

УДК 621.362.2

**Михайловський В.Я.** доктор фіз. мат. наук,  
**Лисько В.В.** канд. фіз. мат наук,  
**Антонюк В.В., Максимук М.В.**

Інститут термоелектрики НАН і МОН України,  
вул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна,  
e-mail: anatykh@gmail.com

## ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМОЕЛЕМЕНТІВ З МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ *n-PbTe* І *p-TAGS* ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО ГЕНЕРАТОРНОГО КАСКАДНОГО МОДУЛЯ

---

*Наведено результати експериментальних досліджень зі створення термоелементів на основі *n-PbTe* і *p-TAGS* матеріалів для високотемпературного каскаду термоелектричного генераторного двокаскадного модуля, оптимізованого на рівень гарячих температур 500 °С. Описано методику отримання та особливості технології виготовлення зразків термоелементів, представлено їх конструкцію, подано результати вимірювань температурних залежностей параметрів віток, одержаних методом сумісного гарячого пресування. Бібл. 11, Рис. 5.*

**Ключові слова:** каскадні модулі, термоелемент, сумісне гаряче пресування, комутація.

### Вступ

Головним чинником, що обмежує широке практичне застосування термоелектричних генераторів (ТЕГ), є низька ефективність перетворення теплової енергії в електричну, зумовлена використанням в конструкції ТЕГ однокаскадних модулів з низьким значенням безрозмірної добротності термоелектричних матеріалів,  $ZT = 1.0 - 1.6$  [1]. Один із способів підвищення ККД термоелектричного перетворення полягає в розширенні діапазону робочих температур модуля шляхом каскадування конструкції [2]. Для створення генераторних модулів, оптимізованих на рівень робочих температур 30-500 °С раціонально використовувати двокаскадну схему з термоелементами на основі *Bi-Te-Se-Sb* *n*- та *p*- типів провідності в низькотемпературному каскаді і, відповідно, термоелементами на основі *PbTe* *n*-типу провідності та *GeTe-AgSbTe* (TAGS) *p*-типу провідності у високотемпературному каскаді [3].

Технологія створення низькотемпературного каскаду двокаскадного модуля є аналогічною технологіям виготовлення однокаскадного модуля з телуриду вісмуту, які на даний час досконало відпрацьовані і тому особливої уваги не потребують. В цьому випадку вітки термоелементів зазвичай отримують з монокристалічного зразка вирощеного методом Чохральського, методом Бріджмена й різними варіаціями методів зонного плавлення [4]. Комутація віток термоелементів по холодній стороні з комутаційними пластинами здійснюється паянням, по гарячій – комутуючим шаром гальванічно нанесеного нікелю [5].

На відміну від термоелементів низькотемпературного каскаду застосування наведених технологічних операцій для одержання віток високотемпературного каскаду з матеріалів на основі *n-PbTe* і *p-GeTe-AgSbTe* є малоефективним. Як показують експериментальні

дослідження крихкі монокристали телуриду свинцю при термомеханічному навантаженні зазвичай руйнуються і для створення віток термоелементів є практично непридатними. За температури вище 600 °С *n-PbTe* інтенсивно сублімується і під дією сили притискання пластично деформується. Тому комутація паянням, яка здійснюється на попередньо сформованих вітках, містить багато операцій і стадій, вимагає ретельного підбору флюсів, припоїв, а також повного видалення флюсу після пайки [4]. Окрім того, під час високотемпературного паяння комутації має місце різка термічна дія на термоелектричний матеріал (ТЕМ), оскільки припої володіють високими термічними та електричними опорами. В цих умовах має місце дифузія домішок з припою у напівпровідник, яка суттєво знижує робочу температуру термоелемента та зменшує його ефективність [6].

У зв'язку з цим актуальним є пошук та застосування принципово нових технологічних методів створення термоелементів на основі *n-PbTe* і *p-TAGS* матеріалів, що дозволяють забезпечити однорідність структури віток, їх стійкість до термічних навантажень та, водночас, надійний контакт між ТЕМ та комутаційними пластинами з мінімальними втратами ККД термоелементів.

Аналіз літератури показує, що поставлене завдання можна розв'язати методами порошкової металургії, зокрема сумісним вакуумним гарячим пресуванням порошків ТЕМ і комутації [7]. Переваги такої технології наступні [8]:

- однорідність і дрібнозернистість структури ТЕМ, яка надає йому міцність і термостійкість;
- збільшення фактичної площі контакту між ТЕМ і контактною пластиною внаслідок взаємного проникнення зерен порошку на межі розділу з комутаційною пластиною;
- підвищена міцність комутаційного переходу порівняно з іншими способами комутації;
- більш високі значення критерію  $ZT$  в порівнянні з монокристалами за рахунок зниження граткової складової теплопровідності, що обумовлено розсіюванням фононів на границях зерен пресованого ТЕМ.

Тому метою даної роботи є дослідження температурних залежностей термоелектричних параметрів віток термоелементів з матеріалів на основі *n-PbTe* і *p-GeTe-AgSbTe*, виготовлених методом сумісного гарячого пресування у вакуумі, для створення високотемпературного каскаду двокаскадного генераторного модуля.

### Технологічні аспекти

Процес синтезу матеріалів на основі *PbTe* і *TAGS* проводився при температурі 1000 – 1100 °С, на основі *TAGS* при 900–1000 °С у графітізованих та вакуумованих кварцових ампулах в коливальній печі протягом однієї години. За донорну домішку для *PbTe* використовували йод у вигляді сполуки  $CdI_2$ . Для зниження власних акцепторних дефектів (вакансій *Pb*) одночасно з  $CdI_2$  в синтезований *PbTe* вводили надлишок свинцю. Для *TAGS*, в якому концентрація носіїв не регулюється легуючими домішками, необхідні параметри термоелектричного матеріалу досягалися зміною співвідношення *Sb/Ag*, що дозволило отримати оптимальний склад сплаву у вигляді  $(AgSbTe_2)_{0.15}(GeTe)_{0.85}$ .

Порошки вихідних матеріалів готували шляхом подрібнення синтезованого зливку в середовищі інертного газу з послідовною сепарацією зразків ТЕМ – просіюванням та розділенням на фракції. Для пресування зразків використовували порошки з розміром зерна менше 100 мкм.

Пресування зразків віток з *PbTe* і *TAGS* здійснювали в режимі, оптимальному для компа-

ктування термоелектричного матеріалу. Для телуриду свинцю і *TAGS* найкращі результати отримані вакуумним гарячим пресуванням при тиску 1700 кг/см<sup>2</sup>. Час прогрівання визначається перерізом зразка для пресування і при діаметрі пресування 6-10 мм повинен складати не менше 15 хв. Внаслідок сильного зростання зерна за рахунок вторинної рекристалізації (перепрессовка) час пресування збільшувати небажано.

Для зменшення механічних навантажень на багатшаровий спресований матеріал *PbTe* і *TAGS* зразка і мінімізації при цьому появи мікротріщин використано двохстороннє пресування в розбірній оснастці, схема якої наведена на рис. 1. Оснастка містить матрицю 1, в яку засипається порошок термоелектричного матеріалу 2. З двох сторін шихта ТЕМ притискається пуансонами 3. Матрицю з ТЕМ і пуансонами поміщають в нагрівник 4, після чого закривають вакуумним ковпаком 5 і відкачують повітря. Пресування зразка здійснюється дією механічного навантаження на порошок ТЕМ через шток (на рис. не вказано) сильфону 6.

У якості матеріалу для деталей пресформи гарячого вакуумного пресування використано молібден. У контакті термоелектричного матеріалу з молібденом на поверхні утворюється тонка плівка халькогеніду, що перешкоджає подальшій взаємодії і забезпечує інертність молібдену.

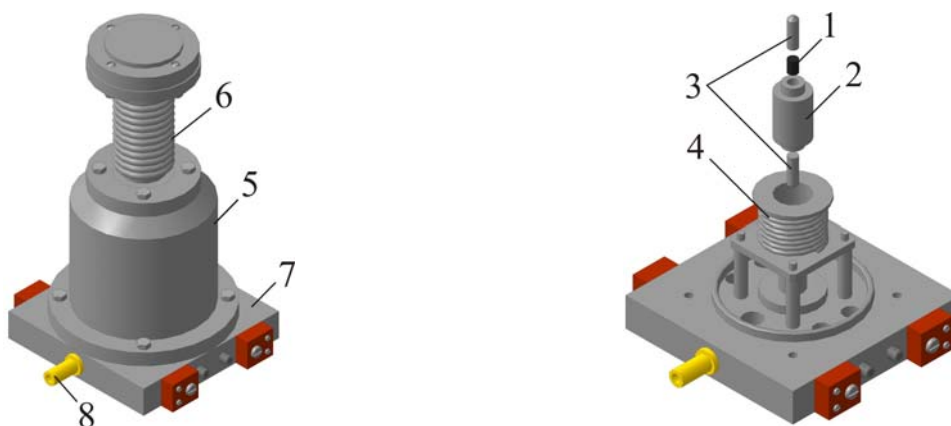
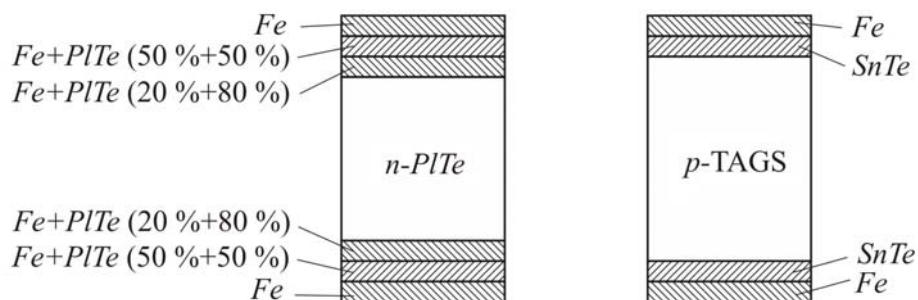


Рис. 1. Схема пристрою для пресування зразків ТЕМ: 1 – матриця; 2 – порошок ТЕМ; 3 – пуансони; 4 – нагрівник; 5 – вакуумний ковпак; 6 – сильфон; 7 – основа; 8 – штуцер для відкачування повітря;

Утворені халькогеніди молібдену мають властивості твердих мастил, знижуючи тертя під час пресування. Такі властивості молібдену дозволяють легко розбирати матрицю і видаляти зразок після пресування. Залежно від геометрії прес-форма витримує тиск до 30 ÷ 50 МПа при температурах наближених до температури плавлення телуриду свинцю.

Структуру зразків віток *n*- і *p*-типів одержаних методом сумісного гарячого пресування наведено на рис. 2.



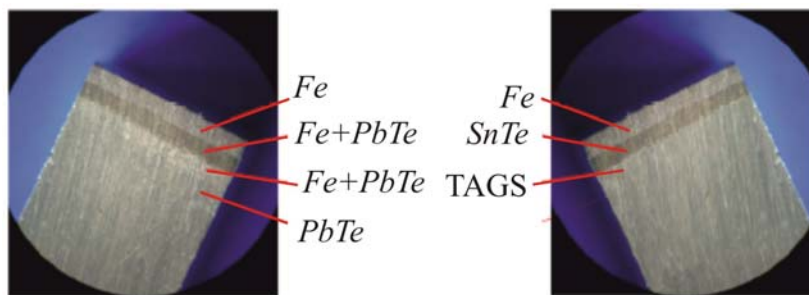


Рис. 2. Вітки термоелементів на основі PbTe і TAGS з припресованими перехідними і комутаційними шарами

Вітка *n*-типу провідності з PbTe складається з 7 шарів, які містять наступні матеріали: PbTe, суміш PbTe з порошком заліза і чисте залізо. В якості антидифузійного шару і контактної пластини використано пресований порошок Fe. Проміжні шари із суміші Fe і PbTe призначені для компенсації різниці коефіцієнтів лінійного розширення між TEM і контактною пластинною із пресованого заліза.

Перший шар, що прилягає до термоелектричного матеріалу містить 20 % Fe і 80 % PbTe, другий, – 50 % Fe і 50 % PbTe. Використанням такої структури шару з суміші Fe і PbTe досягається плавний термічний перехід від термоелектричного матеріалу, який має великий коефіцієнт лінійного розширення, до заліза, що має менший коефіцієнт лінійного розширення.

Таким чином, *n*-вітка складається з двох контактних залізних пластин, двох перехідних шарів з суміші Fe і PbTe і термоелектричного матеріалу. Загальна висота вітки складає 7.1-7.2 мм, діаметр 6 мм.

Вітка *p*-типу провідності містить 5 шарів з пресованих порошоків матеріалів TAGS, SnTe, Fe. У цій вітці за компенсуючий і антидифузійний шар використано SnTe, за контактну пластину – залізо.

Отримані методом пресування зразки матеріалу на основі *n*-PbTe мали нестабільні термоелектричні властивості і суттєві внутрішні напруги. З метою покращення структури зразки PbTe додатково піддавались відпалу при температурі 500 °C в пірексових ампулах в інертній атмосфері аргону.

В подальшому спресовані циліндричні зразки PbTe і TAGS закріплювались в оснастці (рис. 3), що встановлювалась в шліфувальний верстат. Шліфування зразків проводили до розміру 7.0 мм для досягнення плоско-паралельності торців заготовок.

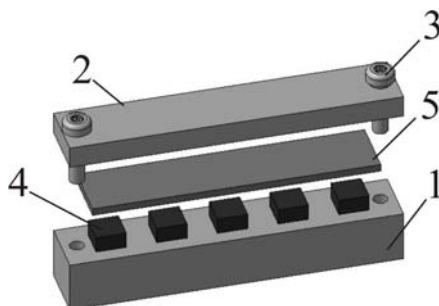


Рис. 3. Оснастка для шліфування термоелементів:  
1 – касета; 2 – прижимна пластина;  
3 – регулятор висоти; 4 – вітки термоелемента;  
5 – еластична прокладка.

Після цього шліфовані зразки вилучали з касети, промивали та встановлювали на верстат струнної різки [9], де зразки PbTe і TAGS розрізали на гілки розміром 4 × 4 × 7 мм.

Процес електрохімічного нанесення проміжних шарів на PbTe і TAGS включав підготовку поверхні зразків та безпосередньо нанесення гальванічного покриття на ці поверхні. Попередньо

знежирені розчином поверхнево-активної речовини вітки *p*-і *n*- типів встановлювали в спеціальну оснастку, схему якої наведено на рис. 4.

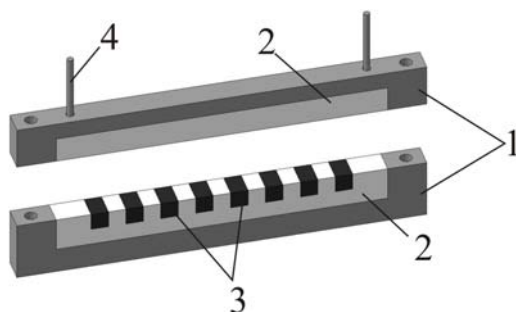


Рис. 4. Оснастка для металізації віток термоелементів: 1 – основа; 2 – силіконова вставка; 3 – вітки термоелемента; 4 – електричний контакт.

Оснастку із зразками пресованого ТЕМ поміщали в електролітичну ванну для нанесення мідного покриття. При цьому вітки термоелементів додатково покривали шаром нікелю, оскільки безпосередньо нанести мідь на поверхню контактного шару заліза неможливо внаслідок виділення механічно нестійкого шару контактної міді з розчину електроліту.

### Результати вимірювань

Експериментальні температурні залежності термоелектричних параметрів матеріалів на основі *n-PbTe* і *p-TAGS* (рис. 5) отримано на автоматизованому обладнанні Алтек-10001, розробленому в Інституті термоелектрики [10].

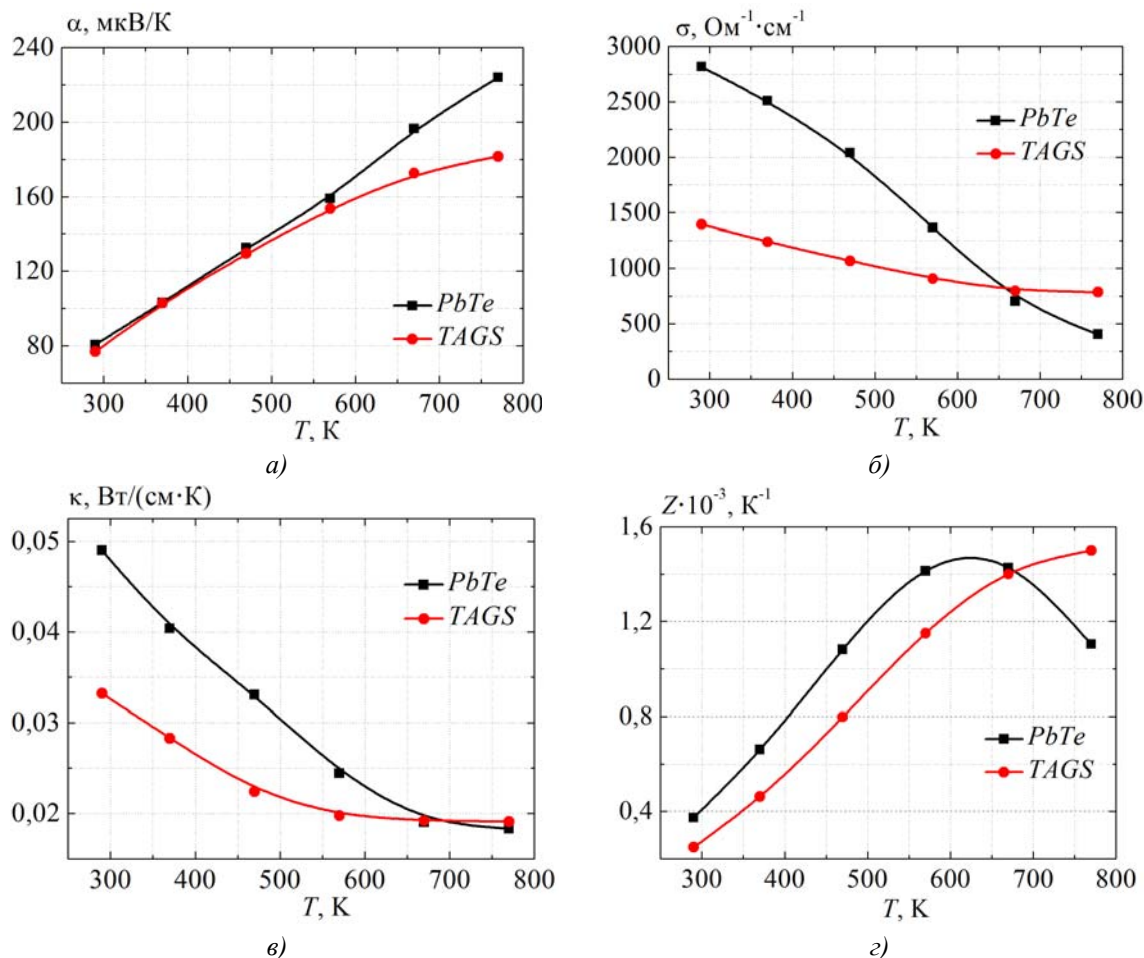


Рис. 5. Температурні залежності термоелектричних матеріалів на основі *n-PbTe* і *p-TAGS*: а) коефіцієнт термоЕРС; б) електропровідність; в) теплопровідність; г) добротність.

З рис. 5 видно, що максимальне значення коефіцієнту термоЕРС  $\alpha$  для *n-PbTe* у робочому діапазоні температур 500 – 770 °К становить 225 мкВ/К, електропровідність  $\sigma$  складає 1360 – 1450 Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>, теплопровідність  $\kappa$  дорівнює 0.02 – 0.024 Вт/(см·К). Максимальна величина добротності  $Z$  оптимізованого матеріалу *n-PbTe* становить  $1.45 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ , що перевищує добротність відомих матеріалів в 1.1 – 1.2 рази [4, 11].

За робочої температури гарячої сторони на рівні 770°К для *p-TAGS* максимальна величина  $\alpha$  становить 180 мкВ/К;  $\sigma = 800 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ; теплопровідність  $\kappa = 0.017 \text{ Вт/см} \cdot \text{К}$ . Величина термоелектричної добротності досягає значення  $1.5 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ , що достатньо для практичного застосування такого матеріалу.  $Z$  матеріалу додатково можна підвищити до рівня  $(1.7 \div 1.8) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  шляхом збільшення відношення  $Sb/Ag$ , чи зменшенням  $(GeTe)/(AgSbTe_2)$ , проте при цьому зменшується механічна міцність віток, що пресуються.

## Висновки

1. Розроблено технологічну схему одержання віток термоелементів з матеріалів на основі *n-PbTe* і *p-TAGS*, що включає в себе синтез термоелектричного матеріалу, подрібнення і сепарацію синтезованого ТЕМ, сумісне вакуумне гаряче пресування порошків ТЕМ, антидифузійних і комутаційних шарів з послідовним нанесенням на вітки гальванічного покриття.
2. Показано, що максимальна величина термоелектричної добротності віток термоелементів, отриманих методом гарячого пресування, у робочому діапазоні температур 500-770 °К становить  $1.45 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  для матеріалів з *n-PbTe* і, відповідно,  $1.5 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  для матеріалів на основі *p-TAGS* при робочій температурі гарячої сторони на рівні 770 °К.
3. Експериментально підтверджено раціональність використання методів порошкової металургії для створення високотемпературного каскаду з термоелементів на основі *n-PbTe* і *p-TAGS* матеріалів термоелектричного генераторного двокаскадного модуля, оптимізованого на рівень гарячих температур 500 °С.

## Література

1. Анатичук Л.И. Термоэлектричество, том IV. Функционально-градиентные термоэлектрические материалы. - / Анатичук Л.И., Вихор Л.Н. Институт термоэлектричества, Черновцы, 2012, 180 с.
2. Вихор Л.М. Оптимізація матеріалів та оцінка характеристик генераторних модулів для рекуператорів тепла. / Вихор Л.М., Михайловський В.Я., Мочернюк Р.М. Фізика і хімія твердого тіла, 2014, Т. 15, № 1, С. 206-213.
3. Михайловський В.Я. Термоелектричні каскадні модулі із матеріалів на основі *Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-PbTe-TAGS*. / Михайловський В.Я., Білінський-Слотило В.Р. // Термоелектрика, 2012, №4, С. 67-74.
4. Охотин А.С., Ефремов А.А., Охотин В.С., Пушкарьский А.С. Термоэлектрические генераторы; под ред. А.Р. Регеля. - М.: Атомиздат, 1971, 288 с.
5. Анатичук Л.И. Проективання й технологія генераторних модулів із секційних термоелементів на основі *Bi-Te*. / Анатичук Л.И., Вихор Л.М., Лудчак І.Ю., Термена І.С. // Термоелектрика, 2010, №1, С. 58-69.
6. Малыгин Е.А. Исследования термоэлектрических батарей, скоммутированных на основе вакуумных конденсаторов кобальта. / Малыгин Е.А., Козорезов М.П., Черников А.М. Гелиотехника, 1973, №3, С. 27-31.

7. Гварцителі І.Г. Розробка низкоомних комутаційних переходів к теллуриду свинца електронного типу провідимости. / Гварцителі І.Г., Лалыкин С.П., Баркадзе К.Г. Отчет СФТИ. Инв. №587, 1965, 24с.
8. Лалыкин С.П. Влияние режимов металлокерамической технологии на структуру и термоэлектрические свойства электронного *PbTe*. Ч.2 Электрофизические исследования. / Лалыкин С.П., Сабо Б.П., Титаренко Ю.Д. ППРВЭЭ, 1981. вып.3 (101), С. 41-44.
9. Нимчук В. В. Высокопроизводительный станок для резания термоэлектрических материалов. / Нимчук В. В., Запаров С. Ф., Сатыго А. В. // Термоэлектричество, 2008, №1, С. 57-60.
10. Анатичук Л.І. Установка для вимірювання властивостей напівпровідникового термоелектричного матеріалу. / Анатичук Л.І., Гаврилюк М.В., Лисько В.В. // Термоелектрика, 2010, №3, С. 41-49.
11. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства: / Анатычук Л.И. Справочник.- Киев: Наук. думка, 1979 – 768с.

Надійшла до редакції 20.06.2017

**Михайловський В.Я.** доктор физ. мат. наук,

**Лысько В.В.** канд. физ. мат наук,

**Антонюк В.В., Максимук Н.В.**

Институт термоэлектричества НАН и МОН Украины,  
ул. Науки, 1, Черновцы, 58029, Украина  
*e-mail: anatyuch@gmail.com*

Институт термоэлектричества НАН и МОН Украины,  
ул. Науки, 1, Черновцы, 58029, Украина

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОЭЛЕМЕНТОВ ИЗ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ n-PbTe И p-TAGS ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ГЕНЕРАТОРНОГО КАСКАДНОГО МОДУЛЯ**

*Приведены результаты экспериментальных исследований по созданию термоэлементов на основе n-PbTe и p-TAGS материалов для высокотемпературного каскада термоэлектрического генераторного двухкаскадного модуля, оптимизированного на уровень горячих температур 500 °С. Описана методика получения и особенности технологии изготовления образцов термоэлементов, представлена их конструкция и результаты измерений температурных зависимостей параметров ветвей, полученных методом совместного горячего прессования. Библ. 11, Рис. 5.*

**Ключевые слова:** каскадные модули, термоэлемент, совместное горячее прессование, коммутация.

**V. Ya. Mykhailovsky** Doctor Phys.-math. Sciences,

V.V.Lysko, Candidate Phys.-math. Sciences

V.V.Antoniuk, M.V.Maksymuk

Institute of Thermoelectricity of the NAS and MES of Ukraine,  
1, Nauky str, Chernivtsi, 58029, Ukraine; e-mail: anatykh@gmail.com

## RESEARCH ON THERMOELEMENTS BASED ON *n*-PbTe AND *p*-TAGS MATERIALS FOR THERMOELECTRIC GENERATOR CASCADE MODULE

*The results of experimental research on creation of thermoelements based on n-PbTe and p-TAGS materials for the high-temperature stage of thermoelectric generator two-stage module optimized for the hot temperature level 500 °C are presented. The features of manufacturing technology of thermoelement samples are described, their design is presented and the results of measuring the temperature dependences of the parameters of legs obtained by the method of combined hot pressing are given. Bibl. 11, Fig. 5.*

**Key words:** cascade modules, thermoelement, combined hot pressing, interconnects.

### References

1. Anatykhuk L.I., Vikhor L.N. (2012). *Termoelektrichestvo, T.IV. Funktsionalno-gradientnyie termoelektricheskiie materialy [Thermoelectricity, Vol.IV. Functionally-graded thermoelectric materials]*. Chernivtsi: Institute of Thermoelectricity [in Russian].
2. Vikhor L.M., Mykhailovsky V.Ya., Mocherniuk R.M. (2014). Optymizatsiia materialiv ta otsinka kharakterystyk heneratornykh moduliv dlia rekuperatoriv tepla [Optimization of materials and performance evaluation of generator modules for heat recuperators]. *Fizyka i khimiiia tverdoho tila – Physics and Chemistry of the Solid State*, 15, 1, 206 – 213 [in Ukrainian].
3. Mykhailovsky V.Ya., Bilinsky-Slotylo V.R. (2012). Termoelektrychni kaskadni moduli iz materialiv na osnovi  $Bi_2Te_3$ -PbTe-TAGS [Thermoelectric staged modules of materials based on  $Bi_2Te_3$ -PbTe-TAGS]. *Termoelektryka – J.Thermoelectricity*, 4, 67 – 74 [in Ukrainian].
4. Okhotin A.S., Yefremov A.A., Okhotin V.S., Pushkarskyi A.S. (1971). *Termoelektricheskiie generatory [Thermoelectric generators]*. A.R.Regel (Ed). Moscow: Atomizdat [in Russian].
5. Anatykhuk L.I., Vikhor L.M., Ludchak I.Yu., Termena I.S. (2010). Proektuvannia i tekhnologiia heneratornykh moduliv iz sektsiinykh termoelementiv na osnovi *Bi-Te* [Design and technology of generator modules of segmented thermoelements based on *Bi-Te*]. *Termoelektryka – J.Thermoelectricity*, 1, 58 – 69 [in Ukrainian].
6. Malygin E.A., Kozorezov M.P., Chernikov A.M. (1973). Issledovaniia termoelektricheskikh batarei, skommutirovannykh na osnove vakuumnykh kondensatov kobalta [Research on thermopiles connected on the basis of vacuum cobalt condensates]. *Geliotekhnika – Applied Solar Energy*, 3, 27 – 31 [in Russian].
7. Gvartsiteli I.G., Lalykin S.P., Barkadze K.G. (1965). Razrabotka nizkoomnykh kommytatsionnykh perekhodov k telluridu svintsia elektronogo tipa provodimosti [Development



- of low-resistance interconnects to n-type lead telluride]. *Otchet SFTI – Report of SIPT*, Inv. № 587 [in Russian].
8. Lalykin S.P., Sabo B.P., Titarenko Yu.D. (1981). Vliianiie rezhimov metallokeramicheskoi tehnologii na strukturu i termoelektricheskiye svoystva elektronnoho PbTe. Ch.2. Eletrofizicheskiye issledovaniia [Influence of cermet technology modes on the structure and thermoelectric properties of electronic PbTe. Part 2. Electrophysical studies]., 3 (101), 41 – 44 [in Russian].
  9. Nimchuk V.V., Zaparov S.F., Satygo A.V. (2008). Vysokoproizvoditelnyi stanok dlia rezaniia termoelektricheskikh materialov [High-performance machine for cutting thermoelectric materials]. *Termoelektrichestvo – J.Thermoelectricity*, 1, 57 – 60 [in Russian].
  10. Anatyshuk L.I., Havryliuk M.V., Lysko V.V. (2010). Ustanovka dlia vymiriuvannia vlastyvostei napivprovodnykovoho termoelektrychnoho materailu [Installation for measuring the properties of semiconductor thermoelectric material]. *Termoelektryka – J.Thermoelectricity*, 3, 41 – 49 [in Ukrainian].
  11. Anatyshuk L.I. (1979). *Termoelementy i termoelektricheskiye ustroystva. Spravochnik [Thermoelements and thermoelectric devices. Handbook]*. Kyiv: Naukova dumka [in Russian].

Submitted 20.06.2017