

ТЕРМОЕЛЕКТРИКА

МІЖНАРОДНИЙ НАУКОВИЙ ЖУРНАЛ

Заснований у грудні 1993 р.,
видається 6 разів на рік

№ 3

2016

Редакційна колегія

Головний редактор Л.І. АНАТИЧУК

П.І. Баранський

Б.І. Стадник

Л.М. Вихор

О.Я. Лусте

В.В. Лисько

О.І. Рогачова

С.В. Мельничук

А.О. Снарський

Міжнародна редакційна рада

Л.І. Анатичук, *Україна*

А.І. Касіян, *Молдова*

С.П. Ашмонтас, *Литва*

Т. Кадзікава, *Японія*

Ж.К. Теденак, *Франція*

Т. Трітт, *США*

Х.Дж. Голдсмід, *Австралія*

С.О. Філін, *Польща*

Л. Чен, *Китай*

Д. Шарп, *США*

Т. Кайя, *США*

Ю.Г. Гуревич, *Мексика*

Ю. Грін, *Німеччина*

ЗМІСТ

Загальні проблеми

<i>Шабловський Я.О.</i> Електроіндукована і магнітоіндукована кріогенерація в кристалічних діелектриках	5
---	---

Теорія

<i>Горський П.В.</i> Гігантська термоЕРС шаруватих термоелектричних матеріалів у квантуючому магнітному полі	15
--	----

Матеріалознавство

<i>Ромака В.А., Рогль П.-Ф., Ромака Л.П., Крайовський В.Я., Стадник Ю.В., Качаровський Д., Горинь А.М.</i> Особливості структурних, енергетичних та кінетичних характеристик термоелектричного матеріалу $TiNiSn_{1-x}Ga_x$	24
---	----

<i>Галуцзяк М.О., Мудрий С.І., Лоп'яно М.А., Опасюк С.В., Семко Т.О., Никируй Л.І., Горічок І.В.</i> П Фазовий склад і термоелектричні властивості матеріалів у системі $Pb-Ag-Te$	34
--	----

Конструювання

<i>Анатичук Л.І., Кузь Р.В.</i> Термоелектричний генератор для вантажівок	41
---	----

<i>Константинович І.А.</i> Про ефективність гіротропних термоелементів у режимі охолодження	48
---	----

<i>Максимук М.В.</i> Комп'ютерне проектування термоелектричного передпускового нагрівника на газовому паливі	54
--	----

<i>Луценко В.Ю., Жагров А.С.</i> Експериментальне дослідження періодичного перехідного режиму роботи термоелектричного генератора	65
---	----

<i>Дудаль В.О.</i> Граничні можливості підземних термоелектричних генераторів	72
---	----

Метрологія і стандартизація

<i>Лисько В.В.</i> Аналіз похибок при визначенні термоелектричних властивостей матеріалу методом Хармана	80
--	----

Новини

<i>Стадник Б.І.</i> До 80-річчя від дня народження	97
--	----

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 телуридi 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 Pb 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 $Pb-Te-Ag$ вивчалися 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

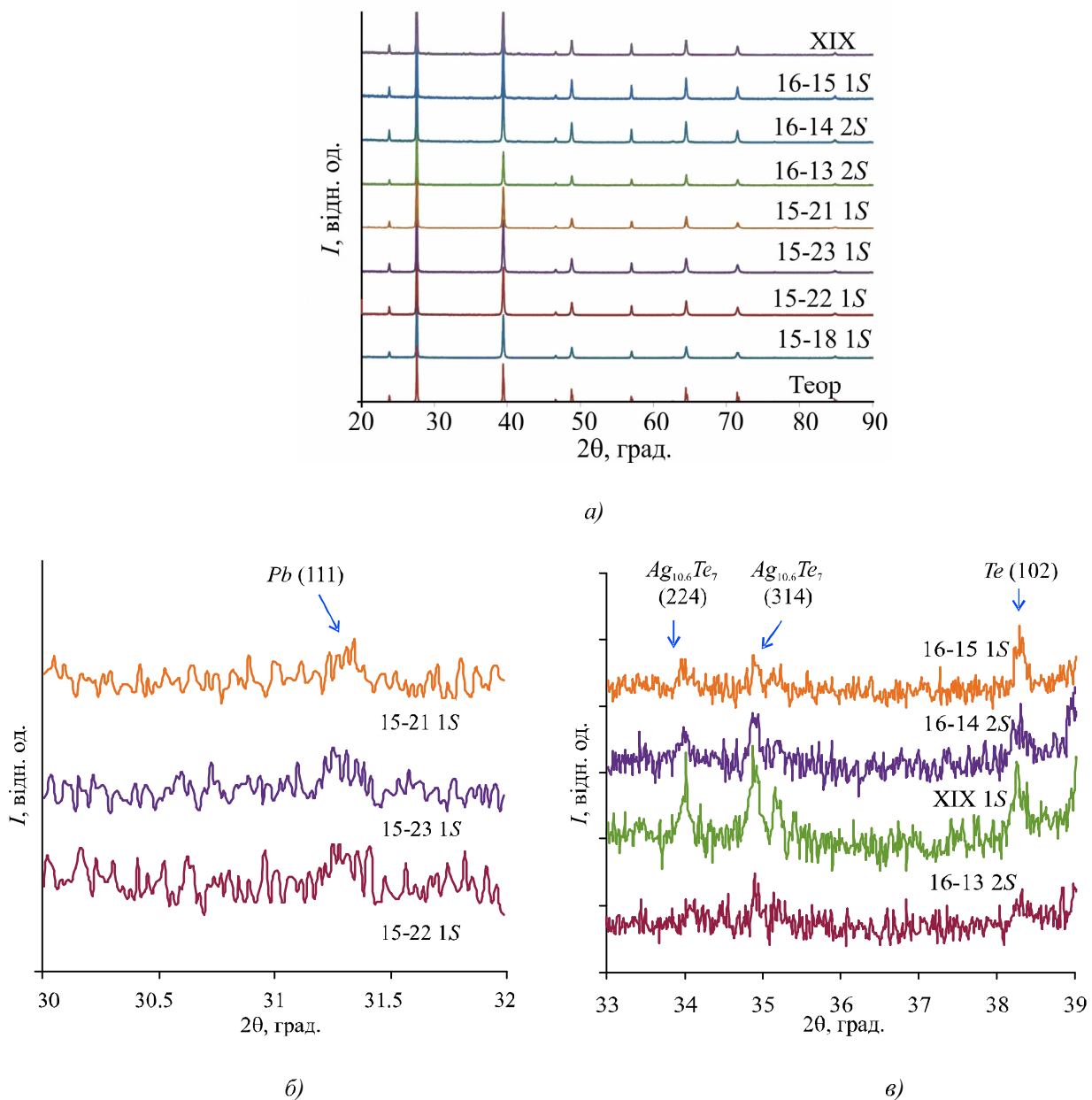


Рис. 1. Дифрактограми досліджуваних зразків Pb-Ag-Te (див. табл.1) (а) та фрагменти дифрактограм в області виявлених рефлексів фази Pb для легованого PbTe:Ag (б) та фаз Te і Ag_{10.6}Te₇ для твердих розчинів PbAgTe (в).

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 °С. Коефіцієнт теплопровідності зменшується зі зменшенням вмісту свинцю у розчині, що можна пояснити збільшенням кількості вакансій плюмбуму, 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}Te₇.

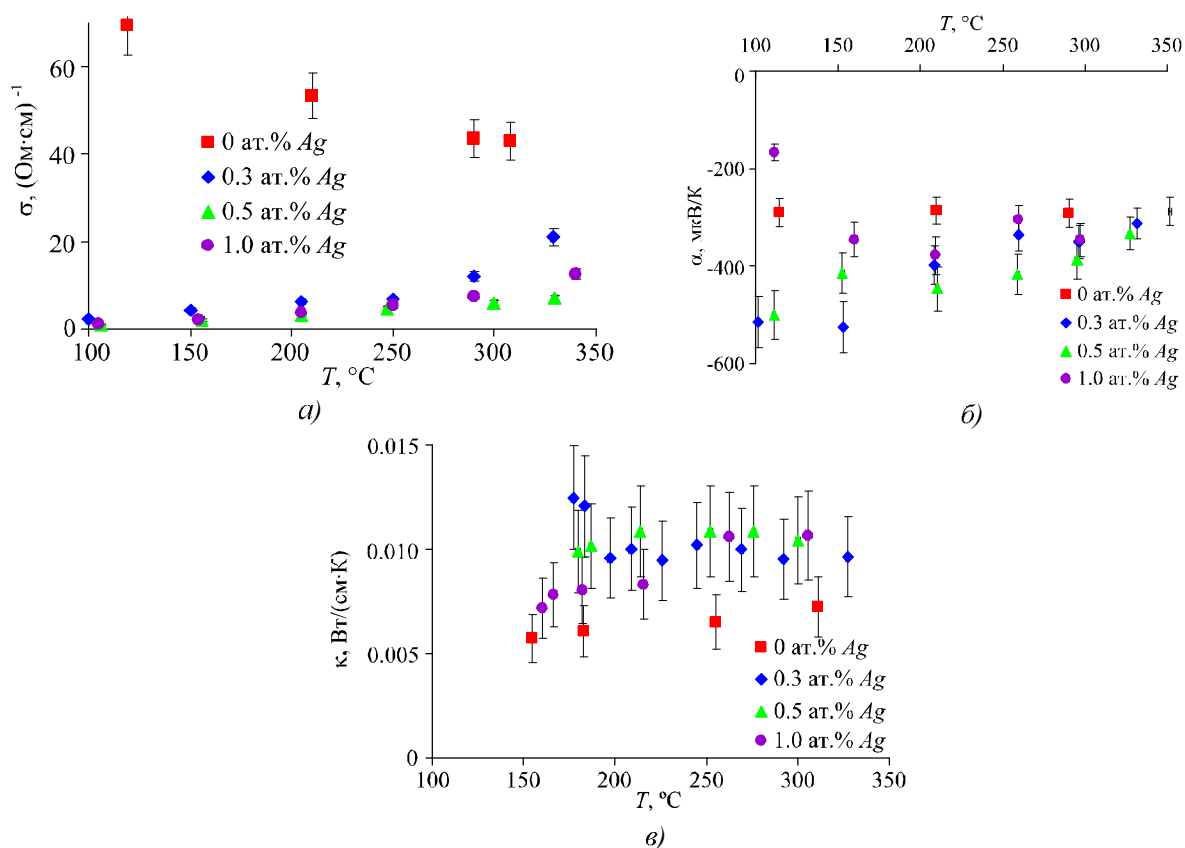


Рис. 2. Температурні залежності питомої електропровідності σ (а), коефіцієнта термоЕРС α (б) та коефіцієнта теплопровідності κ (в) зразків PbTe (■), PbTe:Ag (0.3 ат.%) (●), PbTe:Ag (0.5 ат.%) (▲), PbTe:Ag (1.0 ат.%) (◆).

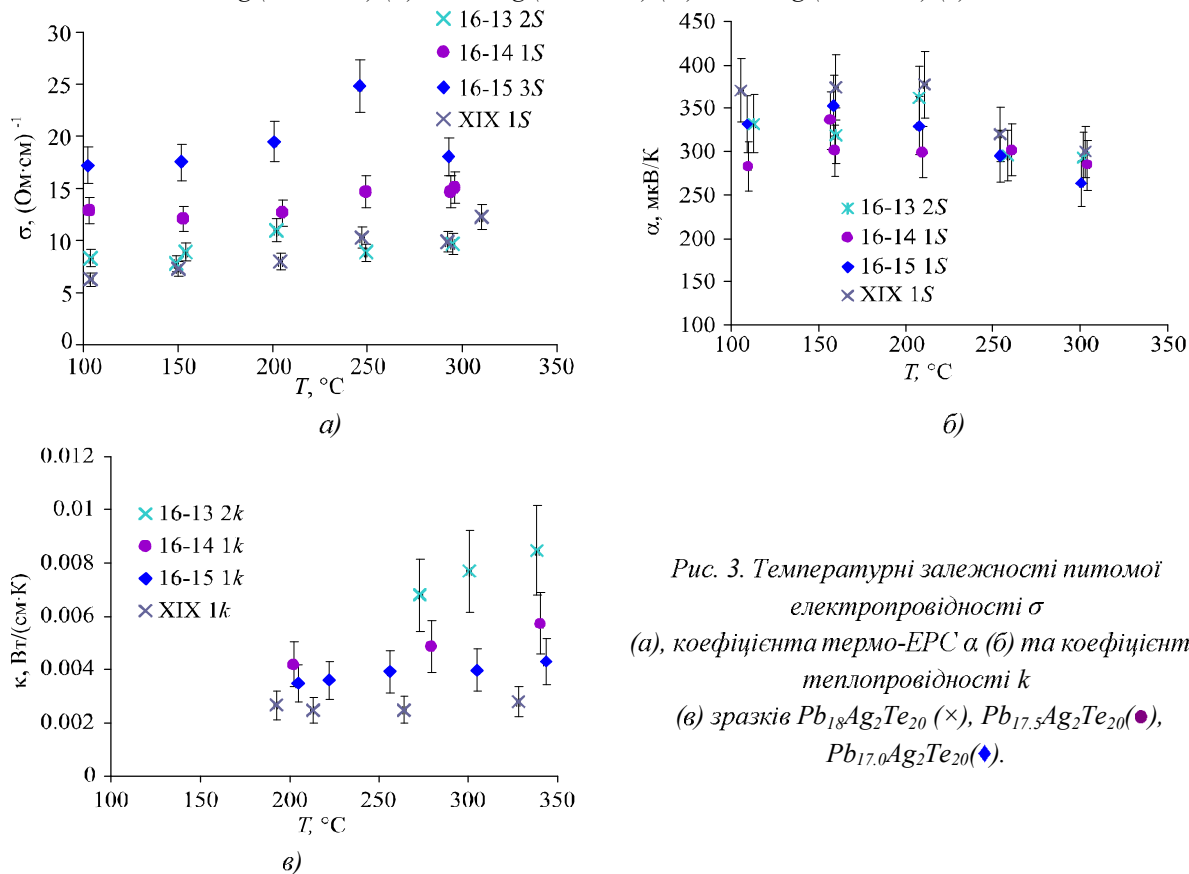


Рис. 3. Температурні залежності питомої електропровідності σ (а), коефіцієнта термо-ЕРС α (б) та коефіцієнта теплопровідності κ (в) зразків $\text{Pb}_{18}\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ (×), $\text{Pb}_{17.5}\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ (●), $\text{Pb}_{17.0}\text{Ag}_2\text{Te}_{20}$ (◆).

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 плумбуму, шляхом їх витіснення у міжвузля з наступною преципітацією. Оскільки міжвузловий атом плумбуму 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 плумбум 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 плумбуму. 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 основі 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).