

І.В. Горічок¹, Л.І. Никируй¹, М.О. Галушак², С.І. Мудрий³,
Т.О. Семко¹, Л.Й. Межиловська¹, І. Гатала¹, Л.Д. Юрчишин¹

Синтез і термоелектричні властивості твердих розчинів PbTe-SnTe

¹ДВНЗ « Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна, e-mail: fcss@pu.if.ua

²Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу, вул. Карпатська 15,
Івано-Франківськ, 76000, Україна

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

У роботі представлено результати рентгенографічних досліджень та вимірювань термоелектричних параметрів (коефіцієнта термо-ЕРС α , питомої електропровідності σ та коефіцієнту теплопровідності k) матеріалів на основі системи PbTe-SnTe. Методом холодного пресування з наступним відпалом отримано термоелектричні зразки p -Pb_{0,4}Sn_{0,6}Te з безрозмірною термоелектричною добротністю $ZT \approx 0,3$.

Ключові слова: п्लомбум-станум телурид, тверді розчини, термоелектричні властивості.

Стаття постуила до редакції 30.09.2016; прийнята до друку 05.12.2016.

Вступ

Дослідження альтернативних джерел електричної енергії є одним з найбільш актуальних завдань сучасної науки. Особливим пріоритетом для деяких галузей промисловості, зокрема машинобудування, володіють термоелектричні перетворювачі, що зумовлено, в першу чергу, надійністю їх безперервної роботи впродовж багатьох років, а іноді навіть десятиліть, без особливих вимог до обслуговування [1-4].

Ефективність термоелектричних матеріалів визначається безрозмірною термоелектричною добротністю (ZT):

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

де α , σ , k , T – коефіцієнт термо-ЕРС, питома електропровідність, коефіцієнт теплопровідності і температура, відповідно [1-4]. Для діапазону температур 200-500 °С, особливо ефективними є матеріали на основі п्लомбум телуриду, для яких $ZT \approx (0.7-0.8)$ [3-5]. Проте, існує ряд труднощів при отриманні зразків діркового типу провідності [6]. Частково ця проблема може бути вирішена при використанні у якості матеріалу для p -віток термоелементів твердих розчинів на основі PbTe-

SnTe [7-14]. Більшість досліджень таких систем сфокусовані на вивченні оптичних властивостей матеріалів, переважно складу близького до Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te. Термоелектричні властивості досліджені значно менше, хоча у роботі [11] показано, що безрозмірна термоелектрична добротність таких матеріалів може досягати значень $ZT \approx (0.8-1.2)$.

Таким чином, встановлення умов, що забезпечать отримання твердих розчинів PbSnTe з високою термоелектричною добротністю є актуальною задачею і її розв'язання дозволить покращити можливості термоелектричних генераторів на основі п्लомбум телуриду.

І. Методика експерименту

Синтез матеріалів проводили у вакуумованих до залишкового тиску 10^{-4} Па кварцових ампулах. Ампули піддавали детальній очистці, яка включає наступні етапи: промивка ампули у суміші HNO₃:HCl у співвідношенні 3:1; промивання дистильованою водою; промивання 30% розчином перекису водню з метою очищення залишків кислот; багатократне промивання дистильованою водою; сушка в печі при $T=200$ °С. Для синтезу використано речовини з вмістом основного компонента 99,999% (метали та халькогени). Отримані злитки подрібнювали у

агатівій ступці та виділивши фракції розміру (0,05 - 0,5) мм, пресували під тиском 2.0 ГПа. Отримані циліндричної форми зразки піддавали відпалу на повітрі при температурі $T = 230\text{ }^{\circ}\text{C}$ на протязі 5 год. Для вимірювання коефіцієнта термо-ЕРС і питомої електропровідності використовували зразки розміром $d = 5\text{ мм}$ та $l \approx 8\text{ мм}$, а для вимірювання теплопровідності – $d = 8\text{ мм}$ та $l \approx 10\text{ мм}$.

Вибір технології холодного пресування з наступним відпалом зумовлений кількома факторами. По-перше, пресовані зразки характеризуються значно кращими механічними властивостями у порівнянні з вирізаними із полікристалічного злитку [15]. По-друге, за умов правильного вибору режимів отримання зразка їх властивості суттєво не погіршуються у порівнянні із зразками отриманими гарячим пресуванням [16], що при меншій енергозатратності виробництва, визначає вищу їх конкурентноздатність.

Фазовий склад і структуру синтезованих злитків та пресованих зразків досліджували X-дифракційними методами на автоматичному дифрактометрі STOE STADI P з лінійним позиційно-прецизійним детектором PSD за схемою модифікованої геометрії Гіньє. Розрахунок теоретичних дифрактограм відомих сполук з метою ідентифікації фаз, уточнення параметрів елементарних комірок проводили за допомогою пакету програм STOE WinXPOW (версія 3.03) та PowderCell (версія 2.4).

Величину термо-ЕРС α , питому електропровідність σ та коефіцієнт теплопровідності k визначали за описаними у [17-18] методиками. Вимірювання концентрації носіїв проводили при кімнатних температурах досліджуючи

ефект Холла у постійних магнітних і електричних полях на циліндричних зразках, які попередньо використовувались для вимірювання коефіцієнта термо-ЕРС і питомої електропровідності. Для забезпечення омичності використовувались притискні позолочені контакти. Струм через зразки складав $\approx 100\text{-}300\text{ мА}$, індукція магнітного поля – $1,3\text{-}1,7\text{ Тл}$.

II. Результати та їх обговорення

Досліджувані зразки бездомішкового SnTe і PbTe, а також тверді розчини на їх основі були однофазними структурного типу NaCl, просторова група Fm-3m. Результати X-променевого аналізу представлено на рис. 1. Параметр елементарної комірки а для п्लомбум телуриду становить $6,458\text{ \AA}$, а станум телуриду – $6,320\text{ \AA}$, що відповідає стандартним характеристикам. Для твердих розчинів величина а приймає проміжні значення і для складу $\text{Pb}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}\text{Te}$ становить $6,433\text{ \AA}$, а $\text{Pb}_{0,4}\text{Sn}_{0,6}\text{Te}$ – $6,377\text{ \AA}$.

Термоелектричні властивості бездомішкового п्लомбум телуриду представлено на рис. 2. Характерною особливістю бездомішкового PbTe [19] є р-п перехід при температурі $200\text{-}250\text{ }^{\circ}\text{C}$, зумовлений зменшенням рухливості дірок, внаслідок того, що зона легких дірок при даній температурі опускається нижче зони важких дірок. При цьому коефіцієнт термо-ЕРС змінює свій знак, оскільки $S = (\sigma_n/\sigma) \cdot S_n + (\sigma_p/\sigma) \cdot S_p$, а $\sigma = \sigma_n + \sigma_p$ [20].

Отримані методом холодного пресування з наступним відпалом зразки характеризуються значно нижчою електропровідністю (рис. 2, а) у порівнянні з зразками отриманими методами гарячого пресування чи SPS [21]. Ймовірно, це зумовлено більшою величиною енергетичного бар'єру між зернами у випадку використовуваної нами технології, що утруднює проходження носіїв струму крізь них. Разом з тим, такі міжзерненні контакти збільшують тепловий опір зразків, призводячи до відносно низьких значень коефіцієнта теплопровідності (рис. 2, в), який для зразків отриманих методом гарячого пресування становить $\approx 0,01\text{ Вт}/(\text{см }^{\circ}\text{C})$ [21].

На рис. 3 представлено результати вимірювання основних термоелектричних параметрів станум телуриду та твердих розчинів PbTe-SnTe. Серед усіх досліджуваних зразків SnTe характеризується найбільшою питомою електропровідністю та коефіцієнтом теплопровідності i , водночас, найнижчим значенням коефіцієнта термо-ЕРС. При температурі $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ термоелектрична добротність становить $ZT \approx 0,1$, що є відносно низьким показником.

Для твердого розчину $\text{Pb}_{0,4}\text{Sn}_{0,6}\text{Te}$ питома електропровідність зменшується у порівнянні з станум телуридом, а коефіцієнт термо-ЕРС при $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ збільшується вдвічі. Також, варто відзначити зменшення теплопровідності зразків, що зумовлено як зниженням граткової складової, внаслідок збільшення кількості точкових дефектів, так і електронної, оскільки концентрація носіїв

Table 1
Chemical composition, fractions and maximum value of ZT for obtained samples

Chemical composition	No sample	Fractions, mm	Max ZT
$\text{Pb}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}\text{Te}$	1Sa, 1ka	0.05-0.5	0.01
	3Sa, 3ka	0.00-0.5	0.01
$\text{Pb}_{0,4}\text{Sn}_{0,6}\text{Te}$	1Sa, 1ka	0.05-0.5	0.15
	2Sa, 2ka	0.00-0.5	0.3
	2Sb, 2kb	0.00-0.5	

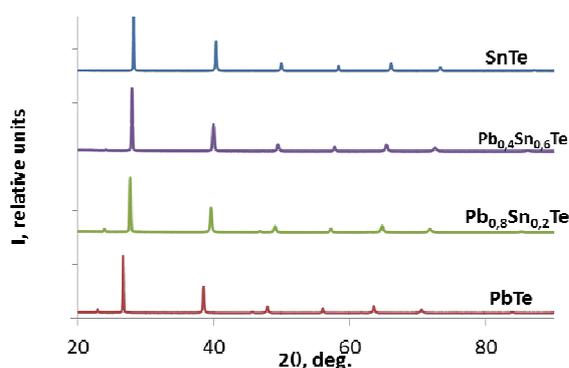
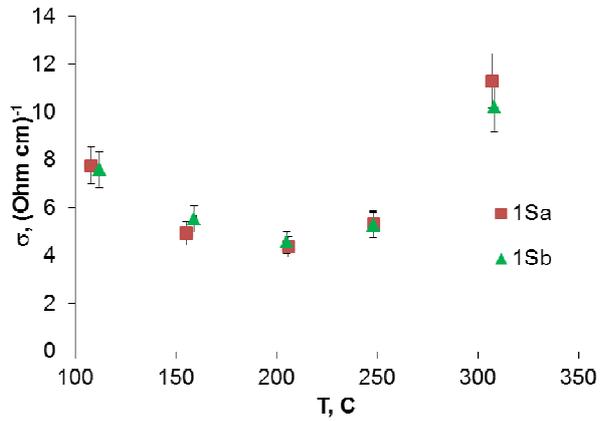
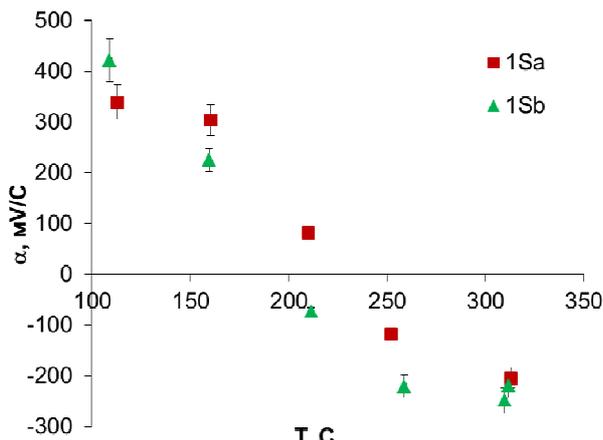


Fig. 1. Diffractograms for SnTe, PbTe samples and their solid solutions.

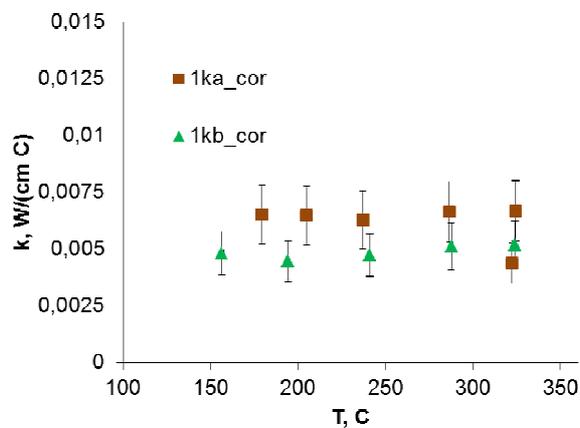
зменшилась від значень $1.4 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ для SnTe, до $7.6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ для твердого розчину $\text{Pb}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}\text{Te}$. Для встановлення можливості додаткового зменшення теплопровідності зразки 2Sa, 2ka та 2Sb, 2kb були виготовлені без відсіювання фракції (0-0,05) мм. При цьому, одночасно зі зменшенням величини k спостерігається незначний ріст питомої електропровідності та зменшення коефіцієнта термо-ЕРС.



a)



b)

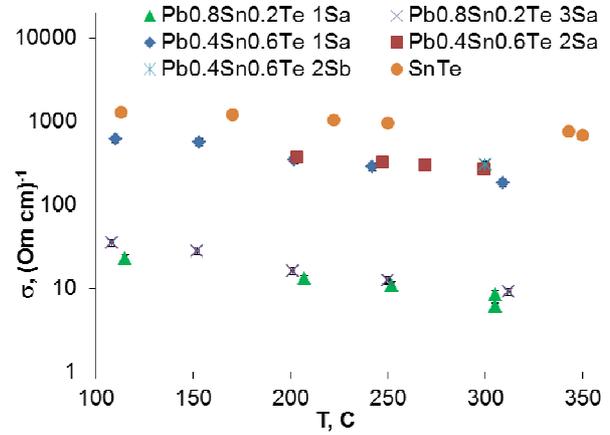


c)

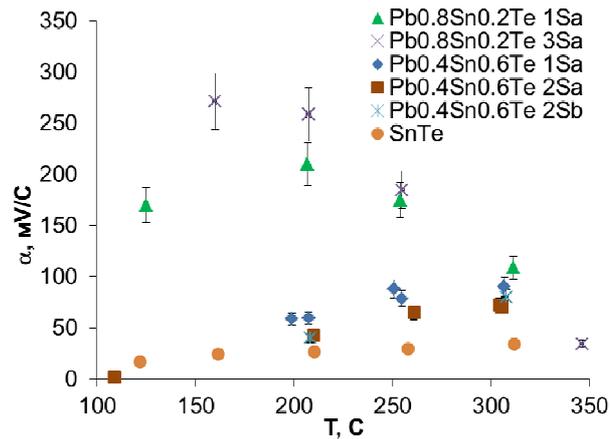
Fig. 2. Temperature dependences of specific electrical conductivity σ (a), coefficient of thermoelectric electromotive force α (b), and coefficient of thermal conductivity k (c) for two samples of PbTe obtained at

the same technology modes (No. of samples marked in tabl. 1).

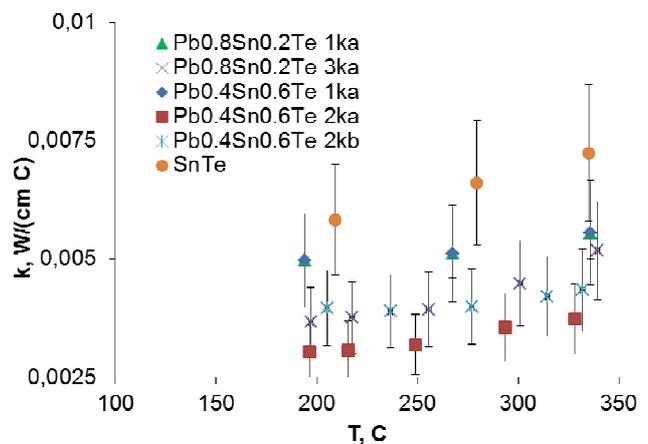
Для розчину складу $\text{Pb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{Te}$ величина σ зменшується до значень $10\text{-}20 \text{ (Om cm)}^{-1}$, а коефіцієнт термо-ЕРС збільшується до 250 мкВ/С при $150 \text{ }^\circ\text{C}$. При цьому температурна залежність $\alpha(T)$ стає немонотонною, а характеризується максимумом (рис. 3, б).



a)



b)



c)

Fig. 3. Temperature dependences of specific electrical conductivity σ (a), coefficient of thermoelectric electromotive force α (b), and coefficient of thermal conductivity k (c) for samples $\text{Pb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{Te}$, $\text{Pb}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}\text{Te}$, and SnTe (No. of samples marked in tabl. 1).

Суттєве зменшення провідності пояснюється відносно низькою концентрацією носіїв, яка становить $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Варто зазначити, що коефіцієнт теплопровідності для обох досліджуваних складів твердих розчинів є практично однаковим. Також, практично однаковим є зменшення теплопровідності внаслідок додавання фракції 0-0,05 мм.

На основі отриманих залежностей, можна зробити висновок що, склад $\text{Pb}_{0,4}\text{Sn}_{0,6}\text{Te}$ володіє найвищою термоелектричною добротністю (табл. 1), яка при $T = 300^\circ\text{C}$ становить 0,3.

Висновки

1. Вибір технології холодного пресування з наступним відпалом зразків на повітрі дозволяє отримувати матеріал з високим коефіцієнтом термо-ЕРС та відносно низьким коефіцієнтом теплопровідності, який для кращих досліджуваних зразків становить $(0,003-0,004) \text{ Вт}/(\text{см}^\circ\text{C})$.

2. Оптимальними властивостями володіють зразки твердого розчину $\text{Pb}_{0,4}\text{Sn}_{0,6}\text{Te}$ пресовані з фракцій (0-0,5) мм, для яких безрозмірна термоелектрична добротність при 300°C становить $ZT \approx 0,3$.

Публікація містить результати досліджень, проведених при грантовій підтримці Держаного фонду фундаментальних досліджень за конкурсним проектом Ф73-104 та комплексного наукового проекту МОН України (державний реєстраційний номер 0115U002303).

Горічок І.В. – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник, докторант кафедри фізики і хімії твердого тіла;

Никируй Л.І. – кандидат фізико-математичних наук, доцент, доцент кафедри фізики і хімії твердого тіла

Галуцак М.О. – професор, доктор фізико-математичних наук, завідувач кафедри загальної та прикладної фізики,;

Мудрий С.І. – професор, доктор фізико-математичних наук, завідувач кафедри фізики металів;

Семко Т.О. – аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла;

Межиловська Л.Й. – кандидат фізико-математичних наук, доцент;

Гатала І. – аспірант;

Юрчишин Л.Д. – кандидат хімічних наук, редактор журналу навчально-дослідного центру напівпровідникового матеріалознавства.

- [1] L.-D. Zhao, V. P. Dravid, M. G. Kanatzidis. *Energy Environ. Sci.*, 7, 251 (2014).
- [2] J. R. Sootsman, D. Y. Chung, M. G. Kanatzidis. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 48, 8616 (2009).
- [3] A.V. Dmitriev, I.P. Zvjagin, *UFN*, 180(8), 821 (2010).
- [4] J.C. Zheng., *Front. Phys. China*, 3(3), 269 (2008).
- [5] A.O. Epremjan, V.M. Arutjunjan, A.I. Vaganjan, *International scientific journal for alternative energy and ecology*, 5(25), 7 (2005).
- [6] M.A. Lop'yanko, S.I. Mudryy, S.V. Optasyuk, T.O. Semko, T.S. Lyuba, H.D. Mateyik, I.V. Horichok, Ya.S. Yavors'kyu. *FKhTT*, 17(2), 188 (2016).
- [7] V.P. Vedenev, S.P. Kryvoruchko, E.P. Sabo. *FTP*, 32 (3), 268 (1998).
- [8] Y.G. Sha, R.F. Brebrick. *J. Electron. Mater.*, 18(3), 421 (1989).
- [9] U. Kattner, H.L. Lukas, G. Petzow, *J. Less-Common. Met.*, 114(1), 129 (1985).
- [10] D. Baltrunas, S. Motiejunas, E. Rogacheva, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 97, 131 (1986).
- [11] H.T. Alekseeva, M.V. Vedernykov, E.A. Huryeva, L.V. Prokof'eva, Yu.Y. Ravych. *FTP*, 34(8), 935 (2000).
- [12] L.V. Prokof'eva, Yu.Y. Ravych, D.A. Pshenay-Severyn, P.P. Konstantynov, A.A. Shabaldyn. *FTP*, 44(6), 742 (2010).
- [13] P. Gille, M. Muhlberg, L. Parthier, P. Rudolph. *Crystal Res. and Technol.*, 19 (7), 881 (1984).
- [14] X. Gao, M. Daw. *Phys. Rev. B*, 77, 033103 (2008).
- [15] S. Perlt, Th. Hoche, J. Dadda, E. Muller, P. Bauer Pereira, R. Hermann, M. Sarahan, E. Pippel, R. Brydson. *Journal of Solid State Chemistry*, 193, 58 (2012).
- [16] O. Falkenbachr, A. Schmitzz, D. Hartung, T. Dankworf, G. Koch, L. Kienlea, P. J. Klar, E. Muellerr,
- [17] S. Schlechtr. *The 2014 International Conference on Thermoelectrics*, July 6-10, 2014, Nashville, Tennessee, USA.
- [18] D.M. Freik, C.A. Kryskov, I.V. Horichok, T.S. Lyuba, O.S. Krynytsky, O.M. Rachkovsky, *Journal of Thermoelectricity*, 2, 42 (2013).
- [19] D.M. Freyik, R. Ya. Mykhayl'onka, V.M. Klanichka, *Fizyka i khimiya tverdoho tila*, 5(1), 173 (2004).
- [20] E. Miller, K. Komarek, I. Cadoff. *Journal of applied physics*, 32(11), 4257 (1961).
- [21] S.V. Ovsyannykov, V.V. Shchennykov, *Pys'ma v ZhETF*, 80(1), 41 (2004).
- [22] Y.-L. Pei, Y. Liu. *Journal of Alloys and Compounds*, 514, 40 (2012).

І.В. Горічок, Л.І. Никируй, М.О. Галушчак, С.І. Мудрий, Т.О. Семко, Л.Й. Межиловська та ін.

I.V Horichok¹, L.I. Nykyruy¹, M.O. Galushchak², S.I. Mudrij³, T.O. Semko¹,
L.J. Megilovska¹, I.S. Gatala¹, L.D. Yurchyshyn¹

Synthesis and Thermoelectric Properties of PbTe-SnTe Solid Solutions

¹*Vasyl Stefanyk Prekarpathian National University, Shevchenko Str., 57, Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, e-mail: fcss@pu.if.ua*

²*Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas, 15, Carpathian Str., Ivano-Frankivsk, 76001, Ukraine*

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

There are presents X-ray results and measurements of thermoelectric parameters (thermoelectric electromotive force α , specific electrical conductivity σ , and coefficient of thermal conductivity k) for materials on the base of PbTe-SnTe system. The dimensionless thermoelectric figure of merit $ZT \approx 0,3$ received for thermoelectric samples $p\text{-Pb}_{0,4}\text{Sn}_{0,6}\text{Te}$ obtained by cold pressing method in complex with annealing.