

НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ИНТЕРМЕТАЛЛИДА АНТИМОНИДА ЦИНКА

Асач А.В., Колчанов А.Б., Мосягин С.В.

Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: a.asach@mail.ru

Твердый раствор ZnSb, был открыт еще Зеебеком, подробно изучен А.Ф.Иоффе, активно использовался в 50-ых годах прошлого века [1]. С появлением материалов, обладающих большей термоэлектрической добротностью, использование и изучение данного материала было практически остановлено. Интерес к нему вернулся только в последние годы, когда на первые роли вышли проблемы экологичности и безопасности применяемых материалов. Также немалую роль сыграла и экономическая целесообразность его использования. Изучением твердого раствора ZnSb занимаются лаборатории по всему миру. Изучают влияние различных легирующих добавок, как например в [2], также изучают влияние новых способов создания твердых растворов на термоэлектрические свойства материала [3].

Основными достоинствами твердых растворов на основе ZnSb являются низкая себестоимость и простота приемов изготовления. К недостаткам можно отнести низкую температуру плавления около 850K, что в свою очередь значительно уменьшает область его применения. В качестве легирующих элементов могут выступать как элементы I (натрий, серебро, медь) и IV групп (свинец, олово, германий) таблицы Менделеева, так и различные соединения на их основе (NaSb, CdSb, Zn₃P₂). Также при легировании дополнительно в твердый раствор вводится Cu (двойное легирование), что позволяет улучшить термоэлектрические свойства материала.

Данный материал обладает двумя особыми эффектами, описанными в статьях [4, 5]. Первый эффект – в процессе измерений термоэлектрических свойств от 85 K было выявлено, что значение электропроводности при достижении комнатных температур в процессе измерений оказывалось заметно ниже значения электропроводности аналогичного образца, измерение свойств которого начиналось с комнатной температуры.

Вторым выявленным эффектом является температурный гистерезис термоэлектрических свойств в материале. Такая инерционность процессов

наблюдалась при нагреве до температур свыше 600K. Термоэлектрические параметры, зафиксированные в процессе охлаждения образца, отличались от полученных в процессе нагрева. Происходило падение величины коэффициента Зеебека и увеличение его электропроводности. Этот эффект тем заметнее, чем больше конечный нагрев. Выдержка образца при комнатной температуре и проведение повторных замеров показали, что значения электропроводности и коэффициента Зеебека приобретают исходные значения. Это связывают с зависимостью растворимости легирующего компонента от температуры.

Теплопроводность любого материала складывается из двух составляющих, электронной теплопроводности k_e и фоновой теплопроводности k_f . Легирование различными металлами и соединениями влияют на обе составляющие теплопроводности. Например, в работе [2] представлены зависимости для полной, электронной и фоновой теплопроводности в случае двойного легирования медью и Zn₃P₂ и зависимости полной теплопроводности при изменении концентрации примеси в материале без добавления меди (простое легирование).

В настоящей работе проведено исследование образцов ZnSb. Образцы для проведения измерений были изготовлены в лаборатории физики термоэлементов Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе.

Исследования свойств термоэлектрических материалов производились на кафедре электротехники и электроники Университета ИТМО в Лаборатории прямого преобразования энергии и нанотехнологий термоэлектрических структур. Лаборатория оснащена измерительными комплексами LSR-3 Seebeck и XFA 500, изготовленными фирмой Linseis (Германия), позволяющими определять параметры термоэлектриков [6].

Измерение коэффициента Зеебека и электропроводности материалов осуществлялось с помощью лабораторной установки LSR-3 Seebeck. Процесс измерения параметров термоэлектрических материалов проводился в среде инертного газа (гелия).

Измерительная установка содержит два нагревателя. Один из них (основной нагреватель) производит нагревание до заданной температуры и поддержание температуры в измерительной камере. Другой (вторичный) нагреватель обеспечивает температурный градиент по длине образца. Радиальный нагрев измерительной камеры необходим для измерения температурной зависимости электропроводности и коэффициента Зеебека. Дополнительный нагрев образца с помощью нагревателя, создающего градиент температур вдоль образца, используется для определения коэффициента Зеебека.

Образец прямоугольной формы помещался в измерительную камеру между верхним и нижним блоками в нагревательной печи.

Коэффициент Зеебека определялся посредством измерения верхней и нижней температур и с помощью термопар, прижатых к стороне образца. Измерение термоэдс, возникающей при появлении градиента температур, осуществлялось с использованием электродов термопар. Измерение термоэдс производилось между проводами термопар на одной стороне термопары.

Измерение электропроводности производилось четырехзондовым методом. Для этого через образец пропусклся постоянный электрический ток, создаваемый стабилизированным источником. Падение напряжения в образце измерялось с помощью контактов термопар.

Проводилось измерение электропроводности и коэффициента Зеебека в твердом растворе $Zn_{0.97}Cd_{0.03}Sb$. Также в материале содержались серебро (0,15 ат%) и олово (2 ат.%). Образец был изготовлен путем горячего прессования порошка при температуре 670 К и отжиге при 720 К.

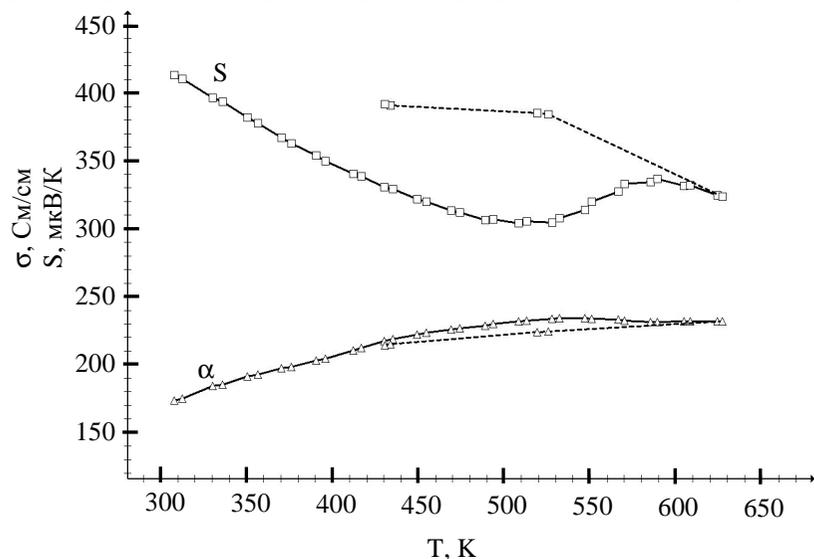


Рис.1. Температурные зависимости коэффициента Зеебека и электропроводности твердого раствора $Zn_{0.97}Cd_{0.03}Sb$ с содержанием 0.15 ат.% Ag и 2 ат.% Sn.

Измерения проводились в диапазоне температур от 310 К до 625 К. Результаты измерений представлены на рисунке 1.

По результатам измерений можно заключить, что, начиная с 500 К, значения коэффициента Зеебека остаются на уровне 230 мкВ/К. В районе температуры 600 К наблюдается рост электропроводности до значения 335 См/см. Фактор мощности ($S^2\sigma$) при таких значениях достаточно высок и делает этот материал интересным для термоэлектрических преобразователей, работающих в среднетемпературном диапазоне.

В процессе измерения образца наблюдался аналогичный температурный гистерезис, как и в работе [5]. На рисунке он обозначен пунктирной линией. Данная особенность, как предполагают авторы [5], характерна для антимонида цинка. В процессе охлаждения образца проводилось два контрольных замера электропроводности и коэффициента Зеебека. По результатам замеров видно, что значение электропроводности увеличилось на 80 См/см при температуре среды 525 К и 60 См/см при температуре 435 К.

Наблюдаемые зависимости согласуются с измерениями ФТИ им. А.Ф.Иоффе, проведенными для идентичного твердого раствора с таким же содержанием акцепторных примесей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Даниель-Бек В.С., Рогинская Н.С. Термоэлектродгенераторы. - М., Гос. изд-во лит. по вopr. связи и радио, 1961.
2. K. Valset, P. H. M. Böttger, J. Taftø, T. G. Finstad. Journal of Applied Physics **111**, 023703 (2012);
3. D. Eklöf, A. Fischer, Y. Wu, E.-W. Scheidt, W. Scherer, U. Häussermann. J. Mater. Chem. A, 2013, **1**,1407
4. Федоров М.И., Прокофьева Л.В., Равич Ю.И., Шабалдин А.А., Константинов П.П. Новый виток интереса к интерметаллиду $ZnSb$ // Термоэлектрики и их применения. - Санкт-Петербург: ФТИ им.А.Ф.Иоффе, 2013.
5. Федоров М.И., Прокофьева Л.В., Равич Ю.И., Константинов П.П., Пшеная-Северин Д.А., Шабалдин А.А. Термоэлектрическая эффективность интерметаллида $ZnSb$ // Физика и техника полупроводников, 2013, том 48, вып. 4.
6. Новотельнова А.В., Асач А.В., Лаборатория исследования свойств термоэлектрических материалов // Низкотемпературные и пищевые технологии в XXI веке. Материалы VI международной научно-технической конференции. - Санкт-Петербург: НИУ ИТМО; ИХБТ, 2013. - С. 206-208.