

Галушак М.О.¹, Мудрий С.І.², Лоп'янко М.А.³, Оптасюк С.В.⁴,
Семко Т.О.³, Никируй Л.І.³, Горічок І.В.³

¹Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу,
вул. Карпатська, 15, Івано-Франківськ, 76018, Україна;

²Львівський національний університет імені І. Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, Львів, 79005, Україна;

³Прикарпатський національний університет імені В. Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна;

⁴Кам'янець-Подільський державний університет,
вул. І.Огієнка, 61, Кам'янець-Подільський, 32300, Україна

ФАЗОВИЙ СКЛАД І ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МАТЕРІАЛІВ У СИСТЕМІ *Pb-Ag-Te*

Досліджено фазовий склад і термоелектричні властивості легованого сріблом плюмбум телуриду з концентрацією домішки 0.3, 0.5, 1.0 ат.% та твердих розчинів $Pb_{18-x}Ag_xTe_{20}$ ($x = 0, 0.5, 1.0$), $Pb_{17}Ag_3Te_{20}$. Встановлено, що при легуванні у зразках присутня фаза Pb, а у твердих розчинах – Te і $Ag_{10.6}Te_7$. Усі досліджувані матеріали характеризуються високим значенням коефіцієнта термоЕРС (> 300 мкВ/К), а зразки твердих розчинів, крім того, низькою теплопровідністю (≈ 0.003 Вт/(см К)).

Ключові слова: телурид свинцю, легування, тверді розчини, термоелектричні властивості.

The phase composition and thermoelectric properties of silver doped lead telluride with impurity concentration 0.3, 0.5, 1.0 at% and of $Pb_{18-x}Ag_xTe_{20}$ ($x = 0, 0.5, 1.0$) and $Pb_{17}Ag_3Te_{20}$ solid solutions were investigated. It was established that Pb phase exists in the samples on doping, and Te and $Ag_{10.6}Te_7$ exist in solid solutions. All materials under study are characterized by high values of the Seebeck coefficient (> 300 μ V/K), and the samples of solid solutions, in addition, exhibit low thermal conductivity (≈ 0.003 W/(cm K)).

Key words: lead telluride, doping, solid solutions, thermoelectric properties.

Вступ

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) [1 – 5]. Атоми аргентуму та стибію у цих матеріалах займають позиції у катіонній підґратці і, оскільки перший є акцептором, а інший донором, скомпенсовують електричну дію один одного, не впливаючи суттєвим чином на концентрацію носіїв. Проте, створювані нанорозмірні порушення періодичності кристалічної ґратки в областях збагачених Ag і Sb ефективно розсіюють фонони, що призводить до значного зменшення теплопровідності. Незважаючи на велику кількість робіт, присвячених чотирикомпонентним системам, властивості матеріалів у системі *Pb-Ag-Te* вивчені значно менше. Проте такі дослідження можуть стати підґрунтям для подальшої модифікації термоелектричних характеристик чотирикомпонентних систем LAST.

Домішка срібла у плюмбум телуридї може проявляти як акцепторні, заміщуючи атоми плюмбуму, так і донорні, розміщуючись у міжвузлових порожнинах, властивості [6]. Цей факт ускладнює отримання матеріалу $PbTe:Ag$ із заданою провідністю, і тому, на практиці для отримання матеріалу р-типу провідності срібло використовується нечасто. Натомість, значно активніше досліджуються і застосовуються на практиці такі акцепторні домішки як натрій і талій. Проте, при використанні Na чи Tl існує ряд проблем, оскільки талій досить токсичний, а натрій надзвичайно чутливий до умов зберігання та використання. Таким чином, срібло може бути альтернативою вищезгаданим матеріалам, що використовуються для отримання $p-PbTe$.

Структурні і термодинамічні властивості системи $Pb-Te-Ag$ вивчались у роботах [7–9]. З телуром срібло утворює ряд тугоплавких сполук, що треба враховувати при синтезі. У роботі [10], на основі ab initio розрахунків, встановлено, що срібло, заміщуючи плюмбум у катіонному вузлі, значно збільшує густину станів на краю валентної зони, що сприяє росту коефіцієнта термоЕРС [11]. Електрофізичні властивості $PbTe-Ag$ досліджувались у роботах [12–14]. На основі їх аналізу можна зробити висновок, що електрична активність домішки в значній мірі визначається умовами отримання дослідного зразка. Так, при концентрації домішки 0.5 ат. % у роботі [12] досягнуто концентрації носіїв $\approx 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, а у роботі [13] - $\approx 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Таким чином, встановлення факторів, що впливають на поведінку домішки Ag, є актуальною задачею.

У даній роботі, при виборі хімічних складів легованих зразків, ставилась мета дослідити як гомогенні зразки, так і на межі та за межею області розчинності домішки. У випадку твердих розчинів вибирались склади в околі складу системи LAST-18 ($Pb_{18}Ag_1Sb_1Te_{20}$) як одного з найбільш перспективних термоелектричних матеріалів, та додатково варіювали вміст свинцю з метою контролю концентрації вакансій металу для підвищення електропровідності зразків.

Методика експерименту

Синтез матеріалів проводили у вакуумованих до залишкового тиску 10^{-4} Па кварцових ампулах. Використовували 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. Для підвищення гомогенності сполук в процесі синтезу здійснювали їх примусове перемішування. Охолодження здійснювали зі швидкістю 5 К/год до температури 600 °С, а надалі – з швидкістю до 10 °С/год.

Отримані злитки подрібнювали у агатовій ступці та, виділивши фракції розміру (0.05 – 0.5) мм, пресували під тиском 1.5 ГПа. Отримані циліндричної форми зразки з $d = (5 - 8)$ мм та $h \approx (8 - 12)$ мм піддавали відпалу на повітрі при температурі $T = 500$ К на протязі 5 год.

Фазовий склад і структуру синтезованих злитків та зразків досліджували X-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 вибіркового зразків в ізотропному наближенні для параметрів зміщення атомів проведено методом Рітвельда за допомогою програми FullProf.2k (версія 5.30).

Холлівські параметри вимірювали у постійних магнітних та електричних полях чотиризондовим методом. Струм через зразки складав $\approx 100 - 500$ мА. Магнітне поле було напрямлене перпендикулярно до повздовжньої осі циліндричного зразка при індукції 1.5 Тл.

Величину термоЕРС α , питому електропровідність σ та коефіцієнт теплопровідності k визначали за описаними у роботах [15, 16] методами.

Результати та їх обговорення

Результати X-дифракційних досліджень представлено у таблиці, та на рис. 1. Зразки нелегованого матеріалу є однофазними та характеризуються n -типом провідності. При введенні домішки проявляються сліди фази чистого свинцю (рис. 1, б). Залежність параметра елементарної комірки від кількості введеного срібла характеризується немонотонною залежністю з максимумом при концентрації 0.5 ат.% Ag. Концентрація носіїв різко зменшується при додаванні 0.3 ат.% Ag і при подальшому зростанні кількості домішки змінюється несуттєво (таблиця). Такі закономірності, ймовірно, зумовлені досягненням межі розчинності домішки.

Для твердих розчинів $Pb_{18}Ag_2Te_{20}$, $Pb_{17.5}Ag_2Te_{20}$, $Pb_{17.0}Ag_2Te_{20}$ стала гратки і концентрація носіїв практично однакові, а для зразка складу $Pb_{17}Ag_3Te_{20}$ стала гратки є більшою. Для усіх зразків твердих розчинів Pb-Ag-Te на дифрактограмах спостерігається додаткова фаза Te та $Ag_{10.6}Te_7$ (рис. 1б) [17]. Наявність другої з них зумовлена перевищенням області розчинення домішки, а першої – значним надлишком халькогену у шихті в порівнянні з стехіометричним складом.

Легування сріблом призводить до значного зменшення електропровідності (рис. 2а), але переходу в p -тип не відбувається. Коефіцієнт термоЕРС зразків з вмістом домішки 0.3 та 0.5 ат.% Ag є практично однаковим і монотонно спадає від значень 500 мкВ/К при температурі 100 °С, до значень 350 мкВ/К при температурі 350 °С. Температурна залежність коефіцієнта термоЕРС зразків з вмістом домішки 1 ат.% Ag характеризується немонотонною залежністю з максимумом 400 мкВ/К при 200 °С. Коефіцієнт теплопровідності слабо зростає зі збільшенням кількості домішки.

Таблиця

Результати X-дифракційного аналізу та вимірювання ефекту Холла (при кімнатних температурах) пресованих і відпалених зразків $PbTe:Ag$ та $Pb_{18-x}Ag_xTe_{20}$

Зразок	Хімічний склад	Фазовий склад	Параметр елементарної комірки a , Å ¹	Концентрація носіїв $n(p)$, см ⁻³
15-18 2S	$Pb_{0.5}Te_{0.5}$	$PbTe$	6.4565	$4.9 \cdot 10^{18}$
15-22 1S	$Pb_{0.5}Te_{0.5}+0.3at. \% Ag$	$PbTe$, сліди Pb	6.4561	$8.46 \cdot 10^{17}$
15-23 1S	$Pb_{0.5}Te_{0.5}+0.5at. \% Ag$	$PbTe$, сліди Pb	6.4571	$1.2 \cdot 10^{18}$
15-21 1S	$Pb_{0.5}Te_{0.5}+1.0at. \% Ag$	$PbTe$, сліди Pb	6.4552	$6.4 \cdot 10^{17}$
16-13 2S	$Pb_{18}Ag_2Te_{20}$	$PbTe$, сліди $Ag_{10.6}Te_7$	6.4571	$1.4 \cdot 10^{18}$
16-14 2S	$Pb_{17.5}Ag_2Te_{20}$	$PbTe$, сліди Te і $Ag_{10.6}Te_7$	6.4582	$1.2 \cdot 10^{18}$
16-15 1S	$Pb_{17.0}Ag_2Te_{20}$	$PbTe$, сліди Te і $Ag_{10.6}Te_7$	6.4576	$1.3 \cdot 10^{18}$
XIX	$Pb_{17}Ag_3Te_{20}$	$PbTe$, сліди Te і $Ag_{10.6}Te_7$	6.4592	$1.1 \cdot 10^{18}$

¹Примітка. Абсолютна похибка ± 0.0005

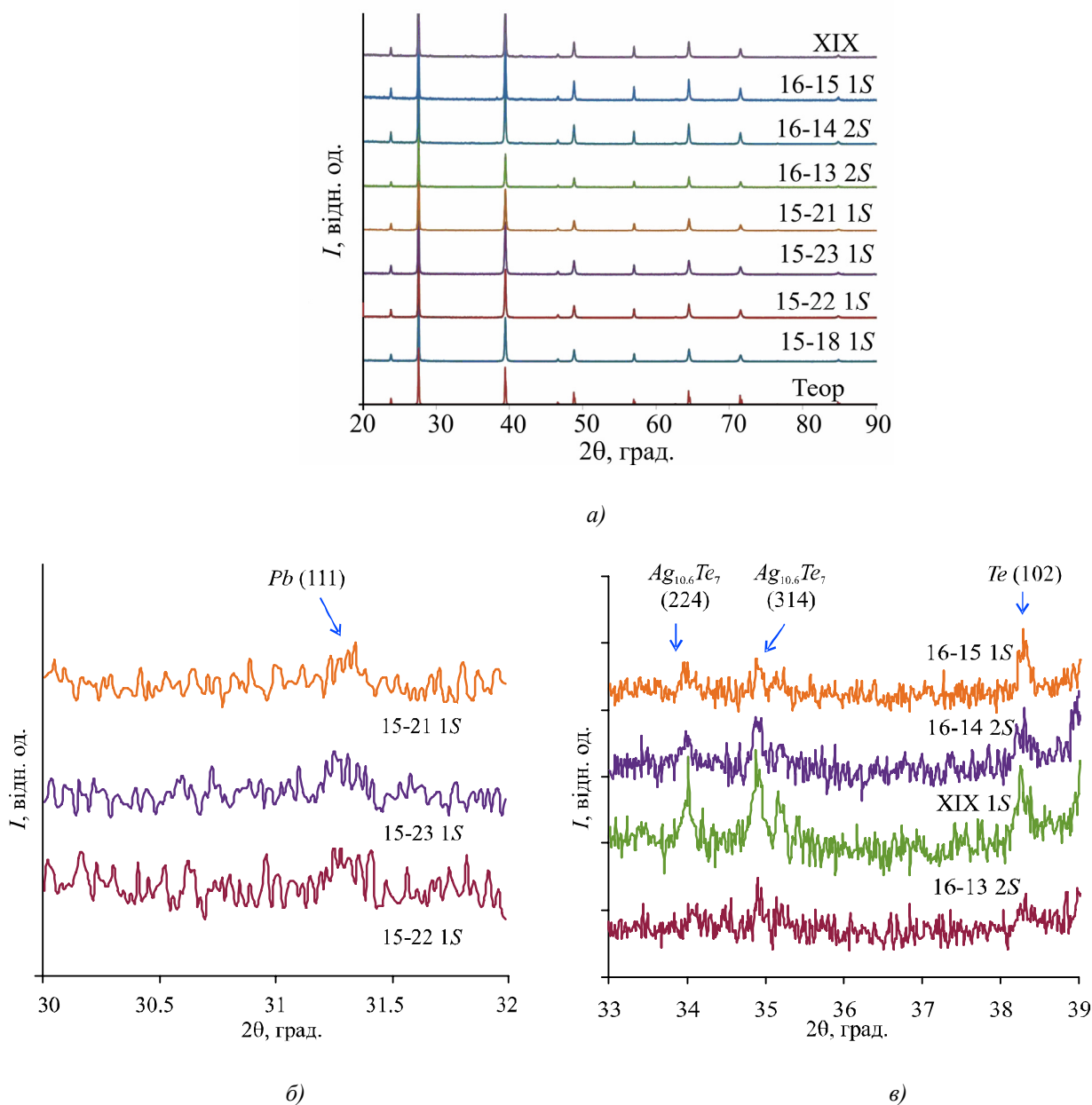


Рис. 1. Дифрактограми досліджуваних зразків Pb-Ag-Te (див. табл.1) (а) та фрагменти дифрактограм в області виявлених рефлексів фази Pb для легованого PbTe:Ag (б) та фаз Te і Ag_{10,6}Te₇ для твердих розчинів PbAgTe (в).

На відміну від легованого матеріалу для всіх досліджуваних складів $Pb_{18-x}Ag_{2(3)}Te_{20}$ ($x = 0; 0.5; 1.0$) отримано стабільний p -тип провідності. З рис. 3, а видно, що електропровідність матеріалу є вищою у порівнянні з легованим матеріалом. Спостерігається виражене зростання величини σ зі зменшенням вмісту свинцю у розчині, хоча згідно холлівських вимірювань, концентрація носіїв практично не змінюється (табл. 1). Коефіцієнт термоЕРС для всіх складів $Pb_{18-x}Ag_2Te_{20}$ є практично однаковим і становить ≈ 300 мкВ/К при 300°C . Коефіцієнт теплопровідності зменшується зі зменшенням вмісту свинцю у розчині, що можна пояснити збільшенням кількості вакансій плумбуму, на яких розсіюються фонони. Найнижчим значенням величини k характеризуються зразки складу $Pb_{17}Ag_3Te_{20}$. Важливо, що саме для зразка є найбільш інтенсивними піки додаткової фази $Ag_{10,6}Te_7$.

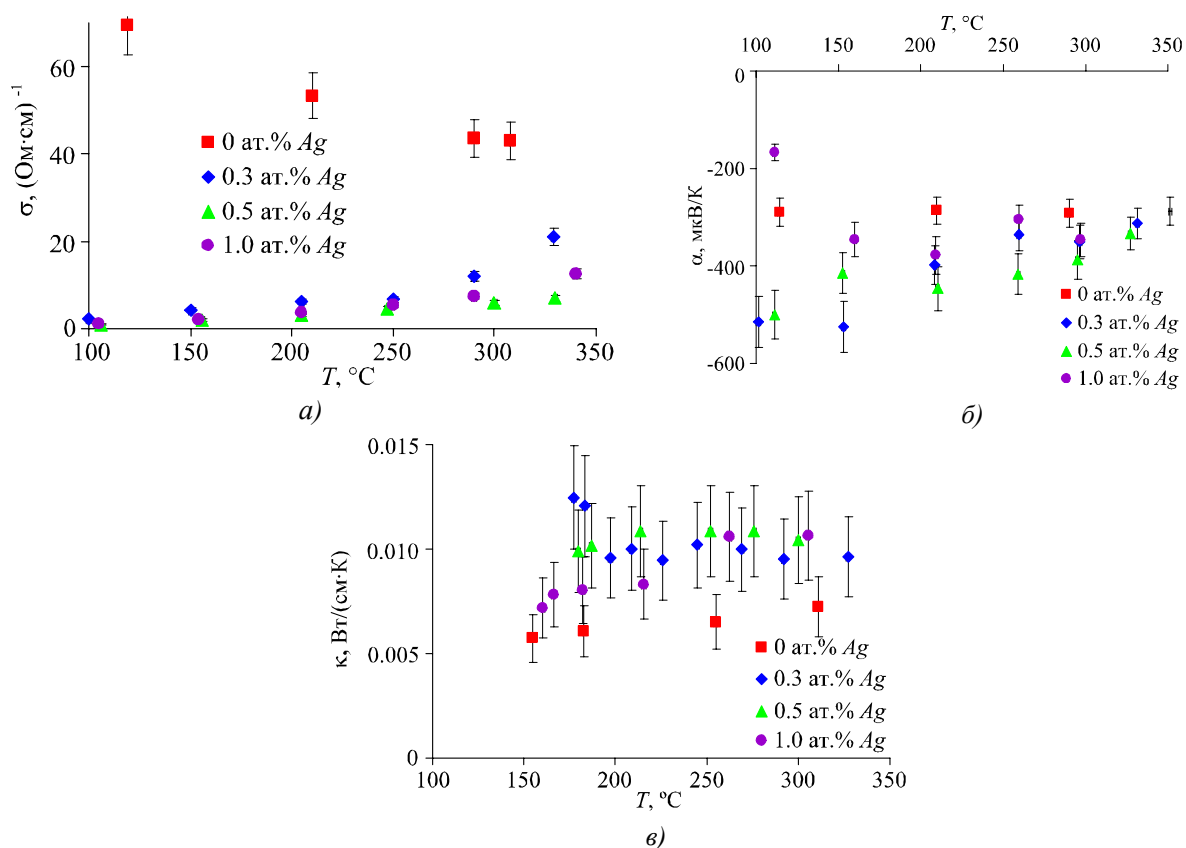


Рис. 2. Температурні залежності питомої електропровідності σ (а), коефіцієнта термоЕРС α (б) та коефіцієнта теплопровідності κ (в) зразків PbTe (■), PbTe:Ag (0.3 ат.%) (●), PbTe:Ag (0.5 ат.%) (▲), PbTe:Ag (1.0 ат.%) (◆).

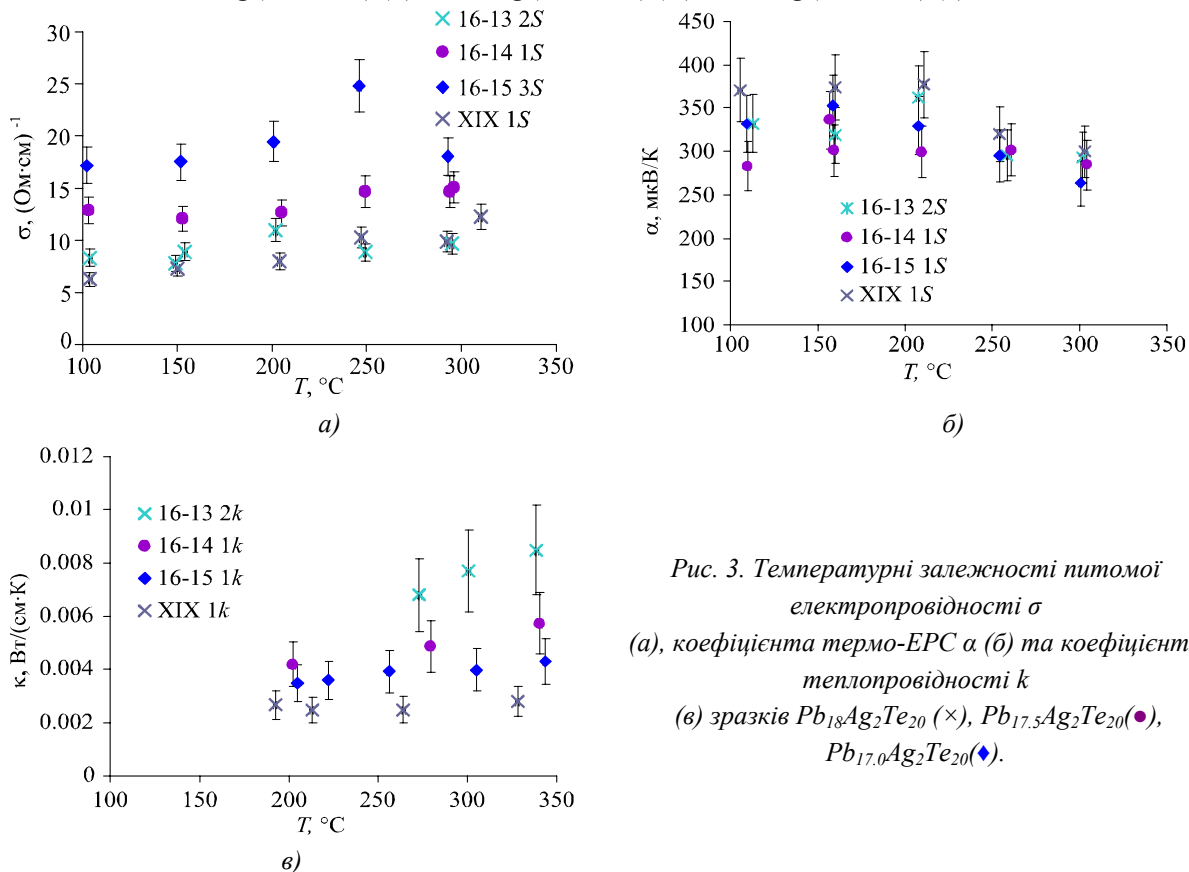


Рис. 3. Температурні залежності питомої електропровідності σ (а), коефіцієнта термо-ЕРС α (б) та коефіцієнта теплопровідності κ (в) зразків $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ (×), $\text{Pb}_{17.5}\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ (●), $\text{Pb}_{17.0}\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ (◆).

Таким чином можна констатувати слабку акцепторну дію срібла у $PbTe$, для встановлення причин якої необхідним є проведення кристалохімічного чи термодинамічного аналізу дефектної підсистеми. Проте, для легованого матеріалу $PbTe:Ag$ на основі встановленого збільшення сталої ґратки з ростом вмісту Ag та поява слідів фази чистого свинцю, можна зробити припущення про заміщення сріблом атомів п्लомбуму, шляхом їх витіснення у міжвузля з наступною преципітацією. Оскільки міжвузловий атом п्लомбуму є двократним донором, а атом аргентуму у катіонному вузлі – однократним акцептором, то це може бути поясненням слабкої акцепторної дії срібла та неможливістю переведення матеріалу у p -тип провідності. У випадку твердих розчинів електрофізичний вплив срібла є виразнішим у порівнянні з легованим матеріалом. Крім того, включення додаткових фаз суттєво знижують теплопровідність, що є важливим з практичної точки зору.

Висновки

1. Домішка срібла у п्लомбум телуриді проявляє слабку акцепторну дію, концентрація акцепторних дефектів є значно нижчою за концентрацію введених атомів Ag , а найбільш ймовірним механізмом легування є заміщення атомами аргентуму у кристалічні ґратці атомів п्लомбуму. Легований матеріал характеризується високими значеннями коефіцієнта Зеебека (≈ 500 мкВ/К при 0.3 – 0.5 ат. % Ag та), що може бути використано для створення на його сонові болометрів.
2. Тверді розчини $Pb_{18}Ag_2Te_{20}$, $Pb_{17.5}Ag_2Te_{20}$, $Pb_{17.0}Ag_2Te_{20}$ та $Pb_{17}Ag_3Te_{20}$ характеризуються наявністю включень додаткових фаз Te та $Ag_{10.6}Te_7$, які зумовлюють низькі значення теплопровідності (0.003 Вт/(см·К)) та високі у широкому діапазоні значення коефіцієнта термоЕРС (≈ 300 мкВ/К), що необхідно для практичного використання матеріалу у термоелектричних перетворювачах.

Література

1. Hsu K.-F., Loo S., Guo F., Chen W., Dyck J. S., Uher C., Hogan T., Polychroniadis E. K., Kanatzidis M. G.. Science, 303(5659), 818 (2004).
2. Hazama H., Mizutani U.. Phys. Rev. B. 73, 115108 (2006).
3. Quarez E., Hsu K.-F., Pcionek R., Frangis N., Polychroniadis E.K., Kanatzidis M.G.. J. Am. Chem. Soc. 127, 9177 (2005).
4. Sootsman J., Pcionek R., Kong H., Uher C., Kanatzidis M.G.. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 886, 0886-F08-05 (2006).
5. Bilc D., Mahanti S.D., Quarez E., Hsu K.F., Pcionek R., Kanatzidis M.G.. Phys. Rev. Lett. 93, 146403 (2004).
6. Волков Б.А. Примеси с переменной валентностью в твердых растворах на основе телурида свинца / Б.А. Волков, Л.И. Рябова, Д.Р. Хохлов // УФН. – 2002. – 178(8). – с. 875 - 906.
7. Gierlotka W., Lapsa J., Fitzner K. Journal of Phase Equilibria and Diffusion, 31(6), 509 (2010).
8. Sharov M.K., Inorganic Materials, 44 (6), 569 (2008).
9. Sharov M.K.. Russian Journal of Inorganic Chemistry, 54(1), 33 (2009).
10. Hoang K., Mahanti D., Jena P.. PhysRev B, 76, 115432 (2007).
11. Дмитриев А.В., Звягин И.П.. УФН, 180(8), 821 (2010).
12. Шаров М.К. Электрофизические свойства твердых растворов серебра в $PbTe$. / М.К. Шаров // Физика и техника полупроводников. – 2012. – 46(5). – с. 613 - 615.
13. Borisova L. D.. Phys. stat. sol. A, 53, K19 (1979).

14. Dow H. S., Oh M. W., Kim B. S., Park S. D., Min B. K., Lee H. W., Wee D. M.. Journal of Applied Physics, 108, 1137709 (2010).
15. Freik D.M., Kryskov C.A., Horichok I.V., Lyuba T.S., Krynytsky O.S., Rachkovsky O.M.. Journal of Thermoelectricity. 2, 42 (2013).
16. Фреїк Д.М., Михайльонка Р.Я., Кланічка В.М. Фізика і хімія твердого тіла, 5(1), 173 (2004).
17. Peters, J., Conrad, O., Bremer, B., Krebs, B.. Z. Anorg. Allg. Chem., 622, 1823 (1996).

Надійшла до редакції 27.06.2016