УДК 539.2:621.315.548.
PACS NUMBER (s): 61.50.AH, 64.70FM.

ISSN 1729-4428

Д.М. Фреїк[1], С.І. Мудрий[2], Ц.А. Криськов[3], І.В. Горічок[1],
О.М. Матківський[1], Т.О. Семко[1]

Синтез і властивості високоефективних термоелектричних матеріалів на основі систем Pb-Ag-Sb-Te

[1] *Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна, e-mail: fcss@pu.if.ua*
[2] *Львівський національний університет імені І. Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, Львів, 79005, Україна*
[3] *Кам'янець-Подільський державний університет, вул. І.Огієнка, 61, Кам'янець-Подільський, 32300, Україна, e-mail: fizkaf@ua.fm*

У роботі представлено результати рентгенографічних досліджень та вимірювань термоелектричних параметрів (коефіцієнта термо-ЕРС α, питомої електропровідності σ та коефіцієнту теплопровідності k) матеріалів на основі плюмбум телуриду: PbTe, PbTe:Sb, PbTe-Sb_2Te_3, $Pb_{18}Ag_1Sb_1Te_{20}$, $Pb_{18}Ag_2Te_{20}$ та PbTe-Ag_2Te. Встановлено, що найбільш високими значеннями термоелектричної добротності володіють PbTe:Sb (0,3 ат.% Sb) та системи $Pb_{18}Ag_1Sb_1Te_{20}$, $Pb_{18}Ag_2Te_{20}$, що у першому випадку зумовлено значним ростом електропровідності матеріалу, а у двох інших – як збільшенням коефіцієнту термо-ЕРС, так і значним зниженням теплопровідності у порівнянні з бездомішковим PbTe.

Ключові слова: плюмбум телурид, легування, тверді розчини, LAST, термоелектричні властивості.

Стаття поступила до редакції 15.10.2014; прийнята до друку 15.12.2014.

Вступ

В останні роки питання щодо підвищення ефективності перетворення теплової енергії в електричну набуло особливого значення у зв'язку з усвідомленням вичерпності викопних видів палива та значними викидами в атмосферу при їх спалюванні шкідливих газів, які забруднюють оточуюче середовище, пошкоджують озоновий шар Землі та викликають глобальні зміни клімату.

Ефективність термоелектричних матеріалів визначається безрозмірною величиною – добротністю (ZT):

$$ZT = \left(\frac{\alpha^2 \sigma}{k} \right) T \ , \qquad (1)$$

де α, σ, k, T –, відповідно, коефіцієнт термо-ЕРС, питома електропровідність, коефіцієнт теплопровідності і абсолютна температура. Сучасні термоелектричні генератори працюють на основі матеріалів, для яких $ZT \approx 1$. Збільшення даного параметра хоча б до значень $ZT \approx 1.5$, чого вже впродовж кількох десятиліть намагаються досягнути у провідних лабораторіях, що працюють у даному напрямку, ускладнене взаємозв'язаністю величин α, σ, k.

Серед усіх термоелектричних матеріалів слід відзначити плюмбум телурид (PbTe), оскільки основні його параметри можна ефективно змінювати шляхом легування та створення твердих розчинів [1-3]. Особливо перспективною домішкою при цьому є сурма [4-5]. Заміщуючи йони плюмбуму, стибій (Sb), який у валентній оболонці має на один електрон більше у порівнянні з атомом Pb, віддає його у зону провідності, що зумовлює ріст концентрації вільних носіїв n-типу та питомої електропровідності. У твердих розчинах PbTe-Sb_2Te_3, термоелектричні властивості можуть бути додатково покращеними за рахунок зменшення теплопровідності внаслідок ефективного розсіювання фононів на точкових дефектах кристалічної гратки [6].

В останні роки значного приросту термоелектричної ефективності матеріалів на основі плюмбум телуриду досягнуто завдяки створенню нового класу сполук $Ag_xPb_mSb_{2-x}Te_{m+2}$ (LAST) [7-10]. Атоми аргентуму та стибію у цих матеріалах займають позиції у катіонній підгратці (рис. 1) і, оскільки, перший є акцептором, а інший донором, скомпенсовують електричну дію один одного, не впливаючи суттєвим чином на електронну підсистему. Проте, створювані нанорозмірні порушення періодичності кристалічної гратки в областях збагачених Ag і Sb [7] ефективно розсіюють

фонони, що призводить до значного зменшення теплопровідності. При цьому, термоелектричні властивості різко залежить від величини m, x і умов експерименту, при якому матеріали були отримані [11].

Зважаючи на актуальність проблеми вибору ефективного легуючого компоненту та його концентрації, в даній роботі здійснено порівняльний аналіз впливу перспективних легуючих компонент на властивості термоелектричних матеріалів на основі PbTe.

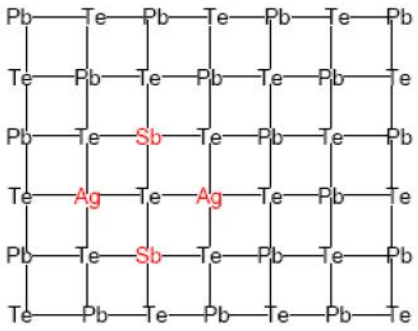

Рис. 1. Фрагмент кристалічної гратки $Pb_mAg_xSb_{2-x}Te_{m+2}$ в області локалізації атомі Ag і Sb.

I. Методика експерименту

Синтез матеріалів проводили у вакуумованих до залишкового тиску 10^{-4} Па кварцових ампулах, які поміщували у двозонні електропечі. Ампули піддавали детальній очистці, яка включає наступні етапи: промивка ампули у суміші HNO_3:H_2SO_4:H_2O; промивання дистильованою водою; промивання 30% розчином перекису водню з метою очищення залишків кислот; багатократне промивання дистильованою водою; пропарювання у парах бідистиляту; сушка в печі при T=(420-470) K

Для синтезу використано речовини з вмістом основного компоненту 99,99% (метали та халькогени), які піддавали додатковій очистці. Зважування проводили на аналітичних терезах ВЛР-200М з точністю до 0,05 мг. У процесі вакуумування ампул їх прогрівали для видалення речовин з внутрішніх стінок не змінюючи температури завантажених речовин.

Вакуумовані ампули поміщали у двозонні електропечі опору з точністю ±5мм згідно результатів їх градуювання. Піч може здійснювати коливання на кути ±30° відносно горизонтального положення з періодом 300 с, що використовувалось для примусового перемішування компонентів сполук. Електроживлення технологічних пристроїв здійснювали з використанням високоточних регуляторів температури ВРТ-3, параметри зворотних зв'язків яких були узгоджені з параметрами електропечей. Температуру контролювали термопарами «хромель-алюмель», встановленими на краях ампул, сигнали яких зменшували подільниками напруги до величин, передбачених технічними умовами експлуатації ВРТ. Числові значення температури синтезу, визначені з діаграм стану.

Для підвищення гомогенності сполук здійснювали їх примусове перемішування двічі. В режимі «Д» (дистанційне ручне управління) в печах встановлювалась температура до 800 К, за якої всі компоненти переходили у рідку фазу. Для підвищення гомогенності сполуки при цій температурі виконувалось 6 повних коливань електропечі з відхиленням її від горизонтального положення на кути ±30°. Після цього електропіч витримувалась впродовж 50 год для дифузії речовин. Потім в печі встановлювалась температура 1240 К, необхідна для формування хімічних зв'язків і знову виконувалось 6 повних коливань. Надалі електропіч переводилась в режим управління «А» (автоматичне підтримання температури), встановлювалась горизонтально і в такому стані процес синтезу тривав 70 год.

Охолодження технологічних пристроїв здійснювали у дистанційному режимі керування ВРТ зі швидкістю 5 К/год до температури (600...700) К, а надалі – з швидкістю до 10 К/год, що забезпечувало формування незначних термічних напруг у зразках. Однорідність синтезованих сполук перевіряли дослідженням термоелектричних властивостей зразків, виготовлених із різних частин.

Фазовий склад і структуру синтезованих злитків та зразків досліджували Х-дифракційними методами на автоматичному дифрактометрі STOE STADI P (виробник фірма „STOE & Cie GmbH", Німеччина). Обробку експериментальних дифракційних масивів проводили за допомогою пакету програм STOE WinXPOW (версія 3.03) та PowderCell (версія 2.4). Уточнення кристалічної структури фаз для вибіркових зразків в ізотропному наближенні для параметрів зміщення атомів проведено методом Рітвельда за допомогою програми FullProf.2k (версія 5.30). Кількісний фазовий аналіз проведено під час уточнення методом Рітвельда, використовуючи методику Хілла та Говарда.

Величину термо-ЕРС α, питому електропровідність σ та коефіцієнт теплопровідності k визначали за описаними у роботах [4,12] методами.

II. Результати експерименту та їх аналіз

Зведені результати Х-променевого фазового та структурного аналізів представлено у таблиці 1. Зразки бездомішкового та легованого сурмою в кількості 0.3 ат.% Sb плюмбум телуриду є однофазними з параметром елементарної комірки 6,450 Å та 6.4550 Å, відповідно.

Дослідження PbTe з вмістом 1 мол.% Sb_2Te_3 не проводили, проте зразки з вмістом домішки 3 мол.% Sb_2Te_3 характеризуються параметром a близьким до нелегованого матеріалу (6.4532 Å) та наявністю додаткової фази Sb_2Te_3 в кількості 3 мас.%, яка залишалась навіть після відпалу. Можна припустити, що параметр елементарної комірки PbTe з вмістом 1 мол.% Sb_2Te_3 буде теж близьким до значення величини a нелегованого матеріалу, тоді як наявність додаткової фази може бути поставлена під сумнів.

Таблиця 1

Результати Х-дифракційного аналізу синтезованих матеріалів та пресованих і відпалених зразків

№ зр.	Опис зразка	Основна фаза	Вміст (мас. %)	Параметр елементарної комірки *a*, Å	Додаткова фаза, вміст (мас. %)
12-1	PbTe	Структурний тип NaCl, просторова група *Fm*-3*m*, *Z* = 4	100	6.450	–
12-3	PbTe:Sb (0.3 ат. %)		100	6.4550	–
16-1	PbTe-Sb_2Te_3 (1 ат.%)				
16-2	PbTe-Sb_2Te_3 (3 ат.%) (pressed & annealed)			6.4532(4)	Sb_2Te_3
14-15	$Pb_{18}Ag_1Sb_1Te_{20}$	2 фази структурного типу NaCl 1 фаза (80±2 mass %) a = 6.4481(2) Å 2 фаза (20±1 mass %) a = 6.4334(3) Å			
14-15A	$Pb_{18}Ag_1Sb_1Te_{20}$ (pressed & annealed)	Структурний тип NaCl, просторова група *Fm*-3*m*, *Z* = 4	100	6.4509(3)	–
14-16	$Pb_{18}Ag_2Te_{20}$		99	6.45751(19)	~ 1 % - домішки телуридів Ag
14-16A	$Pb_{18}Ag_2Te_{20}$ (pressed & annealed)		99	6.4575(3)	~ 1 % - домішки телуридів Ag
14-17	PbTe-Ag_2Te (10 мол.%)		~97	6.4579(3)	~3% Ag_2Te

Система $Pb_{18}Ag_1Sb_1Te_{20}$ кристалізувалася у двох фазах одного структурного типу (NaCl) з параметрами елементарної комірки 6.4481(2) Å та 6.4334(3) Å. Після пресування та відпалу залишається одна фаза, але зі значно вищим параметром a (6.4509(3)), який, проте, є ближчим до відповідного значення для нелегованого матеріалу.

Матеріали $Pb_{18}Ag_2Te_{20}$ та PbTe-Ag_2Te (10 мол.%) містять додаткові фази телуридів срібла, а їх параметр елементарної комірки є значно вищим аніж у чистому PbTe. Тут необхідно зважити на точність рентгенівського фазового аналізу. Загально прийнято, що точність методу для визначення вмісту додаткової фази є ~3-5 %. Проте, для речовин із високосиметричною граткою, (кубічна, тетрагональна, гексагональна сингонії) і з малими параметрами елементарної комірки можна ідентифіковувати фази і при вмісті від 1 %.

Результати дослідження термоелектричних властивостей представлено на рис.2. Легування сурмою значно покращує електропровідність матеріалу і в деякій мірі коефіцієнт термо-ЕРС. Проте, ймовірно за рахунок росту електронної складової, теплопровідність PbTe:Sb є вищою ніж бездомішкового PbTe. Але цей недолік легованого сурмою матеріалу компенсується досить високим значенням термоелектричної потужності і, як наслідок, його безрозмірна термоелектрична добротність значно перевищує аналогічне значення для чистого плюмбум телуриду.

Утворення твердих розчинів PbTe-Sb_2Te_3 прогнозовано зменшує теплопровідність базового матеріалу, проте, одночасно зменшується і електропровідність, і коефіцієнт термо-ЕРС, що й зумовлює одні з найнижчих значень величини ZT серед досліджуваних матеріалів. Та аналізуючи динаміку кривих ZT(T) для PbTe і PbTe-Sb_2Te_3 в області температур T > 600 К можна все ж очікувати покращення термоелектричної ефективності твердого розчину у порівнянні з плюмбум телуридом.

У системах $Pb_{18}Ag_1Sb_1Te_{20}$ вдається досягнути досить високих значень коефіцієнта термо-ЕРС (до 600 мкВ/К). Значне зменшення коефіцієнту теплопровідності у порівнянні з бездомішковим PbTe, нівелює зменшення питомої електропровідності матеріалу і параметр ZT досягає високих, як і для PbTe:Sb, значень (≈ 1).

Найбільш цікавою є поведінка температурних залежностей термоелектричних параметрів у $Pb_{18}Ag_2Te_{20}$. Оскільки срібло є акцептором, то заміна у хімічній формулі $Pb_{18}Ag_1Sb_1Te_{20}$ атома стибію атомом аргентуму повинна б призводити до зменшення електропровідності, внаслідок зниження концентрації основних носіїв – електронів. Проте, експериментально спостерігається збільшення величини як σ, так і α. При одночасному зменшенні коефіцієнту теплопровідності, який є найменшим серед усіх досліджуваних матеріалів, отримано величину ZT > 2 при T = 500 К.

Подальша модифікація властивостей плюмбум телуриду шляхом додавання 10 мол.% Ag_2Te не дозволила суттєво покращити безрозмірну термоелектричну добротність в області температур (400-600) К. При досягнутих низьких значеннях коефіцієнту теплопровідності, одночасно суттєво зменшилась питома електропровідність матеріалу. Як і у випадку твердих розчинів PbTe-Sb_2Te_3, високих значень ZT можна очікувати в області більш високих температур, що зумовлено зміною характеру залежності α(T) при T > 550 К.

Для більш детального аналізу механізмів впливу хімічного складу на електрофізичні властивості матеріалів у LAST-системах, здійснено дослідження ефекту Холла при температурі 26 °С, результати якого представлено у таблиці 2. Встановлено, що у зразках PbTe-Ag_2Te (10 мол.%) рухливість носіїв

значно перевищує аналогічне значення для бездомішкових зразків PbTe, проте їх концентрація – на два порядки нижча, що й зумовлює досить низькі значення питомої електропровідності. Враховуючи, що і срібло, і надлишковий телур у PbTe є акцепторами, спостережувані закономірності виглядають логічними.

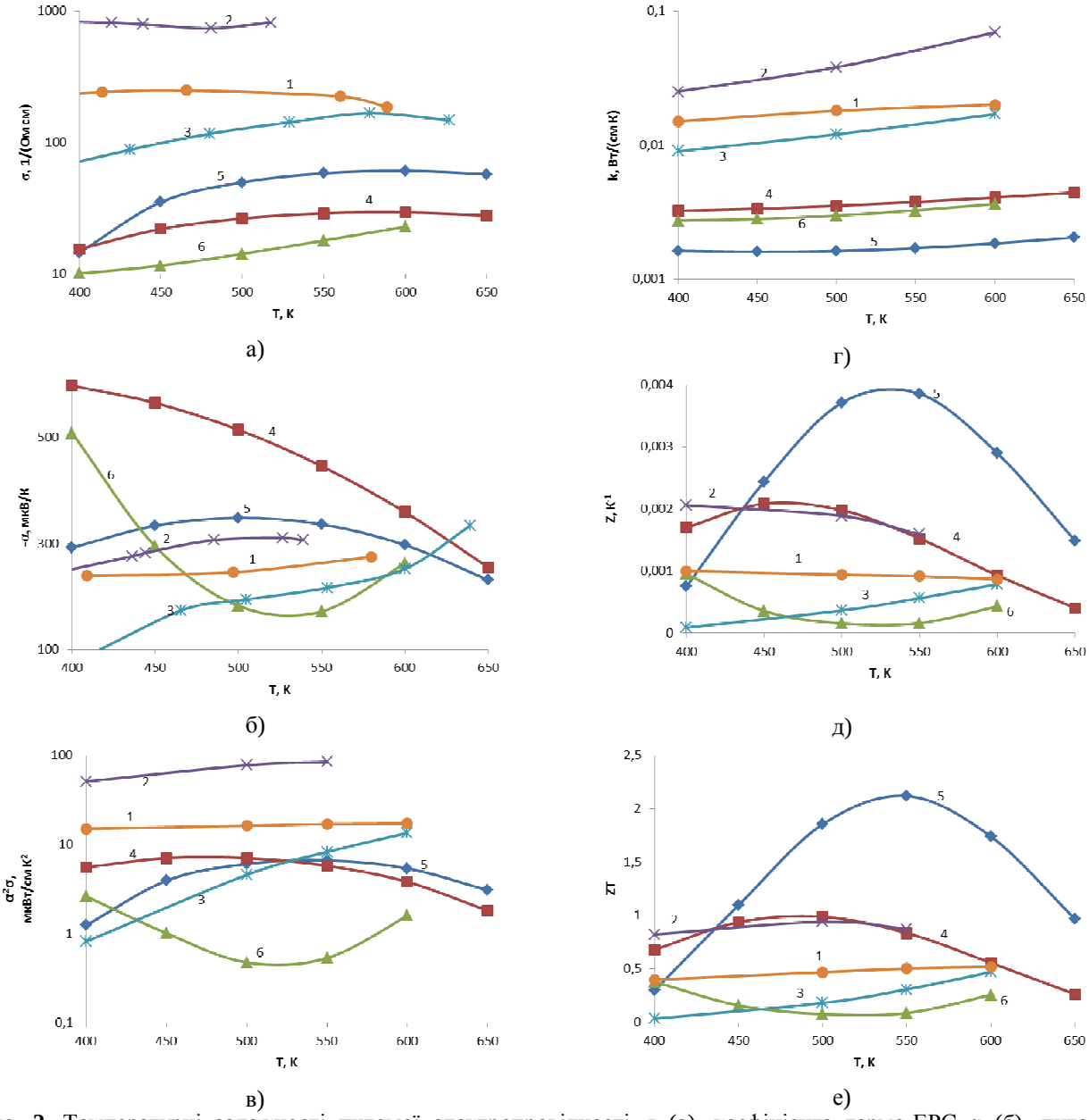

Рис. 2. Температурні залежності питомої електропровідності σ (а), коефіцієнта термо-ЕРС α (б), питомої термоелектричної потужності $\alpha^2\sigma$ (в), коефіцієнта теплопровідності k (г), термоелектричної добротності Z (д), безрозмірної термоелектричної добротності ZT (е) зразків: 1 – PbTe (●), 2 – PbTe:Sb (0.3 ат.%) (×), 3 – PbTe-Sb_2Te_3(1 мол.%) (*), 4 – $Pb_{18}Ag_1Sb_1Te_{20}$ (■), 5 – $Pb_{18}Ag_2Te_{20}$ (◊), 6 – PbTe-Ag_2Te (10 мол.%) (▲).

Таблиця 2

Результати холлівських досліджень при температурі T = 26 °C пресованих та відпалених термоелектричних зразків

Зразок	Хімічна формула	Питома електропровідність σ, $(Ом\ см)^{-1}$	Концентрація носіїв n, $см^{-3}$	Рухливість μ, $см^2/(В\ с)$
12-1	PbTe	192.18	$3.43\cdot10^{19}$	34.98
14-15A	$Pb_{18}Ag_1Sb_1Te_{20}$	6.18	$3.11\cdot10^{17}$	124.23
14-16A	$Pb_{18}Ag_2Te_{20}$	57.80	$1.46\cdot10^{19}$	22.58
14-17A	PbTe-Ag_2Te (10 мол.%)	19.43	$4.90\cdot10^{17}$	247.75

Більш складним є питання, чому зменшення концентрації носіїв не спостерігається для зразків $Pb_{18}Ag_2Te_{20}$, і чому спостерігається для зразків $Pb_{18}Ag_1Sb_1Te_{20}$. Згідно уявлень про механізми утворення сполук LAST [7], і атом стибію, і атом аргентуму повинні розміщуватись у катіонній підгратці, і при при однаковій їх кількості ($N_{Sb}/N_{Ag} = 1$) електрична дія повинна бути скомпенсована, оскільки Sb_{Pb} – донор, а Ag_{Pb} – акцептор. Тобто у зразку 14-15А концентрація носіїв повинна була б бути співмірною з концентрацією носіїв у бездомішковому PbTe, а у 14-16А – зменшитись. У випадку $Pb_{18}Ag_1Sb_1Te_{20}$ спостережувані закономірності можна пояснити, враховуючи наявність власних точкових дефектів плюмбум телуриду. Як було показано у наших попередніх роботах [3-5], n-тип бездомішкового плюмбум телуриду зумовлений вакансіями телуру, які є донорами. Ймовірно, при утворення сполуки LAST частина атомів стибію, оскільки сурма – амфотерна домішка, заповнює наявні вакансії телуру, утворюючи акцепторний дефект Sb_{Te}^{-}. При цьому частина атомів арґентуму залишиться нескомпенсованою, що додатково сприятиме зниженню концентрації електронів. Крім того, заповнюючи вакансії телуру, які ефективно розсіюють електрони, стибій сприятиме збільшенню рухливості носіїв, оскільки, як було показано у [5], дефекти заміщення значно менше розсіюють електрони ніж вакансії.

У випадку $Pb_{18}Ag_2Te_{20}$, зважаючи на незначну зміну концентрації носіїв, можна зробити висновок, що атоми арґентуму слабо проявляють акцепторні властивості. Оскільки розміщення арґентуму у аніонних вузлах є малоймовірним, то, зважаючи на збільшення параметра елементарної комірки у порівнянні з бездомішковим плюмбум телуридом, можна припустити, що утворюються електронейтральні комплекси типу Ag_2 локалізовані у міжвузлових позиціях. Такі дефекти практично не впливатимуть на електронну підсистему матеріалу, але значно зменшуватимуть його теплопровідність. Крім того, додатковими центрами розсіювання фононів можуть виступати включення додаткової фази, які ідентифікуються у кількості ~ 1 мас. %. Проте, для підтвердження зроблених припущень та об'єктивних висновків необхідно проведення додаткових досліджень матеріалу даного хімічного складу.

Висновки

1. Проведено синтез матеріалів, отримано дослідні зразки та проведено Х-променевий структурний і фазовий аналіз, вимірювання ефекту Холла та температурних залежностей термоелектричних властивостей PbTe, PbTe:Sb, PbTe-Sb_2Te_3, $Pb_{18}Ag_1Sb_1Te_{20}$, $Pb_{18}Ag_2Te_{20}$ та PbTe-Ag_2Te.

2. Встановлено, що в області температур (450-550) К PbTe:Sb (0,3 ат.%) та $Pb_{18}Ag_1Sb_1Te_{20}$ володіють значеннями безрозмірної термоелектричної добротності $ZT \approx 1$, а $Pb_{18}Ag_2Te_{20}$ – $ZT \approx 2$ в діапазоні (500-600) К. Термоелектрична ефективність інших матеріалів у досліджуваній області температур є суттєво нижчою.

3. Показано, що для PbTe:Sb високі значення термоелектричної добротності досягаються завдяки значному росту електропровідності матеріалу, внаслідок донорної дії атомів стибію, а для $Pb_{18}Ag_1Sb_1Te_{20}$ та $Pb_{18}Ag_2Te_{20}$ – зменшенню коефіцієнта теплопровідності, внаслідок створення значної кількості центрів розсіювання фононів.

Робота виконана згідно комплексного наукового проекту МОН України (державний реєстраційний номер 0115U002303).

[1] L.D. Borisova. Phys. stat. sol. (a). 53, K19 (1979).
[2] Chr. Jaworski, J. Tobola, E.M. Levin, Kl. Schmidt-Rohr, J. Heremans, Physical Review B. 80, 125208-1 (2009).
[3] D.M. Freïk, R.O. Dzumedzej, I.V. Gorichok, L.I. Nikiruj, S.I. Mudrij. FHTT. 14(2), 390 (2013).
[4] D.M. Freik, C.A. Kryskov, I.V. Horichok, T.S. Lyuba, O.S. Krynytsky, O.M. Rachkovsky. Journal of Thermoelectricity. 2, 42 (2013).
[5] D.M. Freik, S.I. Mudryi, I.V. Gorichok, R.O. Dzumedzey, O.S. Krunutcky, T.S. Lyuba. Ukr. J. Phys. 59(7), 706 (2014).
[6] P.-W. Zhu, Y. Imai, Y. Isoda, Y. Shinohara, X.-P. Jia, G.-T. Zou. Chin.Phys.Lett., 22 (8), 2103 (2005).
[7] K-F. Hsu, S. Loo, F. Guo, W. Chen, J. S. Dyck, C. Uher, T. Hogan, E. K. Polychroniadis, M. G.Kanatzidis. Science, 303(5659), 818 (2004).
[8] H. Hazama, U. Mizutani. Phys. Rev. B. 73, 115108 (2006).
[9] E. Quarez, K.F. Hsu, R. Pcionek, N. Frangis, E.K. Polychroniadis, M.G. Kanatzidis. J. Am. Chem. Soc. 127, 9177 (2005).
[10] J. Sootsman, R. Pcionek, H. Kong, C. Uher, M.G. Kanatzidis. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 886, 0886-F08-05 (2006).
[11] D. Bilc, S.D. Mahanti, E. Quarez, K.F. Hsu, R. Pcionek, M.G. Kanatzidis. Phys. Rev. Lett. 93, 146403 (2004).
[12] D.M. Freïk, R.Ja. Mihajl'onka, V.M. Klanichka. Fizika i himija tverdogo tila. 5(1), 173 (2004).

D.M. Freik[1], S.I. Mudriy[2], Ts.A. Kriskov[3], I.V. Gorichok[1],
O.M. Matkivsky[1], T.O. Semko[1]

Synthesis and Properties of Highly Efficient Thermoelectric Materials Based on Lead Telluride with Antimony and Silver Impurity

[1]*Vasyl Stefanyk Prekarpathian University, Shevchenko Str., 57, Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, e-mail: fcss@pu.if.ua*
[3]*Ivan Franko Lviv National University, 6, Kyryl & Mephodiy Str., Lviv, 79005*
[2]*Kamyanets-Podilsky State University, Ogienko Str. 61, Kamyanets-Podilsk, 32300, Ukraine, e-mail: fizkaf@ua.fm*

The paper presents the results of research of X-ray diffraction and thermoelectric parameters (thermoelectric coefficient α, electrical conductivity σ and thermal conductivity coefficient k) of materials based on Lead Telluride: PbTe, PbTe:Sb, PbTe-Sb_2Te_3, $Pb_{18}Ag_1Sb_1Te_{20}$, $Pb_{18}Ag_2Te_{20}$ and PbTe-Ag_2Te. Established that the highest values of thermoelectric figure of merit have samples of PbTe:Sb (0,3 at.%) and system $Pb_{18}Ag_1Sb_1Te_{20}$, $Pb_{18}Ag_2Te_{20}$. For PbTe:Sb is due to a significant increase of the electrical conductivity. For the other two materials is due to a increase the thermoelectric coefficient and a significant decrease of thermal conductivity compared to pure PbTe.

Keywords: Lead telluride, doping, solid solutions, LAST, thermoelectric properties.