

М.О.Галушак¹, І.В. Горічок², Т.О. Семко², С.І. Мудрий³,
С.В. Оптасюк⁴, Р.О. Дзумедзей²

Термоелектричні властивості твердих розчинів PbSnAgTe

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

²Фізико-хімічний інститут, ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»
вул. Шевченка 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна, E-mail: fcss@pu.if.ua

³Львівський національний університет імені І. Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, Львів, 79005, Україна;

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

Досліджено фазовий склад і термоелектричні властивості твердих розчинів Pb₁₆Sn₂Ag₂Te₂₀ Pb₁₄Sn₄Ag₂Te₂₀. Встановлена двофазність отриманих зразків, що забезпечує отримання низьких значень коефіцієнта теплопровідності. Для найкращих зразків досягнуто значень безрозмірної термоелектричної добротності ZT ≈ 0,55.

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

Стаття поступила до редакції 10.03.2017; прийнята до друку 05.06.2017.

Вступ

Основною особливістю термоелектричних генераторів з поміж усіх інших альтернативних джерел електричної енергії є їх автономність та значний термін експлуатації [1]. Для виготовлення активних елементів ТЕГ, що працюють в області температур 300 - 500 °С найбільш широко використовуються матеріали на основі плумбум телуриду. Одним з основних шляхів покращення їх термоелектричних параметрів, з метою підвищення коефіцієнта корисної дії, є легування та створення твердих розчинів. При цьому, необхідним є підвищення питомої електропровідності матеріалу і коефіцієнта термо-ЕРС та, одночасно, зменшення коефіцієнта теплопровідності.

Зокрема, в останні кілька років активно досліджувались системи Pb₁₈Ag₁Sb₁Te₂₀ [2-3]. У наших роботах [4-5], увага була сконцентрована на системі Pb-Ag-Te, у якій встановлені склади, для яких коефіцієнт теплопровідності становить ≈ (0,002 - 0,003) Вт/(см К). Для нелегованого PbTe це значення у 2-3 рази більше. Причиною таких низьких значень k є двофазність зразків, зумовлена утворенням мікро- та нановключень телуридів аргентуму. У даній роботі представлено результати дослідження, метою яких є підвищення питомої електропровідності досліджуваних у [4-5] матеріалів оптимізацією технологічних умов отримання зразка та додатковим введенням в розчин олова.

I. Методика експерименту

Синтез матеріалів проводили у вакуумованих до залишкового тиску 10⁻⁴ Па кварцових ампулах. Отримані злитки подрібнювали у агатовій ступці та, виділивши фракції розміру (0,05 - 0,5) мм, пресували під тиском (1 - 2) ГПа. Отримані циліндричної форми зразки з d = 5 мм та h ≈ 8 мм піддавали відпалу на повітрі.

Фазовий склад і структуру синтезованих злитків та зразків досліджували X-дифракційними методами на автоматичному дифрактометрі STOE STADI P. Обробку експериментальних дифракційних масивів проводили за допомогою пакету програм STOE WinXPOW (версія 3.03) та PowderCell (версія 2.4).

Коефіцієнт термо-ЕРС α, питому електропровідність σ та коефіцієнт теплопровідності k визначали за описаними у роботах [6, 7] методами.

II. Результати та їх обговорення

Для досліджень проведено синтез твердих розчинів складу Pb₁₆Sn₂Ag₂Te₂₀ та Pb₁₄Sn₄Ag₂Te₂₀. Фазовий склад аналогічний раніше дослідженим матеріалам системи Pb-Ag-Te (рис. 1): основна фаза PbTe, структурний тип NaCl; додатковою фазою є Ag_{10.6}Te₇. Для зразків з меншим вмістом олова

Таблиця 1

Технологічні умови приготування дослідних зразків твердих розчинів $Pb_{14}Sn_4Ag_2Te_{20}$

Зразок	Тиск пресування P, ГПа	Час пресування t, хв	Температура відпалу* T, С	Час відпалу t, год	Фракції, мм
1S, 1k	2	15	228	5	0,05 - 0,5
2S, 2k	2	30	320	2	0,05 - 0,5
3S, 3k	2	60	320	2	0,05 - 0,5
16-20	1,0	30	500	0,25	0,05 - 0,5
16-21	1,0	30	500	0,25	0,05 - 0,5

* – відпал проводився на повітрі.

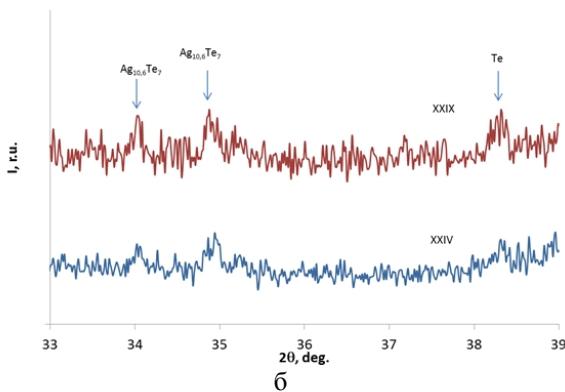
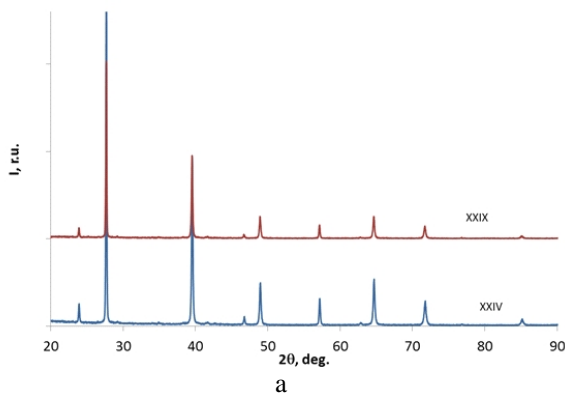


Рис. 1. Дифрактограми твердих розчинів $Pb_{16}Sn_2Ag_2Te_{20}$ (XXIV) та $Pb_{14}Sn_4Ag_2Te_{20}$ (XXIX) (а) та фрагмент дифрактограми в області виявлених рефлексів додаткових фаз (б).

параметр елементарної комірки становить 6.4402(2) Å, а з більшим – 6.4413(3) Å.

Технологічні фактори приготування зразків для вимірювання термоелектричних параметрів представлено у таблиці, а результати вимірювання – на рис. 2 і 3. На основі їх аналізу встановлено, що в результаті ізовалентного заміщення атомами стануму атомів плюмбуму концентрація носіїв зростає від значень $\approx (1-3) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ для складів $Pb_{18\pm x}Ag_{2\pm y}Te_{20}$ ($x, y = 0..1$) до значень $(3-7) \cdot 10^{19}$ для досліджуваних у даній роботі зразків. Проте, електропровідність при цьому зростає не суттєво, а коефіцієнт термо-ЕРС зменшується від значень 300 мкВ/К для $Pb_{18}Ag_2Te_{20}$ до 200 мкВ/К для $Pb_{14}Sn_4Ag_2Te_{20}$. Збільшення часу пресування та температури відпалу до 320 °С не покращує суттєво основні термоелектричні параметри матеріалу.

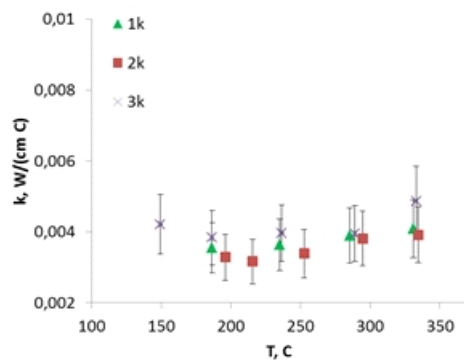
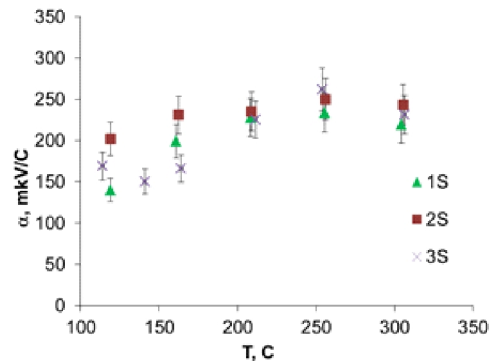
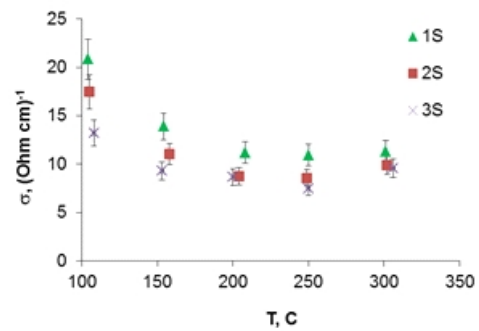


Рис. 2. Температурні залежності питомої електропровідності σ (а), коефіцієнта термо-ЕРС α (б) та коефіцієнта теплопровідності k (в) зразків $Pb_{14}Sn_4Ag_2Te_{20}$ отриманих при різних технологічних факторах (див. табл. 1).

Якісного покращення термоелектричних характеристик досліджуваних матеріалів досягнуто при зниженні тиску пресування до 1,0 ГПа та

Таблиця 2

Залежність густини зразків від хімічного складу та технологічних факторів їх отримання

Матеріал	Зразок №	Тиск прес. ГПа	Час прес., хв	Темп. відп., Т, С	Час відпалу, год	Густ., г/см ³	Рент. густ., г/см ³
PbTe	1Sb	2	15	230	5	8.19	8,268
Pb ₁₇ Ag ₃ Te ₂₀	1Sa	2	15	230	5	7.90	8,2517
	1Sb	2	15	230	5	7.90	
Pb ₁₆ Sn ₂ Ag ₂ Te ₂₀	1Sa	2	15	230	5	7.88	8,3250
Pb ₁₄ Sn ₄ Ag ₂ Te ₂₀	1S	2	15	230	5	7.75	8,3207
	2S	2	30	320	2	7.79	
	3S	2	60	320	2	7.87	
Pb ₁₄ Sn ₄ Ag ₂ Te ₂₀	1	1	30	500	0,25	7,05	

* Для всіх зразків фракції – (0,05 - 0,5) мм

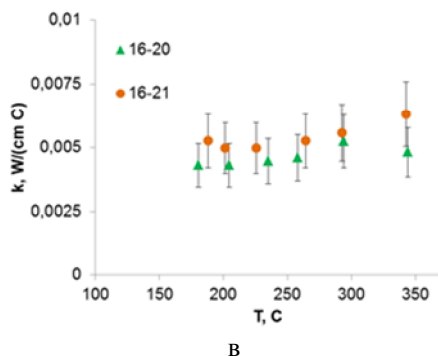
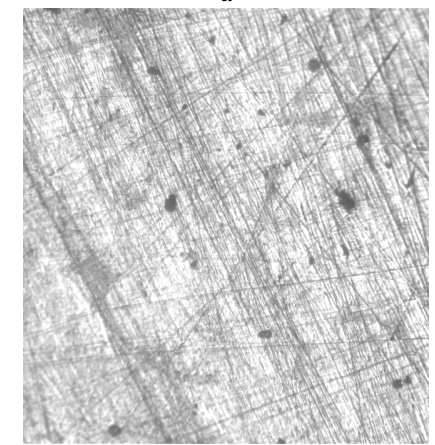
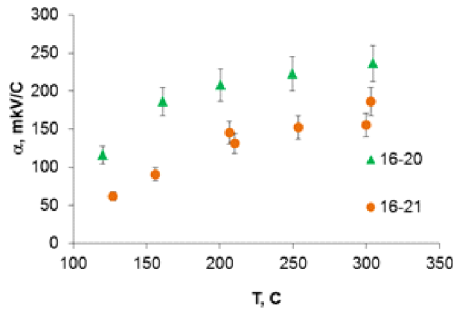
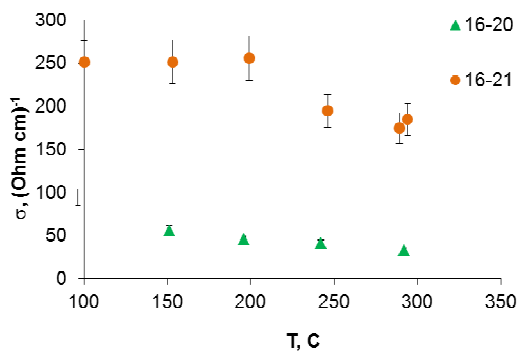


Рис. 3. Температурні залежності питомої електропровідності σ (а), коефіцієнта термо-ЕРС α (б) та коефіцієнта теплопровідності k (в) зразків Pb₁₆Sn₂Ag₂Te₂₀ (зразок 16-20) та Pb₁₄Sn₄Ag₂Te₂₀ (зразок 16-21) відпалених при 500 °С.

Рис. 4. Мікрофотографії поверхні зразка 16-20 при 100х кратному збільшенні до відпалу (а) та після відпалу при 500 °С (б).

збільшенні температури відпалу до 500 °С (рис. 3). У випадку складу з більшим вмістом олова питома електропровідність при 300 °С становить ≈ 180 (Ом см)⁻¹, коефіцієнт термо-ЕРС ≈ 180 мкВ/К, а коефіцієнт теплопровідності – $\approx 0,006$ Вт/(см К), що забезпечує термоелектричну добротність матеріалу $ZT \approx 0,55$. Концентрація дірок для даного зразка становить $3,5 \cdot 10^{19}$ см⁻³, що знаходиться в діапазоні оптимальних концентрацій носіїв для термоелектричних матеріалів.

Зрозуміло, що основним фактором, який визначає низьку теплопровідність срібловмісних матеріалів є наявність включень додаткових фаз.

Додатковим фактором, що впливає на теплопровідність пресованого зразка є його густина ($k \sim \rho$). З таблиці 2, видно, що зі збільшенням вмісту срібла та, особливо, олова густина зразків, визначена методом Архімеда, зменшується. Варто зазначити, що рентгенівська густина при цьому, навпаки, зростає. І якщо у першому випадку зміни спостерігаються у першому знаку після коми, то у другому – в другому знаку. Зменшення густини пресованих зразків зумовлене ростом мікротвердості злитків при додаванні олова та срібла, що зменшує можливість їх ущільнення при прикладанні тиску. Так для невідпаленого зразка $Pb_{16}Sn_2Ag_2Te_{20}$ мікротвердість становить 103,3 Нв, тоді як для бездомішкового PbTe (XV) - ≈ 35 Нв (Вимірювання проводили при навантаженні 300 gf, час навантаження 10 с.). Варто відзначити також зменшення мікротвердості зразка після відпалу на повітрі при 500 °С, 15 хв до значення 93,5 Нв. Аналогічна закономірність характерна і для густини (табл. 2). При цьому на мікрофотографіях поверхні збільшення пористості зразка не спостерігається (рис. 4).

плюмбуму станом зумовлює підвищення термоелектричної добротності матеріалу. Для зразків складу $Pb_{14}Sn_4Ag_2Te_{20}$ отриманих методом пресування з наступним відпалом є тиск навантаження 1 ГПа, а температура відпалу – 500 °С; за таких технологічних факторів досягнуто безрозмірної термоелектричної добротності $ZT = 0,55$ при температурі 300 °С.

Робота виконана в рамках проекту МОН України (державний реєстраційний номер 0117U002407).

Галушак М.О. – д.ф.-м.н., завідувач кафедри загальної і прикладної фізики;
Горічок І.В. – докторант кафедри фізики і хімії твердого тіла;
Семко Т.О. – аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла;
Мудрий С.І. – д.ф.-м.н., завідувач кафедри фізики металів;
Оптасюк С.В. – к.ф.-м.н., доцент кафедри фізики;
Дзумедзей Р.О. – науковий співробітник Фізико-хімічного інституту.

Висновки

Заміщення у кристалах системи Pb-Ag-Te

- [1] Joseph R. Sootsman, Duck Young Chung, and Mercouri G. Kanatzidis, *Angew. Chem. Int. Ed.* 48, 8616 (2009).
- [2] Hsin-jay Wu, Sinn-wen Chen, Teruyuki Ikeda, G. Jeffrey Snyder, *Acta Materialia* 60, 6144 (2012).
- [3] F Yan, T J Zhu, S H Yang and X B Zhao, *Physica Scripta* 129, 116 (2007).
- [4] М.О. Галушак, С.І. Мудрий, М.А. Лоп'янок, С.В. Оптасюк, Т.О. Семко, Л.І. Никируй, І.В. Горічок, *Термоелектрика* 3, 24 (2016).
- [5] М.А. Лоп'янок, С.І. Мудрий, С.В. Оптасюк, Т.О. Семко, Т.С. Люба, Г.Д. Матеїк, І.В. Горічок, Я.С. Яворський, *ФХТТ* 17(2), 188 (2016).
- [6] D.M. Freik, C.A. Kryskov, I.V. Horichok, T.S. Lyuba, O.S. Krynytsky, O.M. Rachkovsky, *Journal of Thermoelectricity* 2, 42 (2013).
- [7] Д.М. Фреїк, Р.Я. Михайльонка, В.М. Кланічка, *Фізика і хімія твердого тіла* 5(1), 173 (2004).

М.О. Haluschak¹, І.В. Horichok², Т.О. Semko², С.І. Mydryi³,
S. Optasyuk⁴, R.O Dzumedzey²

Thermoelectric Properties of Solid Solutions PbSnAgTe

¹Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas, 15, Carpathian Str., Ivano-Frankivsk, 76001, Ukraine;

²Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine;

³Ivan Franko National University of Lviv, Kyryla and Mefodiya Str., 8, Lviv, 79005 Ukraine;

⁴Ivan Ohienko Kamyanets-Podilsky National University, Ohienko Str, 61, Kamyanets-Podilsky, 32300, Ukraine.

The phase composition and thermoelectric properties of solid solutions $Pb_{16}Sn_2Ag_2Te_{20}$ and $Pb_{14}Sn_4Ag_2Te_{20}$ are researched. Biphasic structure of the samples is installed, which providing to low values of thermal conductivity. Best samples have values of dimensionless thermoelectric figure of merit $ZT \approx 0,55$.

Keywords: lead telluride, solid solutions, thermoelectric properties.