

УДК 621.362.2

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

**Лисько В.В.** канд. физ. мат наук,

**Антонюк В.В., Максимук М.В.**

<sup>1</sup>Институт термоэлектричества НАН и МОН Украины, ул. Науки, 1,  
Черновцы, 58029, Украина, e-mail: anatykh@gmail.com;

---

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

---

*Приведены результаты экспериментальных исследований по созданию термоэлементов на основе  $n\text{-PbTe}$  и  $p\text{-TAGS}$  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.

### Вступ

Главным фактором, ограничивающим широкое практическое применение термоэлектрических генераторов (ТЭГ), является низкая эффективность преобразования тепловой энергии в электрическую, обусловленная использованием в конструкции ТЭГ однокаскадных модулей с низким значением безразмерной добротности термоэлектрических материалов,  $ZT = 1.0 - 1.6$  [1]. Один из методов повышения КПД термоэлектрического преобразования состоит в расширении диапазона рабочих температур модуля путем каскадирования конструкции [2]. Для создания генераторных модулей, оптимизированных на уровень рабочих температур 30-500 °С рационально использовать двухкаскадную схему с термоэлементами на основе *Bi-Te-Se-Sb* *n*- и *p*- типов проводимости в низкотемпературном каскаде и, соответственно, термоэлементами на основе *PbTe* *n*-типа проводимости и *GeTe-AgSbTe* (*TAGS*) *p*-типа проводимости в высокотемпературном каскаде [3].

Технология создания низкотемпературного каскада двухкаскадного модуля аналогична технологиям изготовления однокаскадного модуля из теллурида висмута, которые к настоящему времени вполне отработаны, и потому не нуждаются в особом внимании. В этом случае ветви термоэлементов обыкновенно получают из монокристаллического образца, выращенного методом Чохральского, методом Бриджмена и различными вариациями методов зонной плавки [4]. Коммутация ветвей термоэлементов по холодной стороне с

коммутационными пластинами осуществляется пайкой, по горячей – коммутирующим слоем гальванически нанесенного никеля [5].

В отличие от термоэлементов низкотемпературного каскада применение приведенных технологических операций для создания ветвей высокотемпературного каскада из материалов на основе *n-PbTe* и *p-GeTe-AgSbTe* является малоэффективным. Как показывают экспериментальные исследования хрупкие монокристаллы теллурида свинца при термомеханической нагрузке, как правило, разрушаются и становятся практически непригодными для создания веток термоэлементов. При температуре выше 600 °С *n-PbTe* интенсивно сублимируется и под действием силы прижима пластически деформируется. Поэтому коммутация пайкой, которая осуществляется на предварительно сформированных ветвях, состоит из многих операций и стадий, требует тщательного подбора флюсов, припоев, а также полного удаления флюса после пайки [4]. Кроме того при высокотемпературной пайке коммутации имеет место резкое термическое воздействие на термоэлектрический материал (ТЭМ), поскольку припой обладает высокими термическими и электрическими сопротивлениями. В этих условиях имеет место диффузия примесей из припоя в полупроводник, которая существенно снижает рабочую температуру термоэлемента и уменьшает его эффективность [6].

В связи с этим актуальным является поиск и применение принципиально новых технологических методов создания термоэлементов на основе *n-PbTe* и *p-TAGS* материалов, позволяющих обеспечить однородность структуры ветвей, их устойчивость к термическим нагрузкам и, вместе с тем, надежный контакт между ТЭМ и коммутационными пластинами с минимальными потерями КПД термоэлементов.

Анализ литературы показывает, что поставленная задача решается методами порошковой металлургии, в частности совместным вакуумным горячим прессованием порошков ТЭМ и коммутации [7]. Преимуществами такой технологии являются [8]:

- однородность и мелкозернистость структуры ТЭМ, которая придает ему прочность и термостойкость;
- увеличение фактической площади контакта между ТЭМ и контактной пластиной вследствие взаимного проникновения зерен порошка на границе раздела с коммутационной пластиной;
- повышенная прочность коммутационного перехода в сравнении с другими методами коммутации;
- более высокие значения критерия  $ZT$  в сравнении с монокристаллами за счет снижения решеточной составляющей теплопроводности, которое обусловлено рассеянием фононов на границах зерен прессованного ТЭМ.

Поэтому целью данной работы является исследование температурных зависимостей термоэлектрических параметров веток термоэлементов из материалов на основе *n-PbTe* и *p-GeTe-AgSbTe*, изготовленных методом совместного горячего прессования в вакууме, для создания высокотемпературного каскада двухкаскадного генераторного модуля.

### Технологические аспекты

Процесс синтеза материалов на основе *PbTe* и TAGS проводился при температуре 1000 – 1100 °С, на основе TAGS при 900–1000 °С в графитизированных и вакууммированных

кварцевых ампулах в колебательной печи на протяжении одного часа. В качестве донорной примеси для PbTe использовали йод в виде соединения  $CdI_2$ . Для уменьшения количества собственных акцепторных дефектов (вакансий Pb) одновременно с  $CdI_2$  в синтезированный PbTe вводили избыток свинца. Для TAGS, в котором концентрация носителей не регулируется легирующими примесями, необходимые параметры термоэлектрического материала достигались путем изменения соотношения  $Sb/Ag$ , что позволило получить сплав оптимального состава, а именно  $(AgSbTe_2)_{0.15}(GeTe)_{0.85}$ .

Порошки исходных материалов готовили путем измельчения синтезированного слитка в среде инертного газа с последующей сепарацией образцов ТЭМ – просеиванием и разделением на фракции. Для прессования образцов использовали порошки с размером зерна менее 100 мкм.

Прессование образцов ветвей с PbTe и TAGS осуществляли в режиме, оптимальном для компактирования термоэлектрического материала. Для теллурида свинца и TAGS наилучшие результаты получены горячим прессованием в вакууме при давлении 1700 кГ/см<sup>2</sup>. Время прогревания определяется сечением прессуемого образца и при диаметре прессования 6-10 мм должно составлять не менее 15 мин. Во избежание сильного роста зерен за счет вторичной рекристаллизации (перепрессовка) время прессования увеличивать нежелательно.

Для уменьшения механических нагрузок на многослойный спрессованный материал PbTe и TAGS образца и минимизации при этом появления микротрещин использованы двустороннее прессование в разборной оснастке, схема которой приведена на рис.1. Оснастка содержит матрицу 1, в которую засыпается порошок термоэлектрического материала 2. С двух сторон шихта ТЭМ прижимается пуансонами 3. Матрицу с ТЭМ и пуансонами помещают в нагреватель 4, после чего закрывают вакуумным колпаком 5 и откачивают воздух. Прессование образца осуществляется посредством воздействия механической нагрузки на порошок ТЭМ через шток (на рис. не указано) сильфона 6.

В качестве материалов для деталей пресс-формы горячего вакуумного прессования использован молибден. В контакте термоэлектрического материала с молибденом на поверхности образовывается тонкая пленка халькогенида, что препятствует дальнейшему взаимодействию и обеспечивает инертность молибдена.

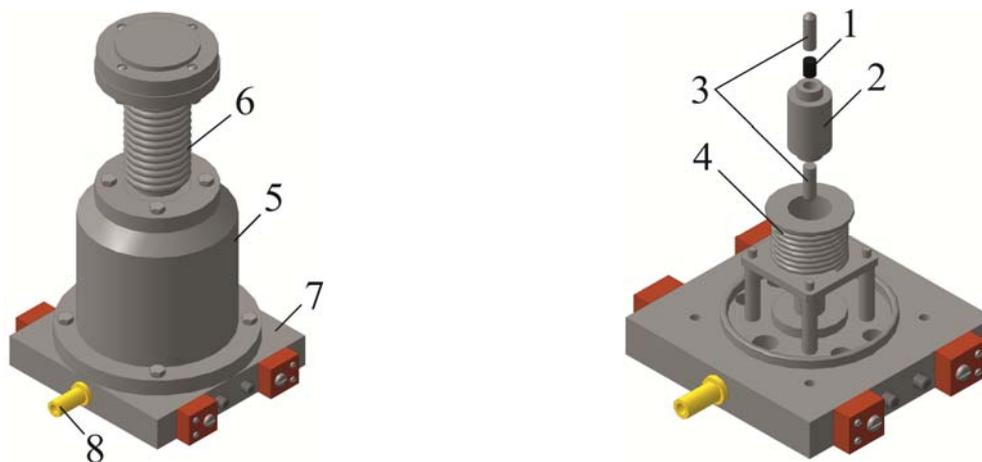


Рис. 1. Схема устройства для прессования образцов ТЭМ: 1 – матрица; 2 – порошок ТЭМ; 3 – пуансоны; 4 – нагреватель; 5 – вакуумный колпак; 6 – сильфон; 7 – основа; 8 – штуцер для откачивания воздуха.

Образовавшиеся халькогениды молибдена имеют свойства твердых смазок, снижая трение во время прессования. Такие свойства молибдена позволяют легко разбирать матрицу и удалять образец после прессования. В зависимости от геометрии пресс-форма выдерживает давление до 30÷50 Мпа при температурах, близких к температуре плавления теллурида свинца.

Структура образцов веток *n*- и *p*-типов полученных методом совместного горячего прессование представлена на рис. 2.

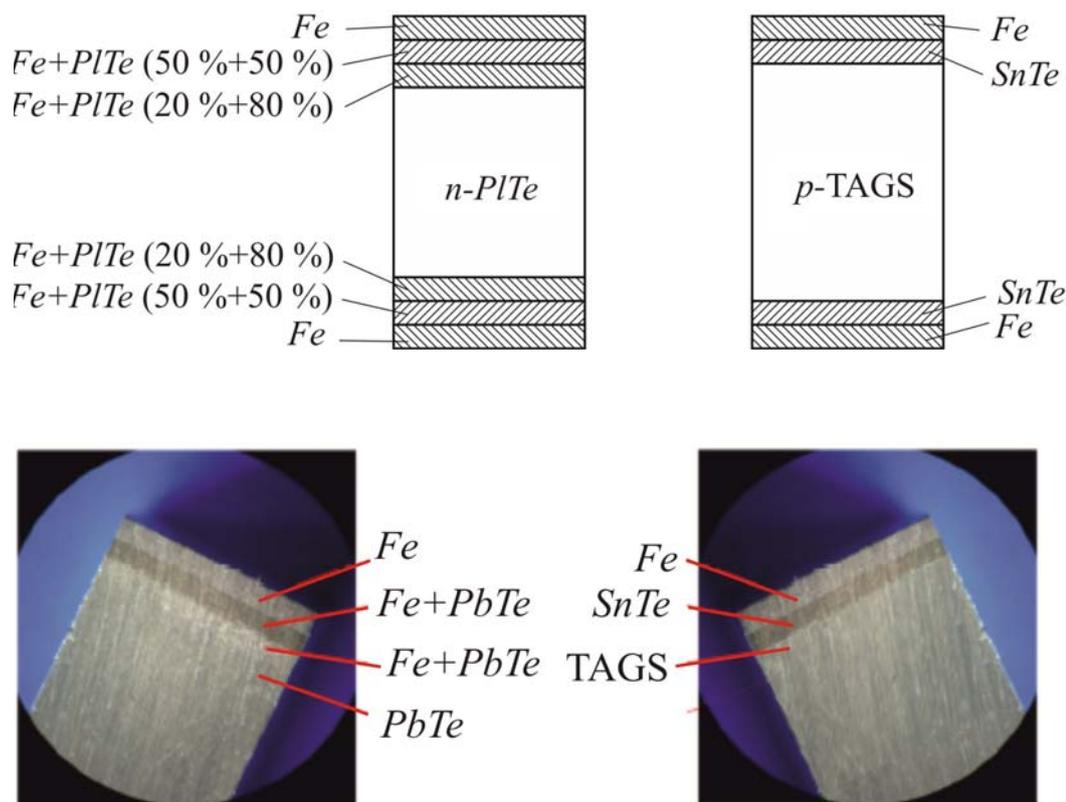


Рис. 2. Ветви термоэлементов на основе PbTe и TAGS с припрессованными переходными и коммутационными слоями

Ветвь *n*-типа проводимости с PbTe состоит из 7 слоев, содержащих следующие материалы: PbTe, смесь PbTe с порошком железа и чистое железо. В качестве антидиффузионного слоя и контактной пластины использован прессованный порошок Fe. Промежуточные слои из смеси Fe и PbTe предназначены для компенсации разности коэффициентов линейного расширения ТЭМ и контактной пластины из прессованного железа.

Первый слой, прилегающий к термоэлектрическому материалу, содержит 20% Fe и 80 % PbTe, второй, – 50 % Fe и 50 % PbTe. Использование такой структуры слоя из смеси Fe и PbTe обеспечивает плавный термический переход от термоэлектрического материала, который имеет большой коэффициент линейного расширения, к железу, которое имеет меньший коэффициент линейного расширения.

Таким образом, *n*-ветвь состоит из двух контактных железных пластин, двух переходных слоев из смеси Fe и PbTe и термоэлектрического материала. Общая высота ветви составляет 7.1-7.2 мм, диаметр 6 мм.

Ветка  $p$ -типа проводимости содержит 5 слоев из прессованных порошков материалов TAGS, SnTe, Fe. В этой ветви в качестве компенсирующего и антидиффузионного слоя использован SnTe, а в качестве контактной пластины – железо.

Полученные методом прессования образцы материала на основе  $n$ -PbTe имели нестабильные термоэлектрические свойства и существенные внутренние напряжения. С целью улучшения структуры образцы PbTe дополнительно подвергались отжигу при температуре 500 °С в пирексовых ампулах в инертной атмосфере аргона.

В дальнейшем спрессованные цилиндрические образцы PbTe и TAGS закреплялись в оснастке (рис. 3), устанавливаемой в шлифовальный станок. Шлифование образцов проводили до размера 7.0 мм для достижения плоскопараллельности торцов заготовок.

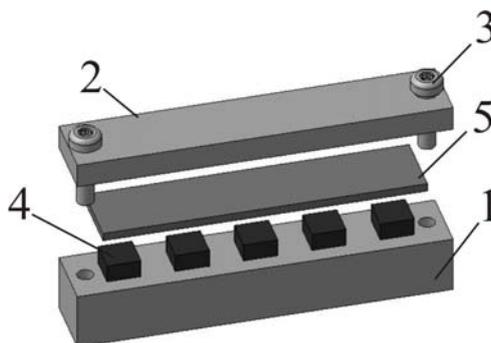


Рис. 3. Оснастка для шлифования термоэлементов: 1 – кассета; 2 – прижимная пластина; 3 – регулятор высоты; 4 – ветки термоэлемента; 5 – эластичная прокладка.

После этого шлифованные образцы изымали с кассеты, промывали и устанавливали на станок струнной резки [9], где образцы  $n$ -PbTe и TAGS разрезали на ветки размером 4×4×7 мм.

Процесс электрохимического нанесения промежуточных слоев на PbTe и TAGS включал подготовку поверхности образцов и непосредственное нанесение гальванического покрытия на эти поверхности. Предварительно обезжиренные раствором поверхностно-активного вещества ветви  $p$ -и  $n$ - типов устанавливали в специальную оснастку, схему которой приведено на рис.4.

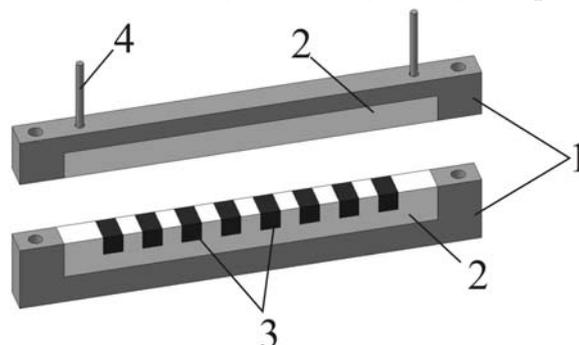


Рис. 4. Оснастка для металлизации веток термоэлементов: 1 – основа; 2 – силиконовая вставка; 3 – ветки термоэлемента; 4 – электрический контакт.

Оснастку с образцами прессованного ТЭМ помещали в электролитическую ванную для нанесения медного покрытия. При этом ветки термоэлементов дополнительно покрывали пластом никеля, поскольку непосредственно нанести медь на поверхность контактного пласта железа невозможно вследствие выделения механически неустойчивого пласта контактной меди из раствора электролита.

## Результаты измерений

Экспериментальные температурные зависимости термоэлектрических параметров материалов на основе *n*-PbTe и *p*-TAGS (рис. 5) получены на автоматизированном оборудовании Алтек-10001, разработанном в Институте термоэлектричества [10].

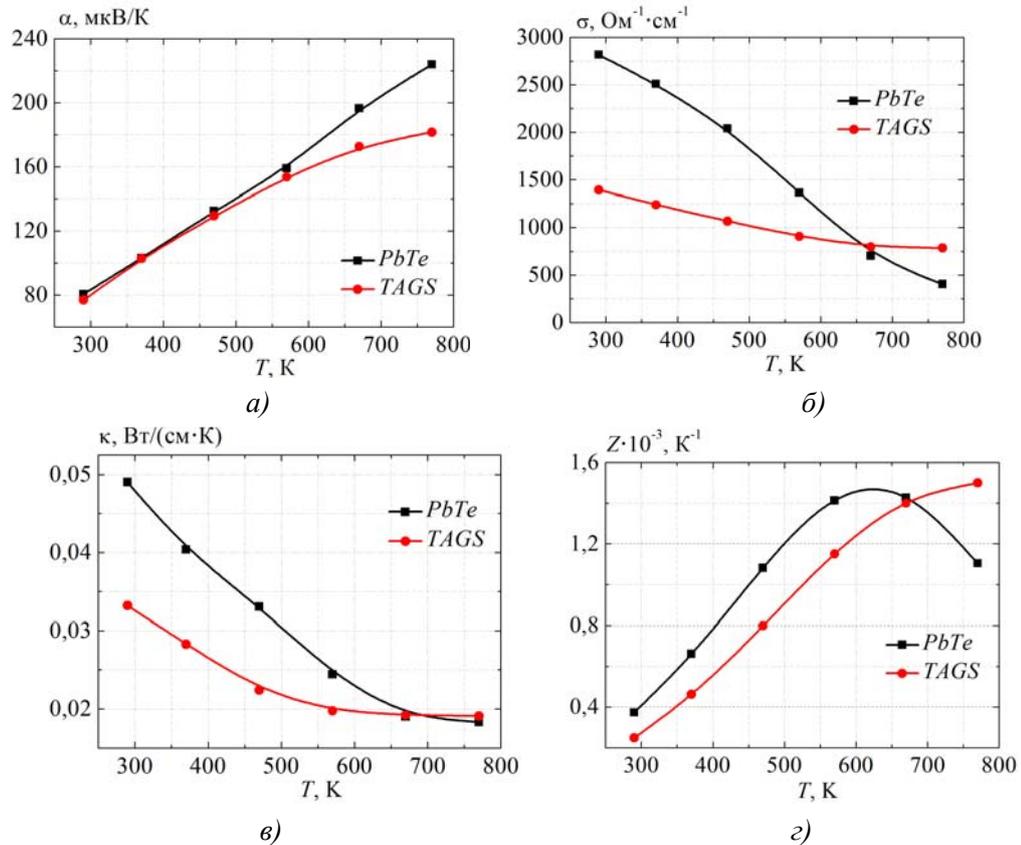


Рис.5. Температурные зависимости характеристик термоэлектрических материалов на основе *n*-PbTe и *p*-TAGS: а) коэффициента термоЭДС; б) электропроводности; в) теплопроводности; з) добротности.

Из рис.5 видно, что максимальное значение коэффициента термоЭДС  $\alpha$  для *n*-PbTe в рабочем диапазоне температур 500-770 °K составляет 225 мкВ/К, электропроводность  $\sigma$  составляет 1360-450  $\text{Ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ , теплопроводность  $\kappa$  – 0.02-0.024 Вт/см·К. Максимальная величина добротности  $Z$  оптимизированного материала *n*-PbTe составляет  $1.45 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ , что превышает добротность известных материалов в 1.2-1.1 раза [4, 11].

При рабочей температуре горячей стороны на уровне 770 К для *p*-TAGS максимальная величина  $\alpha$  составляет 180 мкВ/К;  $\sigma = 800 \text{ Ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ; теплопроводность 0.017 Вт/см·К. Величина термоэлектрической добротности достигает значения  $1.5 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ , чего достаточно для практического применения такого материала.  $Z$  материала дополнительно можно повысить до уровня  $(1.7-1.8) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ , путем увеличения отношения  $\text{Sb}/\text{Ag}$ , или уменьшением  $(\text{GeTe})/(\text{AgSbTe}_2)$ , однако при этом уменьшается механическая прочность прессуемых ветвей.

## Выводы

1. Разработана технологическая схема получения веток термоэлементов из материалов на основе *n*-PbTe и *p*-TAGS, включающая в себя синтез термоэлектрического материала, измельчение и сепарацию синтезированного ТЭМ, совместное вакуумное горячее

прессование порошков ТЭМ, антидиффузионных и коммутационных слоев с последующим нанесением на ветки гальванического покрытия.

- Показано, что максимальная величина термоэлектрической добротности веток термоэлементов, полученных методом горячего прессования, в рабочем диапазоне температур 500-770 °К составляет  $1,45 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ , для материалов из *n-PbTe* и, соответственно,  $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ , для материалов на основе *p-TAGS* при рабочей температуре горячей стороны на уровне 770 °К.
- Экспериментально подтверждена эффективность использования методов порошковой металлургии для создания высокотемпературного каскада из термоэлементов на основе *n-PbTe* и *p-TAGS* материалов термоэлектрического генераторного двухкаскадного модуля, оптимизированного на уровень горячих температур 500 °С.

## Литература

- Анатычук Л.И. Термоэлектричество, том IV. Функционально-градиентные термоэлектрические материалы.- / Анатычук Л.И., Вихор Л.Н. Институт термоэлектричества, Черновцы, 2012, 180 с.
- Вихор Л.М. Оптимизация материалов и оценка характеристик генераторных модулей для рекуператоров тепла. / Вихор Л.М., Михайловский В.Я., Мочернюк Р.М. Физика и химия твердого тела, 2014, Т. 15, № 1, С. 206-213.
- Михайловський В.Я. Термоэлектрические каскадные модули из материалов на основе *Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-PbTe-TAGS*. / Михайловський В.Я., Билиньский-Слотило В.Р. // Термоэлектричество, 2012, №4, С. 67-74.
- Охотин А.С., Ефремов А.А., Охотин В.С., Пушкарьский А.С. Термоэлектрические генераторы; под ред. А.Р. Регеля. - М.: Атомиздат, 1971, 288 с.
- Анатычук Л.И. Проектирование и технология генераторных модулей из секционных термоэлементов на основе *Bi-Te*. / Анатычук Л.И., Вихрь Л.М., Лудчак И.Ю., Термена И.С. // Термоэлектричество, 2010, №1, С. 58-69.
- 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.
- Гварцителли И.Г. Разработка низкоомных коммутационных переходов к теллуриду свинца электронного типа проводимости. / Гварцителли И.Г., Лалыкин С.П., Баркадзе К.Г. Отчет СФТИ. Инв. №587, 1965, 24с.
- 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.
- Нимчук В. В. Высокопроизводительный станок для резания термоэлектрических материалов. / Нимчук В. В., Запаров С. Ф., Сатыго А. В. // Термоэлектричество, 2008, №1, С. 57-60.
- Анатычук Л.И. Установка для измерения свойств полупроводникового термоэлектрического материала. / Анатычук Л.И., Гаврилюк Н.В., Лысько В.В. // Термоэлектричество, 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

**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: [anatyach@gmail.com](mailto:anatyach@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. Anatyчук 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 khimiia 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<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-PbTe*-TAGS [Thermoelectric staged modules of materials based on *Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-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. Anatyчук 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 svintsya elektronnoho 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). Vliianie rezhimov metallokeramicheskoi techno-logii na strukturu i termoelektricheskie svoistva elektronnoho PbTe. Ch.2. Eletrofizicheskie 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 termoelektricheskie ustroistva. Spravochnik [Thermoelements and thermoelectric devices. Handbook]*. Kyiv: Naukova dumka [in Russian].

Submitted 20.06.2017