

07.2

## Обнаружение термовольтаического эффекта в гетероструктуре на основе теллурида свинца

© В.В. Каминский<sup>1</sup>, С.М. Соловьёв<sup>1</sup>, Н.М. Судаков<sup>2</sup>, М.И. Залдаганишвили<sup>2</sup><sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия<sup>2</sup> Сухумский физико-технический институт АН Абхазии, Сухум, Абхазия

E-mail: vladimir.kaminski@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 11 апреля 2019 г.

В окончательной редакции 9 октября 2019 г.

Принято к публикации 9 октября 2019 г.

Обнаружен термовольтаический эффект в гетероструктуре на основе полупроводникового материала, применяемого в термоэлектрических преобразователях в среднетемпературном диапазоне (PbTe). При постоянной температуре  $T = 390$  К величина генерируемого напряжения составила  $\sim 0.015$  В. При  $T = 732$  К она составила 0.11 В.

**Ключевые слова:** термовольтаический эффект, теллурид свинца, термоэдс, эффект Зеебека, термоэлектропреобразователь.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.01.48866.17834

Актуальность поисков новых принципов преобразования различных видов энергий, в частности преобразования тепловой энергии в электрическую, определяется общей тенденцией перехода к экологически чистой и ресурсосберегающей энергетике. В 1999 г. при исследовании электрических свойств сульфида самария (SmS) был обнаружен новый эффект, заключающийся в генерации образцом при однородном его нагреве до  $T \sim 375\text{--}405$  К электродвижущей силы, достигавшей в отдельных экспериментах величины 2.5 В в импульсе длительностью 1.3 с и 0.05 В в непрерывном режиме [1]. Впоследствии этот эффект был назван термовольтаическим, он обнаружен также на других полупроводниках: ZnO [2], Ge, Si [3] и различных полупроводниках сложного состава. В результате проведенных в 2012 г. прямых экспериментов по определению КПД преобразования тепловой энергии в электрическую на основе термовольтаического эффекта были получены величины до 28% [4]. Впоследствии были достигнуты величины КПД до 36%. Исследования показали, что природа эффекта связана с изменением валентности дефектных ионов самария, находящихся в вакансиях подрешетки серы:  $\text{Sm}^{2+} \rightarrow \text{Sm}^{3+} + e^-$ . При этом электроны с 4*f*-оболочки переходят в зону проводимости и создают большие локальные концентрации носителей заряда. Эффект генерации электродвижущей силы в SmS наблюдается до  $T \sim 470$  К. При более высоких температурах происходит истощение примесных донорных уровней с  $E_i \sim 0.04$  eV, градиент концентрации которых по объему образца вызывает наличие термовольтаического эффекта. Для практических приложений важным является переход в среднетемпературную область (700–1000 К).

В настоящей работе предпринята попытка обнаружения термовольтаического эффекта в полупроводниковом материале, применяемом для среднетемпературно-

го интервала (теллуриде свинца *n*-типа, легированном иодистым свинцом [5]), с целью его дальнейшего исследования для выявления возможности применения в термоэлектропреобразователях, работающих на основе термовольтаического эффекта.

Для проведения экспериментов был изготовлен трехслойный образец из PbTe *n*-типа диаметром 25 мм и общей толщиной 2.5 мм. Слои имели примерно одинаковую толщину  $\sim 0.8$  мм. Состав материала слоев был следующим. Первый слой — PbTe + 0.065 mol.% PbI<sub>2</sub> + 1.5 wt.% Pb; второй (средний) слой — PbTe + 0.04 mol.% PbI<sub>2</sub> + 1.5 wt.% Pb; третий слой — PbTe + 0.016 mol.% PbI<sub>2</sub> + 1.5 wt.% Pb. Коэффициенты термоэдс слоев при  $T = 300$  К составляли соответственно  $\alpha_1 = 70 \mu\text{V/K}$ ,  $\alpha_2 = 120 \mu\text{V/K}$ ,  $\alpha_3 = 150 \mu\text{V/K}$ . Постепенное изменение величины термоэдс по толщине трехслойного образца указывает на наличие градиента концентрации примесных донорных уровней, который необходим для возникновения термовольтаического эффекта. Этот градиент задается различным количеством PbI<sub>2</sub> в слоях. Образцы готовились посредством вакуумного прессования в течение 18–20 мин при температуре  $750 \pm 10^\circ\text{C}$  и давлении  $27.5 \pm 1$  МПа. Подъем температуры имел ступенчатый характер со ступенями по  $\sim 2$  мин при  $T = 450, 550, 650^\circ\text{C}$  при увеличении давления от 0 до 27 МПа.

Измерение термовольтаического эффекта проводилось на установке, схематически представленной на рис. 1. Температура нагревателя  $I$  линейно повышалась до  $T = 150^\circ\text{C}$  и удерживалась в течение заданного времени. Питание нагревателя осуществлялось блоком питания Voltcraft PPS-11815 (на рисунке обозначен  $D1$ ). Температура нагревателя контролировалась термопарой  $T2$ , ее показания снимались мультиметром UNI-T UT804 ( $D2$ ). Затем питание нагревателя выключа-

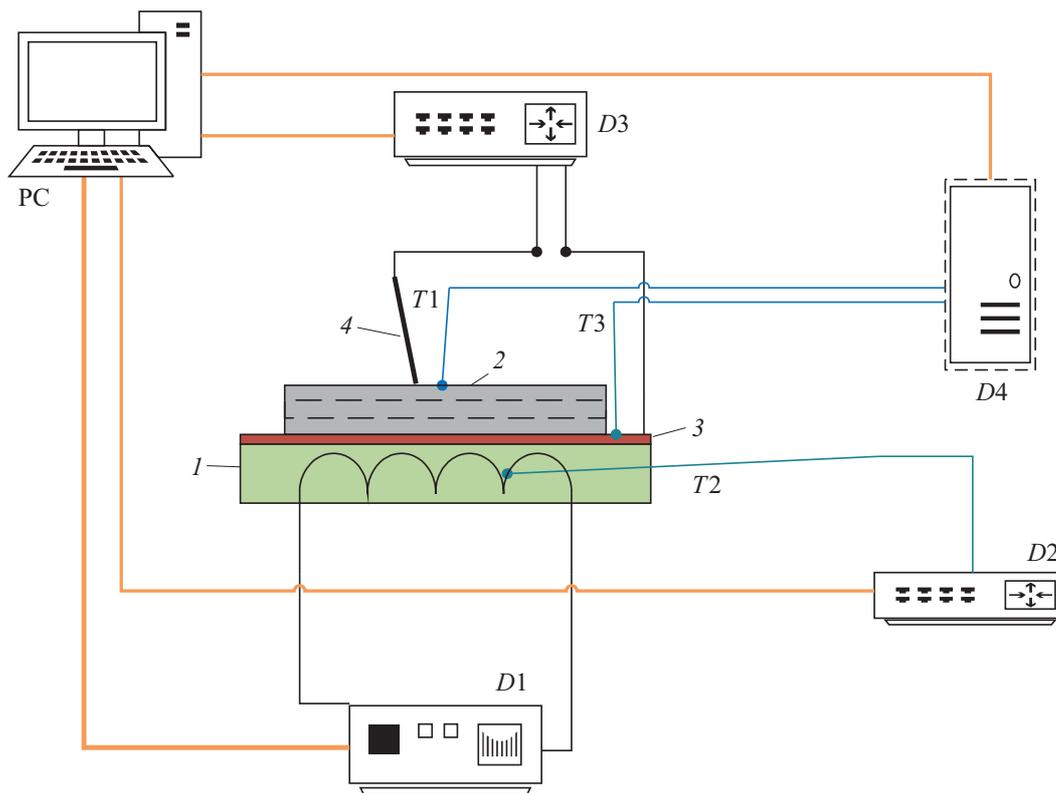


Рис. 1. Схема эксперимента. Пояснение в тексте.

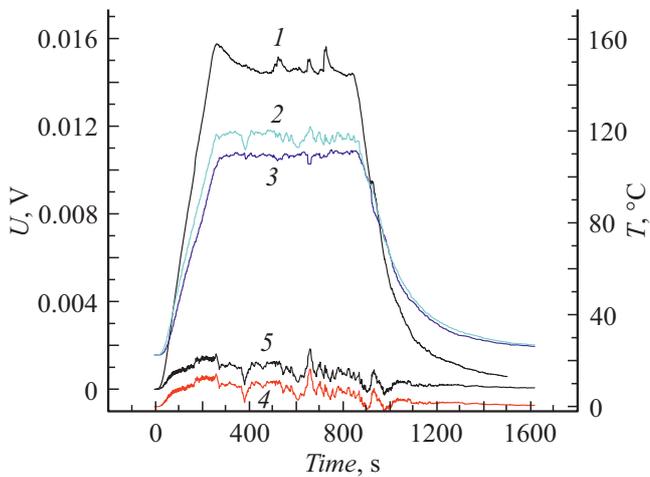


Рис. 2. Результаты эксперимента по измерению термовольтаического эффекта в гетероструктуре на основе PbTe. 1 — выходной сигнал с образца; 2 — температура поверхности образца, прилегающей к нагревателю; 3 — температура противоположной поверхности образца; 4 — временная зависимость разницы температур поверхностей образца  $\Delta T$ , на которых измеряется выходной сигнал; 5 — составляющая выходного сигнала, получающаяся за счет эффекта Зеебека в образце, равная  $U_S \approx \Delta T(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3)/3$ .

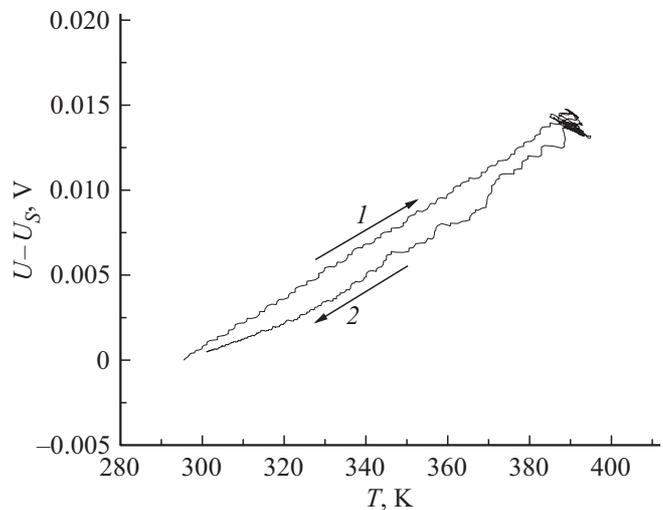


Рис. 3. Температурные зависимости генерируемого за счет термовольтаического эффекта в структуре на основе PbTe напряжения. 1 — нагревание, 2 — охлаждение.

лось и остывание происходило естественным образом. Выходной сигнал с образца 2 снимался с нижнего

(медная пластина 3) и верхнего (точечного 4) контактов с помощью мультиметра RIGOL DM3061 (D3). Температуры у контактов измерялись термопарами T1 и T3 и регистрировались цифровым термометром Voltcraft K204 (D4). Управление экспериментом и регистрация данных осуществлялись программой, созданной в среде LabVIEW, на ЭВМ (PC).

На рис. 2 представлены кривые, полученные в эксперименте по измерению термовольтаического эффекта в гетероструктуре на основе PbTe. Из этого рисунка следует, что сигнал от термовольтаического эффекта (до  $\sim 0.015$  V) существенно превосходит по величине сигнал от эффекта Зеебека (до  $\sim 0.001$  V).

На рис. 3 представлена температурная зависимость сигнала от термовольтаического эффекта, полученная из данных рис. 2: зависимость  $(U - U_S)$  от  $T$ . Наблюдается близкая к линейной зависимость сигнала от температуры. При повышении температуры до 732 K была достигнута величина генерируемого напряжения 0.11 V.

Таким образом, нами обнаружен термовольтаический эффект в типичном термоэлектрическом материале для среднетемпературного интервала. Достаточно большие величины, полученные за счет термовольтаического эффекта напряжения (0.015 V при  $T = 390$  K и 0.11 V при 732 K), дают основание продолжать исследования с целью выявления возможности применения PbTe для преобразования тепловой энергии в электрическую на основе термовольтаического эффекта в среднетемпературном интервале.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] Каминский В.В., Соловьёв С.М. // ФТТ. 2001. Т. 43. В. 3. С. 423–426.
- [2] Пронин И.А., Аверин И.А., Божинова А.С., Георгиева А.Ц., Димитров Д.Ц., Карманов А.А., Мошников В.А., Папазова К.И., Теруков Е.И., Якушова Н.Д. // Письма в ЖТФ. 2015. Т. 41. В. 19. С. 23–29.
- [3] Саидов А.С., Лейдерман А.Ю., Каршиев А.Б. // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42. В. 14. С. 21–27.
- [4] Егоров В.М., Каминский В.В., Казанин М.М., Соловьёв С.М., Голубков А.В. // Письма в ЖТФ. 2013. Т. 39. В. 14. С. 57–61.
- [5] Snapyan A.X., Grčko N.I., Kovyrzin A.V., Sudak N.M., Ingilizyan P.N. Кольцевой термоэлектрический модуль на основе теллурида свинца // XIII Межгосударственный семинар „Термоэлектрики и их применения“. СПб.: ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 2012.  
[http://www.ioffe.ru/Thermolab/seminar2012/oral/28o\\_Snapyan.pdf](http://www.ioffe.ru/Thermolab/seminar2012/oral/28o_Snapyan.pdf)