

М.А. Лоп'яно¹, С.І. Мудрий², С.В. Оптасюк³, Т.О. Семко¹, Т.С. Люба³,
Г.Д. Матеїк⁴, І.В. Горічок¹, Я.С. Яворський¹

Термоелектричні властивості легованого сріблом плюмбум телуриду

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

²Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 8, Львів 79005, Україна

³Кам'янець - Подільський національний університет імені Івана Огієнка, вул. Уральська, 1,
Кам'янець-Подільський, 32300, Україна

⁴Івано – Франківський національний технічний університет нафти і газу, вул. Карпатська 15,
Івано-Франківськ, 76000, Україна

Проведено синтез та досліджено структурні і термоелектричні властивості легованого сріблом плюмбум телуриду з концентрацією домішки 0.3, 0.5, 1.0 ат.%. Встановлено, що при концентрації домішки > 0.5 ат. % у зразках PbTe:Ag присутня фаза чистого свинцю Pb, що зумовлено досягненням межі розчинності домішки. Визначено вплив температури відпалу дослідних зразків на коефіцієнти Зеебека, теплопровідності та питомої електропровідності.

Ключові слова: плюмбум телурид, легування, термоелектричні властивості.

Вступ

Домішка срібла у плюмбум телуриді може проявляти як акцепторні, заміщуючи атоми плюмбуму, так і донорні, розміщуючись у міжвузлових порожнинах, властивості [1]. Цей факт ускладнює отримання матеріалу із заданою провідністю, і тому, на практиці для отримання матеріалу р-типу провідності срібло використовується нечасто. Натомість, значно активніше досліджуються і застосовуються такі домішки, як натрій і талій. Проте, при їх використанні існує ряд проблем, оскільки Тl досить токсичний, а Na надзвичайно чутливий до умов зберігання та використання. Таким чином срібло може бути альтернативою вищезгаданим матеріалам, що використовуються для отримання р-PbTe. Крім того, в останні роки активно досліджуються багатокомпонентні системи, що містять значну кількість срібла LAST (PbAgSbTe) і характеризуються високою термоелектричною добротністю. Тому дослідження особливостей поведінки Ag у PbTe може бути основою для розуміння процесів у більш складних системах на зразок LAST.

Структурні і термодинамічні властивості системи

Pb-Te-Ag вивчалися у роботі [2-4]. З телуром срібло утворює ряд тугоплавких сполук, що треба враховувати при синтезі. У роботі [5], 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 Зеебека [6]. Електрофізичні властивості PbTe-Ag досліджувались у роботах [7-9]. 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 [7] досягнуто концентрації носіїв $p \approx 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, а у роботі [8] - $p \approx 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Таким чином, встановлення факторів, що впливають на поведінку домішки Ag, є актуальною задачею.

I. Методика експерименту

Синтез матеріалів проводили у вакуумованих до залишкового тиску 10^{-4} Па кварцових ампулах. Використовували речовини з вмістом основного компоненти 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 С/год до температури 330 °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 $d = 5$ мм та $h \approx 8$ мм піддавали відпалу на повітрі при температурі $T = 228$ °С або $T = 300$ °С на протязі 5 годин.

Фазовий склад і структуру синтезованих злитків та зразків досліджували Х-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 вибірових зразків в ізотропному наближенні для параметрів зміщення атомів проведено методом

Рітвельда за допомогою програми FullProf.2k (версія 5.30).

Коефіцієнт термо-ЕРС α , питому електропровідність σ та коефіцієнт теплопровідності k визначали за описаними у роботах [10, 11] методами.

II. Результати та їх обговорення

Результати Х-дифракційних досліджень представлено у табл. 1, та на рис. 1. Зразки легованого матеріалу та з вмістом домішки 0.3 ат. % є однофазними незалежно від температури відпалу. При вищих концентраціях домішки проявляються сліди фази чистого свинцю.

Залежність параметра елементарної комірки від кількості введеного срібла характеризується немонотонною залежністю з максимумом, положення якого залежить від температури відпалу зразків. При

Table 1

The results of X-diffraction analysis and measurement of the Hall effect (at room temperature) extruded and annealed samples PbTe: Ag (stuckrunny type NaCl, space group Fm-3m).

Зразок	Хімічний склад	Умови приготування		Фазовий склад	Параметр елементарної комірки a , Å ⁻¹	Концентрація носіїв $n \cdot 10^{-18}$, см ⁻³	Рухливість μ , см ² /(В·с)
		Тиск пресування, ГПа	Температура відпалу, С				
15-18 2S	Pb _{0.5} Te _{0.5}	1.5	228	PbTe	6.4565	4.9	124.5
15-22 1S	Pb _{0.5} Te _{0.5} +0.3at.%Ag	1.5	228	PbTe	6.4561	0.85	15.7
15-22 2S	Pb _{0.5} Te _{0.5} +0.3at.%Ag	1.5	300	PbTe	6.4570	1.6	21.8
15-23 1S	Pb _{0.5} Te _{0.5} +0.5at.%Ag	1.5	228	PbTe, сліди Pb	6.4571	1.2	16.6
15-23 2S	Pb _{0.5} Te _{0.5} +0.5at.%Ag	1.5	300	PbTe, сліди Pb	6.4553	0.56	34.7
15-21 1S	Pb _{0.5} Te _{0.5} +1at.%Ag	1.5	228	PbTe, сліди Pb	6.4552	0.64	32
15-21 2S	Pb _{0.5} Te _{0.5} +1at.%Ag	1.5	300	PbTe, сліди Pb	6.4554	0.61	38.5

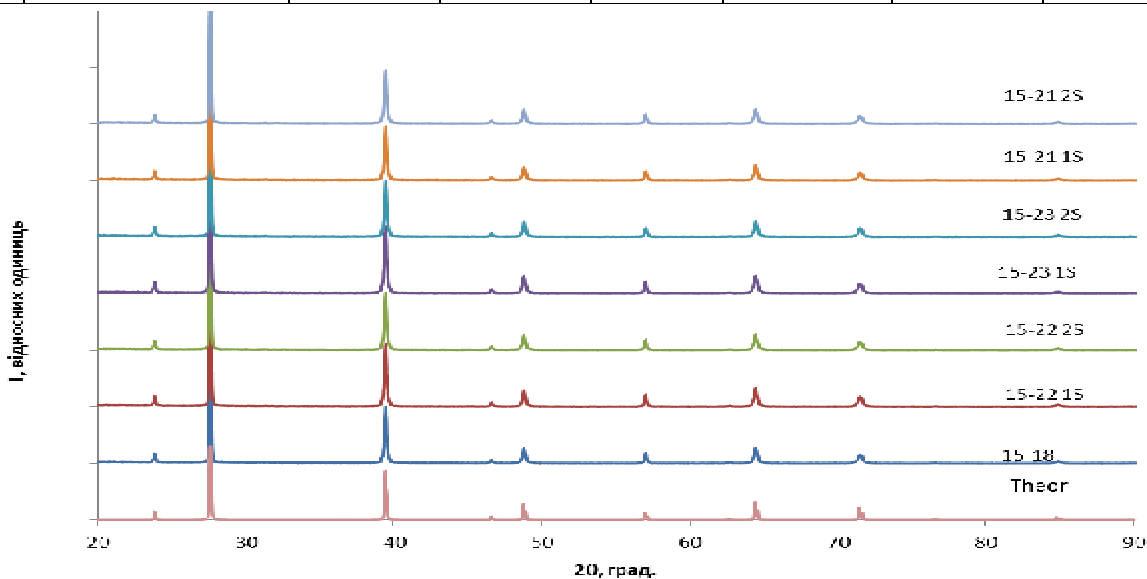
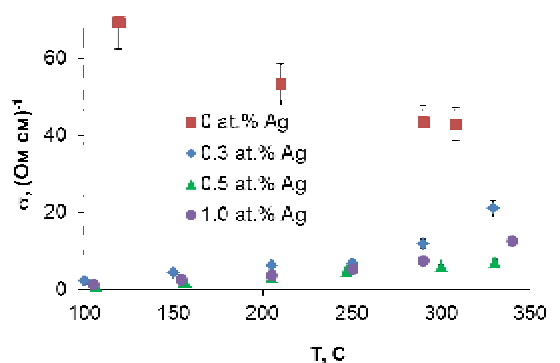
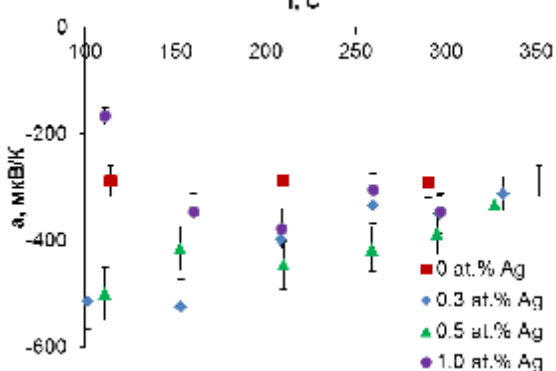


Fig. 1. The diffraction patterns of samples with different content of impurities of silver (see. Table 1).

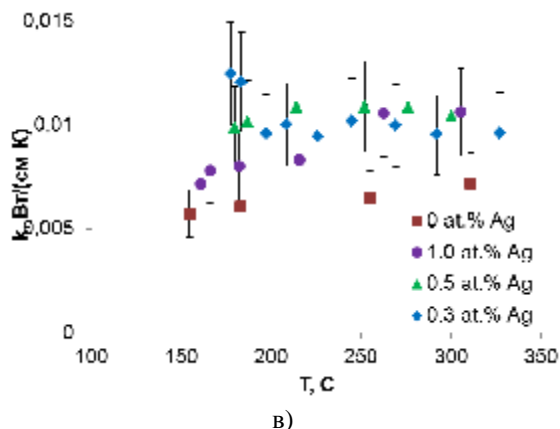
температурі відпалу 228 °С максимум відповідає концентрації 0.5 ат.% Ag, а при температурі відпалу 300 °С – 0.3 ат.%. Подібні закономірності характерні і для залежностей холлівської концентрації



а)



б)



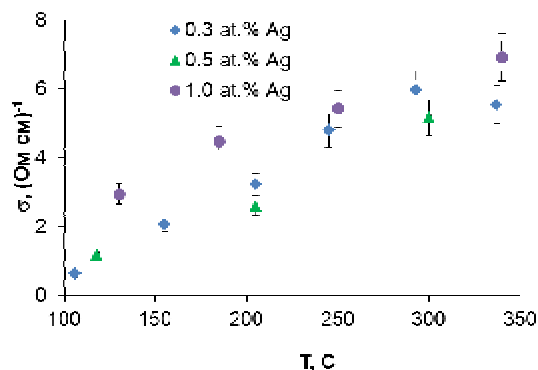
в)

Fig. 2. Temperature dependence of conductivity σ (a), thermoelectric coefficient α (b) and thermal conductivity k (c) samples PbTe(■), PbTe: Ag (0.3 atm.%) (●), PbTe: Ag (0.5 atm.%) (▲), PbTe: Ag (1.0 atm.%) (◇) pressed under the pressure of 1.5 GPa and annealed at 228 °C.

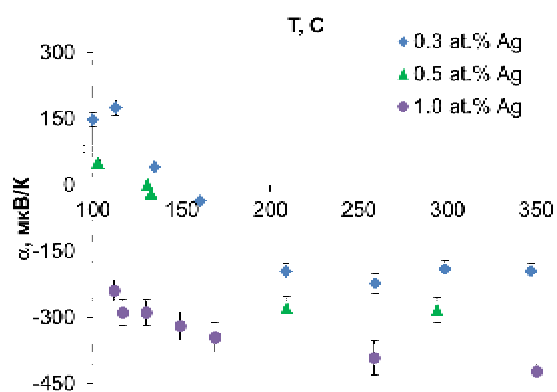
та рухливості від кількості введеного срібла (табл.1).

Зразки бездомішкового плумбум телуриду отримані зі злитку з стехіометричної шихти методом холодного пресування з відпалом на повітрі при температурі 228 °С характеризуються n-типом провідності. Легування сріблом призводить до значного зменшення електропровідності, але

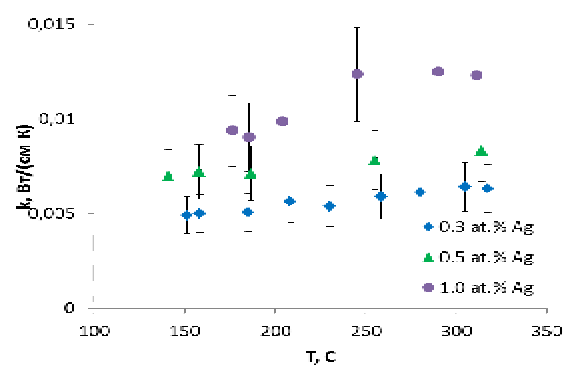
переходу в р-тип не відбувається. Коефіцієнт термо-ЕРС зразків з вмістом домішки 0.3 та 0.5 ат. % Ag є



а)



б)



в)

Fig. 3. Temperature dependence of conductivity σ (a), thermoelectric coefficient α (b) and thermal conductivity k (c) samples PbTe(■), PbTe: Ag (0.3 atm.%) (◇), PbTe: Ag (0.5 atm.%) (▲), PbTe: Ag (1.0 atm.%) (●) pressed under the pressure of 1.5 GPa and annealed at 300 °C.

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 термо-ЕРС зразків з вмістом домішки 1 ат. % Ag характеризується немонотонною залежністю з максимумом 400 мкВ/К при 200 °С. Коефіцієнт теплопровідності зростає з збільшенням кількості домішки від 0 до 0.5 ат.% Ag. При вищих концентраціях срібла спостерігається його

зменшення. Причому, для концентрації 1.0 ат.% Ag нахил залежності $k(T)$ є відмінним від нахилів кривих, що характеризують зразки з вмістом срібла 0.3 та 0.5 ат. % Ag.

При збільшенні температури відпалу до 300 °С для зразків з концентрацією домішки 0.3 та 0.5 ат. % Ag при температурах нижче 150 С спостерігається перехід у р-тип провідності та зменшення коефіцієнта термо-ЕРС. Питома електропровідність усіх зразків чисельно не суттєво відрізняється від аналогічних значень отриманих на зразках відпалених при температурі 228 °С. Проте серед зразків відпалених при 300 °С найвищими значеннями усіх вимірюваних параметрів володіє зразок з вмістом 1.0 ат.% Ag.

Таким чином можна констатувати слабку акцепторну дію срібла у РbТе для встановлення причин якої необхідним є проведення кристалохімічного чи термодинамічного аналізу дефектної підсистеми. Проте, на основі встановленого збільшення сталої ґратки з ростом вмісту Ag та появи слідів фази чистого свинцю, можна зробити висновки 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.

Висновки

1. Домішка срібла у п्लомбум телуриді проявляє слабку акцепторну дію, концентрація акцепторних дефектів є значно нижчою за концентрацію введених атомів Ag. Проте матеріал характеризується високими значеннями коефіцієнта Зеебека, що при 0.3-0.5 ат.% Ag становить ≈ 500 мкВ/К.

2. На основі результатів Х-променевого дослідження та вимірювання ефекту Холла встановлено, що найбільш ймовірним механізмом легування є заміщення атомами аргентуму у кристалічній ґратці атомів п्लомбуму.

Лоп'яно М.А. – кандидат фізико-математичних наук, доцент;

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

Оптасюк С.В. - кандидат фізико-математичних наук, доцент;

Семко Т.О. – аспірант;

Люба Т.С. – старший лаборант, асистент за сумісництвом;

Матеїк Г.Д. - кандидат фізико-математичних наук, доцент;

Горічок І.В – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник;

Яворський Я.С. - кандидат фізико-математичних наук.

- [1] B.A. Volkov, L.I. Rjabova, D.R.Hohlov, UFN, 178(8), 875 (2002).
- [2] W. Gierlotka, J. Lapsa and K. Fitzner, Journal of Phase Equilibria and Diffusion, 31(6), 509 (2010).
- [3] M.K. Sharov, Inorganic Materials, 44(6), 569 (2008).
- [4] M.K. Sharov, Russian Journal of Inorganic Chemistry, 54(1), 33 (2009).
- [5] K. Hoang, D. Mahanti, and P. Jena, Phys. Rev. B 76, 115432 (2007).
- [6] A.V. Dmitriev, I.P. Zvjagin, UFN, 180(8), 821 (2010).
- [7] M.K. Sharov, Fizika i tehnika poluprovodnikov, 46(5), 613 (2012).
- [8] L. D. Borisova, Phys. Stat. Sol. A 53, K 19 (1979).
- [9] S. Dow, M. W. Oh, B. S. Kim, S. D. Park, B. Min, H. W. Lee, D. M. Wee, Journal of Applied Physics 108, 1137709 (2010).
- [10] D.M. Freik, C.A. Kryskov, I.V. Horichok, T.S. Lyuba, O.S. Krynytsky, O.M. Rachkovsky, Journal of Thermoelectricity 2, 42 (2013).
- [11] D.M. Freik, R.Ja. Mihajl'onka, V.M. Klanichka, Fizika i himija tverdogo tila 5(1), 173 (2004).

M.A. Lopyanko¹, S.I. Mudrij², S.V. Optasyuk³, T.O. Semko¹, T.S. Luba³,
G.D. Mateik⁴, I.V. Gorichok¹, YA.S. Jaworski¹

The Thermoelectric Properties of Silver Doped of Lead Telluride

¹*Prikarpatsky natsionalny University imeni Vasil Stefanik*

vul. Shevchenko, 57, Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, e-mail: fcss@pu.if.ua

²*Lvivsky natsionalny University imeni Ivana Frank, vul. Kiril i Mefodiya, 8, Lviv 79005, Ukraine*

³*Kam'yanets - Podilsky natsionalny University imeni Ivana Ogiienka, vul. Uralska 1,*

Kamianets-Podilsky, 32300, Ukraine

⁴*Ivano - Frankivsky natsionalny tehniczny University Nafti i gas, vul. Karpatska 15, Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine*

The synthesis and study the structure and thermoelectric properties of silver doped of lead telluride with impurity concentration of 0.3, 0.5, 1.0 at.%. Established that in the samples PbTe: Ag with impurity concentration > 0.5 at. % Ag present phase pure lead, due to reaching the solubility of impurities. The influence of temperature of annealing on Seebeck coefficient, thermal conductivity and specific conductivity was identified.