

Галушак М.О.<sup>1</sup>, Мудрый С.И.<sup>2</sup>, Лопьянко М.А.<sup>3</sup>, Оптасюк С.В.<sup>4</sup>,  
Семко Т.О.<sup>3</sup>, Никируй Л.И.<sup>3</sup>, Горичок И.В.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Ивано-Франковский национальный технический университет нефти и газа,  
ул. Карпатская, 15, Ивано-Франковск, 76018, Украина;

<sup>2</sup>Львовский национальный университет имени И. Франко,  
ул. Кирилла и Мефодия, 6, Львов, 79005, Украина;

<sup>3</sup>Прикарпатский национальный университет имени В. Стефаника,  
ул. Шевченко, 57, Ивано-Франковск, 76018, Украина;

<sup>4</sup>Каменец-Подольский государственный университет,  
ул. И. Огиенко, 61, Каменец-Подольский, 32300, Украина

## ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ *Pb-Ag-Te*

*Исследован фазовый состав и термоэлектрические свойства легированного серебром теллурида свинца с концентрацией примеси 0.3, 0.5, 1.0 ат.% и твердых растворов  $Pb_{18-x}Ag_2Te_{20}$  ( $x = 0, 0.5, 1.0$ ),  $Pb_{17}Ag_3Te_{20}$ . Установлено, что при легировании в образцах присутствует фаза Pb, а в твердых растворах – Te и  $Ag_{10.6}Te_7$ . Все исследуемые материалы характеризуются высокими значениями коэффициента термоЭДС ( $> 300$  мкВ/К), а образцы твердых растворов, кроме того, низкой теплопроводностью ( $\approx 0.003$  Вт/(см·К)).*

**Ключевые слова:** теллурид свинца, легирование, твердые растворы, термоэлектрические свойства.

*The phase composition and thermoelectric properties of silver doped lead telluride with impurity concentration 0.3, 0.5, 1.0 at. % and of  $Pb_{18-x}Ag_2Te_{20}$  ( $x = 0, 0.5, 1.0$ ) 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 ( $> 300$   $\mu$ V/K), and the samples of solid solutions, in addition, exhibit low thermal conductivity ( $\approx 0.003$  W/(cm·K)).*

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

### Введение

В последние годы значительный прирост термоэлектрической эффективности материалов на основе свинца достигнут благодаря созданию нового класса соединений  $Ag_xPb_mSb_{2-x}Te_{m+2}$  (LAST) [1 – 5]. Атомы серебра и сурьмы в этих материалах занимают позиции в катионной подрешетке и, поскольку первый является акцептором, а другой – донором, компенсируют электрическое действие друг друга, не влияя существенным образом на концентрацию носителей. Однако создаваемые наноразмерные нарушения периодичности кристаллической решетки в областях, обогащенных Ag и Sb, эффективно рассеивают фононы, что приводит к значительному уменьшению теплопроводности. Несмотря на большое количество работ, посвященных четырехкомпонентным системам, свойства материалов в системе *Pb-Ag-Te* изучены значительно меньше. Однако такие исследования могут стать основой для дальнейшей

модификации термоэлектрических характеристик четырехкомпонентных систем LAST.

Примесь серебра в теллуриде свинца может проявлять свойства как акцепторные, замещая атомы свинца, так и донорные, размещаясь в междуузельных пустотах, [6]. Этот факт усложняет получение материала  $PbTe:Ag$  с заданной проводимостью, и потому на практике для получения материала  $p$ -типа проводимости серебро используется нечасто. Вместо того, значительно активнее исследуются и применяются на практике такие акцепторные примеси, как натрий и таллий. Однако при использовании  $Na$  или  $Tl$  существует ряд проблем, поскольку таллий довольно токсичный, а натрий чрезвычайно чувствительный к условиям хранения и использования. Таким образом, серебро может быть альтернативой вышеупомянутым материалам, которые используются для получения  $p$ - $PbTe$ .

Структурные и термодинамические свойства системы  $Pb-Te-Ag$  изучались в работах [7 – 9]. С теллуrom серебро образует ряд тугоплавких соединений, которые надо учитывать при синтезе. В работе [10], на основе *ab initio* расчетов, установлено, что серебро, замещая свинец в катионном узле, значительно увеличивает плотность состояний на краю валентной зоны, что способствует росту коэффициента термоЭДС [11]. Электрофизические свойства  $PbTe-Ag$  исследовались в работах [12 – 14]. На основе их анализа можно сделать вывод, что электрическая активность примеси в значительной мере определяется условиями получения исследуемого образца. Так при концентрации примеси 0.5 ат.% в работе [12] достигнута концентрация носителей  $\approx 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , а в работе [13] –  $\approx 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Таким образом, установление факторов, влияющих на поведение примеси  $Ag$ , является актуальной задачей.

При выборе химических составов легированных образцов, целью данной работы являлось исследование, как однородных образцов, так и на пределе области растворимости примеси и за ним. В случае твердых растворов выбирались составы, близкие к составу системы LAST-18 ( $Pb_{18}Ag_1Sb_1Te_{20}$ ) как одного из наиболее перспективных термоэлектрических материалов, и дополнительно варьировали содержание свинца с целью контроля концентрации вакансий металла для повышения электропроводности образцов.

## Методика эксперимента

Синтез материалов проводили в вакуумированных к остаточному давлению  $10^{-4}$  Па кварцевых ампулах. Использовали вещества с содержанием основного компонента 99.99% (металлы и халькогены), которые подвергали дополнительной очистке. Взвешивание проводили на аналитических весах ВЛР-200М с точностью до 0.05 мг. Для повышения однородности соединений в процессе синтеза осуществляли их принудительное перемешивание. Охлаждение осуществляли со скоростью  $5 \text{ }^\circ\text{C/ч}$ . до температуры  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ , а в дальнейшем – со скоростью до  $10 \text{ }^\circ\text{C/ч}$ .

Полученные слитки измельчали в агатовой ступке и, выделив фракции размера (0.05 – 0.5) мм, прессовали под давлением 1.5 ГПа. Полученные образцы цилиндрической формы с  $d = (5 - 8)$  мм и  $h \approx (8 - 12)$  мм подвергали отжигу на воздухе при температуре  $T = 500 \text{ K}$  в течение 5 ч.

Фазовый состав и структуру синтезированных слитков и образцов исследовали X-дифракционными методами на автоматическом дифрактометре STOE STADI P (производитель фирма „STOE & Cie GmbH”, Германия). Обработку экспериментальных дифракционных массивов проводили с помощью пакета программ STOE Winxrow (версия 3.03) и Powdercell (версия 2.4). Уточнение кристаллической структуры фаз для выборочных образцов

в изотропном приближении для параметров смещения атомов проведено методом Ритвельда с помощью программы Fullprof.2k (версия 5.30).

Холловские измерения проводили в постоянных магнитных и электрических полях четырехзондовым методом. Сила тока через образцы составляла  $\approx 100 - 500$  мА. Индукция магнитного поля была направлена перпендикулярно к продольной оси цилиндрического образца, а ее величина составляла 1.5 Тл.

Величины термоЭДС  $\alpha$ , удельной электропроводности  $\sigma$  и коэффициента теплопроводности  $k$  определяли методом, описанным в работах [15, 16].

## Результаты и их обсуждение

Результаты X-дифракционных исследований представлены в таблице и на рис. 1. Образцы нелегированного материала являются однофазными и характеризуются  $n$ -типом проводимости. При введении примеси проявляются следы фазы чистого свинца (рис. 1б). Зависимость параметра элементарной ячейки от количества введенного серебра характеризуется немонотонной зависимостью с максимумом при концентрации 0.5 ат.%Ag. Концентрация носителей резко уменьшается при добавлении 0.3 ат.%Ag и при дальнейшем росте количества примеси меняется незначительно (таблица). Такие закономерности, вероятно, обусловлены достижением границы растворимости примеси.

Для твердых растворов  $Pb_{18}Ag_2Te_{20}$ ,  $Pb_{17.5}Ag_2Te_{20}$ ,  $Pb_{17.0}Ag_2Te_{20}$  постоянная решетки и концентрация носителей практически одинаковы, а для образца состава  $Pb_{17}Ag_3Te_{20}$  являются большими. Для всех образцов твердых растворов Pb-Ag-Te на дифрактограммах наблюдается дополнительная фаза Te и  $Ag_{10.6}Te_7$  (рис. 1б) [17]. Наличие второй из них обусловлено превышением области растворения примеси, а первой – значительным избытком халькогена в шихте по сравнению со стехиометрическим составом.

Легирование серебром приводит к значительному уменьшению электропроводности (рис. 2а), но перехода в  $p$ -тип не происходит. Коэффициент термоЭДС образцов с содержанием примеси 0.3 и 0.5 ат.%Ag практически одинаков и монотонно снижается от значения 500 мкВ/К при температуре 100 °С, до 350 мкВ/К при 350 °С. Температурная зависимость коэффициента термоЭДС образцов с содержанием примеси 1 ат.%Ag характеризуется немонотонной зависимостью с максимумом 400 мкВ/К при 200 °С. Коэффициент теплопроводности слабо возрастает с увеличением количества примеси.

*Таблица*

*Результаты рентгенодифракционных и холловских измерений (при комнатных температурах) прессованных и отожженных образцов PbTe:Ag и  $Pb_{18-x}Ag_xTe_{20}$*

Образец	Химический состав	Фазовый состав	Параметр элементарной ячейки $a$ , Å <sup>1</sup>	Концентрация носителей $n(p)$ , см <sup>-3</sup>
15-18 2S	$Pb_{0.5}Te_{0.5}$	$PbTe$	6.4565	$4.9 \cdot 10^{18}$
15-22 1S	$Pb_{0.5}Te_{0.5}+0.3at.\% Ag$	$PbTe$ , следы $Pb$	6.4561	$8.46 \cdot 10^{17}$
15-23 1S	$Pb_{0.5}Te_{0.5}+0.5at.\% Ag$	$PbTe$ , следы $Pb$	6.4571	$1.2 \cdot 10^{18}$
15-21 1S	$Pb_{0.5}Te_{0.5}+1.0at.\% Ag$	$PbTe$ , следы $Pb$	6.4552	$6.4 \cdot 10^{17}$
16-13 2S	$Pb_{18}Ag_2Te_{20}$	$PbTe$ , следы $Ag_{10.6}Te_7$	6.4571	$1.4 \cdot 10^{18}$
16-14 2S	$Pb_{17.5}Ag_2Te_{20}$	$PbTe$ , следы Te и $Ag_{10.6}Te_7$	6.4582	$1.2 \cdot 10^{18}$
16-15 1S	$Pb_{17.0}Ag_2Te_{20}$	$PbTe$ , следы Te и $Ag_{10.6}Te_7$	6.4576	$1.3 \cdot 10^{18}$
XIX	$Pb_{17}Ag_3Te_{20}$	$PbTe$ , следы Te и $Ag_{10.6}Te_7$	6.4592	$1.1 \cdot 10^{18}$

<sup>1</sup>Примечание. Абсолютная погрешность  $\pm 0.0005$

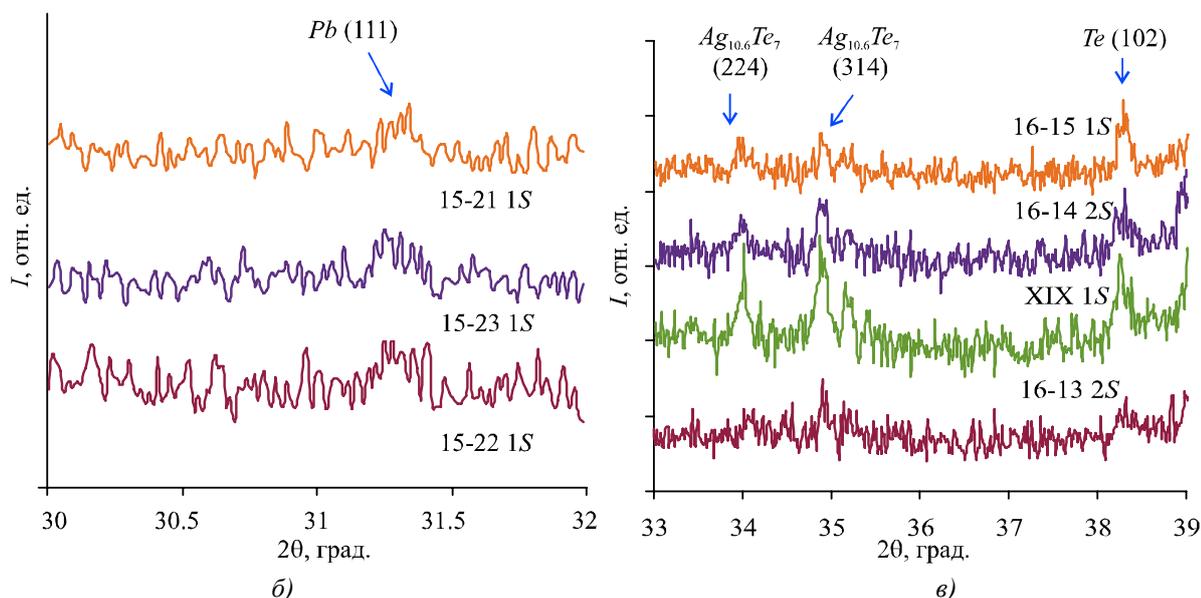
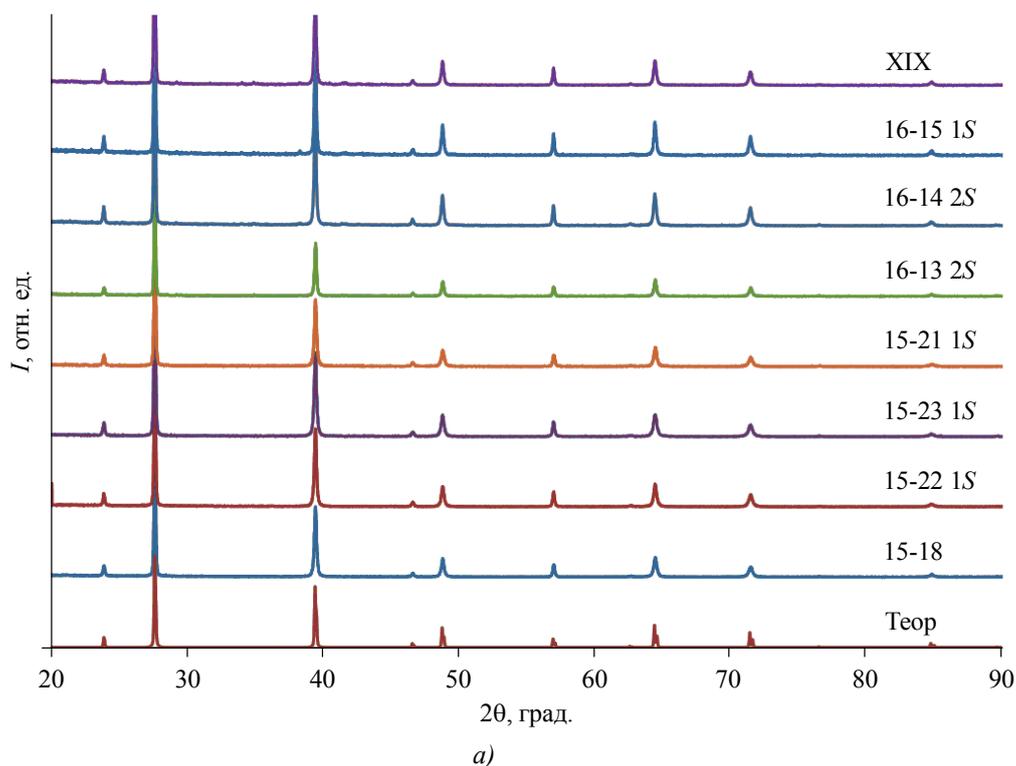


Рис. 1. Дифрактограммы исследуемых образцов Pb-Ag-Te (см. таблицу) (а) и фрагменты дифрактограмм в области выявленных рефлексов фазы Pb для легированного PbTe: Ag (б) и фаз Te и  $Ag_{10.6}Te_7$  для твердых растворов  $PbAgTe$  (в).

В отличие от легированного материала, для всех исследуемых составов  $Pb_{18-x}Ag_{2(3)}Te_{20}$  ( $x = 0; 0.5; 1.0$ ) получен стабильный  $p$ -тип проводимости. При этом электропроводность материала больше, чем у легированного материала (рис. 3а). Наблюдается выраженный рост величины  $\sigma$  с уменьшением содержания свинца в растворе, хотя согласно холловским измерениям, концентрация носителей практически не меняется (таблица). Коэффициент термоЭДС для всех составов  $Pb_{18-x}Ag_2Te_{20}$  является практически одинаковым и составляет

$\approx 300$  мкВ/К при  $300$  °С. Коэффициент теплопроводности уменьшается с уменьшением содержания свинца в растворе, что можно объяснить увеличением количества вакансий свинца, на которых рассеиваются фононы. Наиболее низким значением величины  $k$  характеризуются образцы состава  $Pb_{17}Ag_3Te_{20}$ . Важно, что именно для этого образца наиболее интенсивны пики дополнительной фазы  $Ag_{10.6}Te_7$ .

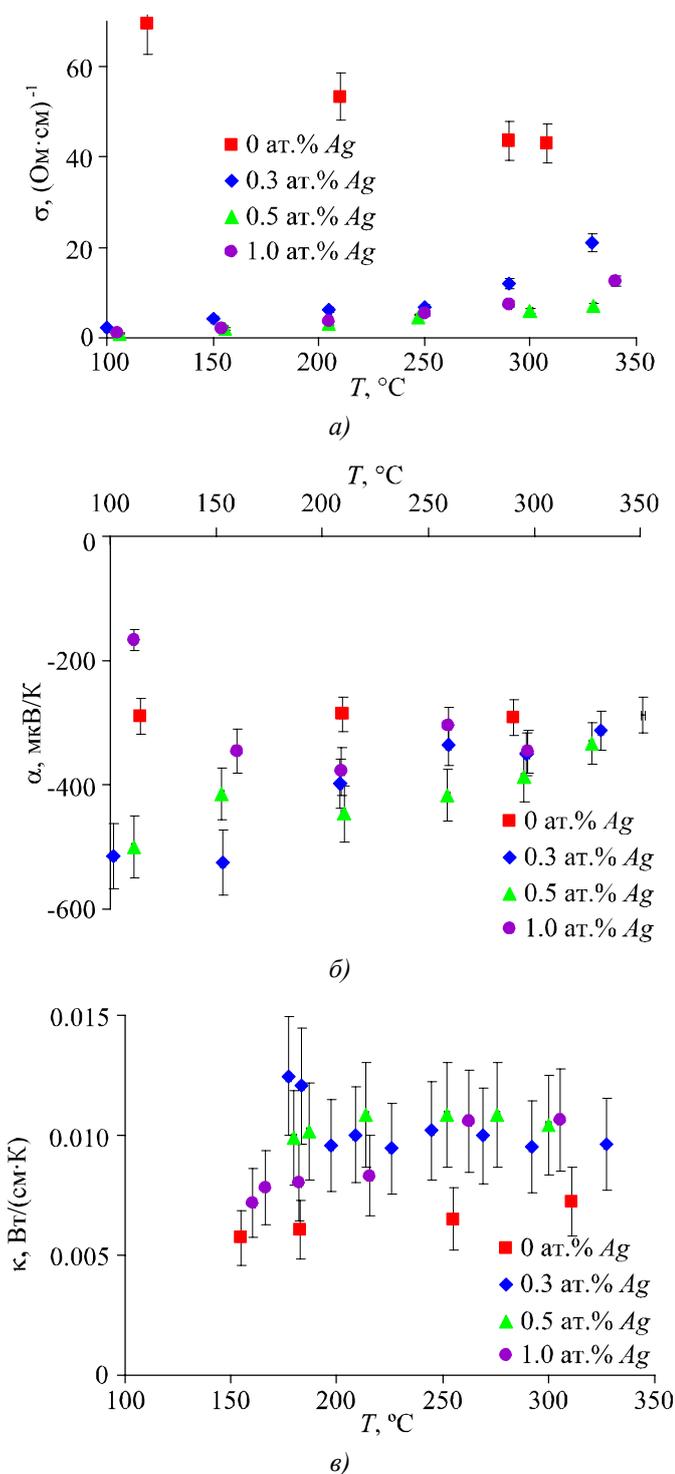


Рис. 2. Температурные зависимости удельной электропроводности  $\sigma$  (а), коэффициента термоЭДС  $\alpha$  (б) и коэффициента теплопроводности  $k$  (в) образцов  $PbTe$  (■),  $PbTe:Ag$  (0.3 ат.%) (●),  $PbTe:Ag$  (0.5 ат.%) (▲),  $PbTe:Ag$  (1.0 ат.%) (◆).

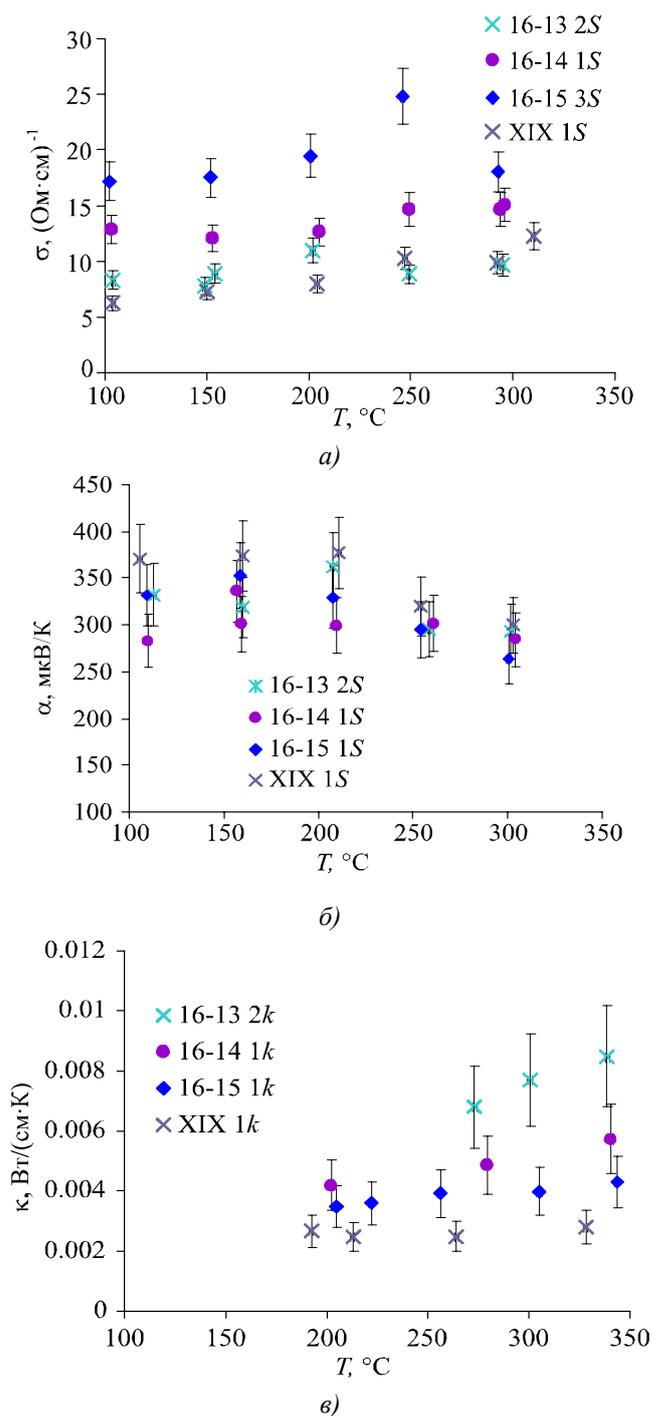


Рис. 3. Температурные зависимости удельной электропроводности  $\sigma$  (а), коэффициента термоЭДС  $\alpha$  (б) и коэффициента теплопроводности  $\kappa$  (в) образцов  $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$  (×),  $\text{Pb}_{17.5}\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$  (●),  $\text{Pb}_{17.0}\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$  (◆).

Таким образом можно констатировать слабое акцепторное действие серебра в  $\text{PbTe}$ , для установления причины которого необходимо проведение кристаллохимического или термодинамического анализа дефектной подсистемы. Однако для легированного материала  $\text{PbTe:Ag}$  на основе установленного увеличения постоянной решетки с ростом содержания  $\text{Ag}$  и появлением следов фазы чистого свинца можно сделать предположение о замещении серебром атомов свинца путем их вытеснения в междуузлия со следующей преципитацией. Поскольку междуузельный атом свинца является двукратным донором, а атом серебра в катионном узле – однократным акцептором, то это может служить объяснением слабого акцепторного действия

серебра и невозможностью перевода материала в *p*-тип проводимости. В случае твердых растворов электрофизическое влияние серебра более выражено по сравнению с легированным материалом. Кроме того, включение дополнительных фаз существенно снижает теплопроводность, важную с практической точки зрения.

## Выводы

1. Примесь серебра в теллуриде свинца проявляет слабое акцепторное действие, концентрация акцепторных дефектов значительно ниже, чем концентрация введенных атомов *Ag*, а наиболее вероятным механизмом легирования является замещение атомами серебра в кристаллической решетке атомов свинца. Легированный материал характеризуется высокими значениями коэффициента Зеебека ( $\approx 500$  мкВ/К при 0.3 – 0.5 ат.%*Ag*), что может быть использовано для создания на его основе болометров.
2. Твердые растворы  $Pb_{18}Ag_2Te_{20}$ ,  $Pb_{17.5}Ag_2Te_{20}$ ,  $Pb_{17.0}Ag_2Te_{20}$  и  $Pb_{17}Ag_3Te_{20}$  характеризуются наличием включений дополнительных фаз *Te* и  $Ag_{10.6}Te_7$ , которые определяют низкие значения теплопроводности (0.003 Вт/(см·К)) и высокие в широком диапазоне значения коэффициента термоЭДС ( $\approx 300$  мкВ/К), что необходимо для практического использования материала в термоэлектрических преобразователях.

## Литература

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., Рябова Л.И., Хохлов Д.Р. *УФН*, 178(8), 875 (2002).
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. *Физика и техника полупроводников*, 46(5), 613 (2012).
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. Фрейк Д.М., Криськов Ц.А., Горичок И.В., Люба Т.С., Криницкий О.С., Рачковский О.М. Синтез, свойства и механизмы легирования сурьмой термоэлектрического теллурида свинца  $PbTe:Sb$  / *Термоэлектричество*. – 2013. – №2. – С. 45 – 54.
16. Фрейк Д.М., Михайленка Р.Я., Кланичка В.М. *Физика и химия твердого тела*, 5(1), 173 (2004).
17. Peters, J., Conrad, O., Bremer, B., Krebs, B. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 622, 1823 (1996).

Поступила в редакцию 27.06.16.