbTe

¹V. Lashkoryov Institute of Semiconductors Physics, prospect Nauki, 41, Kyiv, 03028, E-mail: levytskyi@ua.fm

²Kamyanets-Podilsky Nationality University, Ogienko Str. 61, Kamyanets-Podilskiy, 32300

In the article thermoelectrics descriptions of telluride lead are described. It is shown, influence of alloying admixtures on the change of specific resistance (ρ), coefficient of heat conductivity (χ) and coefficient of thermo-EMF (α) from a temperature.

Key words: technology of synthesis, PbTe, thermocouple, termo-EMF, specific resistance, heat conductivity.