

М.О.Галушак<sup>1</sup>, І.В. Горічок<sup>1</sup>, Т.О. Семко<sup>2</sup>, С.І. Мудрий<sup>3</sup>,  
С.В. Оптасюк<sup>4</sup>, Р.О. Дзумедзей<sup>2</sup>

## Термоелектричні властивості твердих розчинів PbSnAgTe

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

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

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

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

Досліджено фазовий склад і термоелектричні властивості твердих розчинів Pb<sub>16</sub>Sn<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>Te<sub>20</sub> Pb<sub>14</sub>Sn<sub>4</sub>Ag<sub>2</sub>Te<sub>20</sub>. 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 Pb<sub>18</sub>Ag<sub>1</sub>Sb<sub>1</sub>Te<sub>20</sub> [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<sup>-4</sup> 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 Pb<sub>16</sub>Sn<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>Te<sub>20</sub> та Pb<sub>14</sub>Sn<sub>4</sub>Ag<sub>2</sub>Te<sub>20</sub>. Фазовий склад аналогічний раніше дослідженим матеріалам системи Pb-Ag-Te (рис. 1): основна фаза PbTe, структурний тип NaCl; додатковою фазою є Ag<sub>10.6</sub>Te<sub>7</sub>. 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	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.

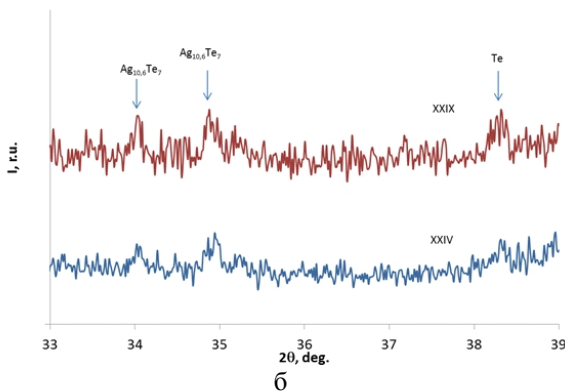
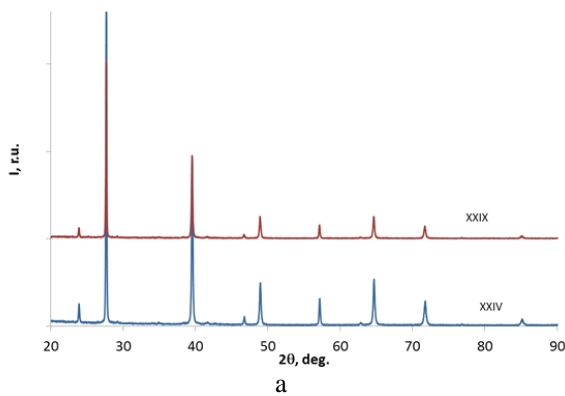


Рис. 1. Дифрактограми твердих розчинів  $Pb_{16}Sn_2Ag_2Te_{20}$  (XXIV) та  $Pb_{14}Sn_4Ag_2Te_{20}$  (XXIX) (а) та фрагмент дифрактограми в області виявлених рефлексів додаткових фаз (б).

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.

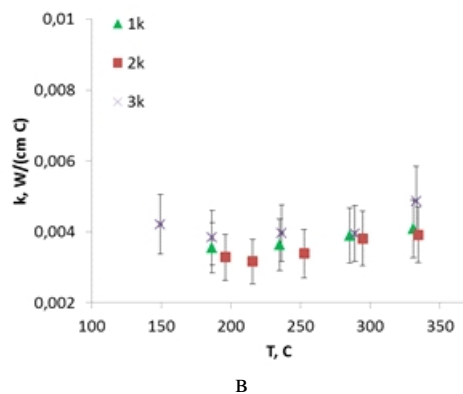
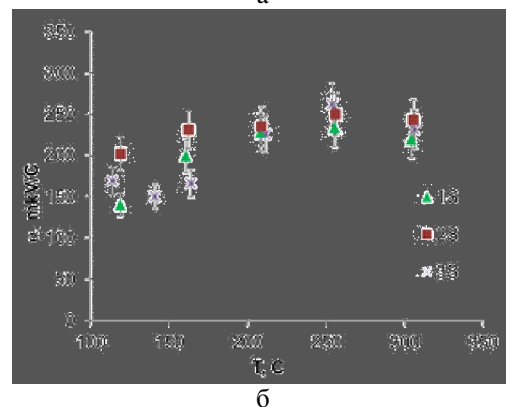
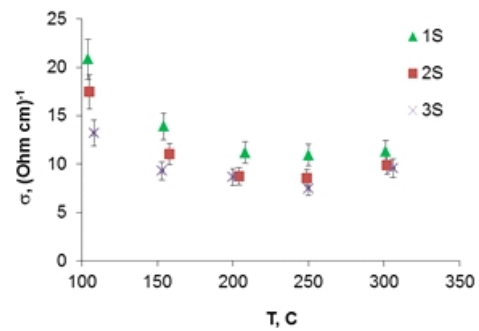


Рис. 2. Температурні залежності питомої електропровідності  $\sigma$  (а), коефіцієнта термо-ЕРС  $\alpha$  (б) та коефіцієнта теплопровідності  $\kappa$  (в) зразків  $Pb_{14}Sn_4Ag_2Te_{20}$  отриманих при різних технологічних факторах (див. табл. 1).

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 <sup>3</sup>	Рент. густ., г/см <sup>3</sup>
PbTe	1Sb	2	15	230	5	8.19	8,268
Pb <sub>17</sub> Ag <sub>3</sub> Te <sub>20</sub>	1Sa	2	15	230	5	7.90	8,2517
	1Sb	2	15	230	5	7.90	
Pb <sub>16</sub> Sn <sub>2</sub> Ag <sub>2</sub> Te <sub>20</sub>	1Sa	2	15	230	5	7.88	8,3250
Pb <sub>14</sub> Sn <sub>4</sub> Ag <sub>2</sub> Te <sub>20</sub>	1S	2	15	230	5	7.75	8,3207
	2S	2	30	320	2	7.79	
	3S	2	60	320	2	7.87	
Pb <sub>14</sub> Sn <sub>4</sub> Ag <sub>2</sub> Te <sub>20</sub>	1	1	30	500	0,25	7,05	

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

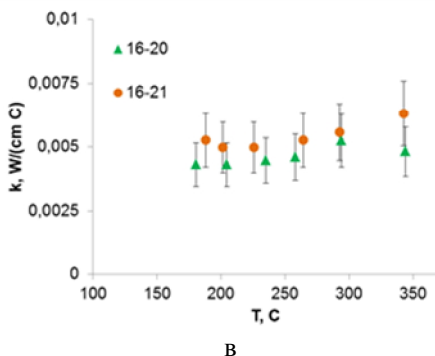
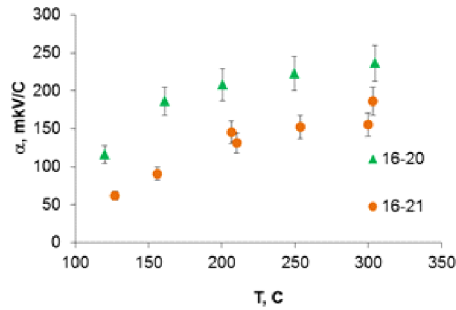
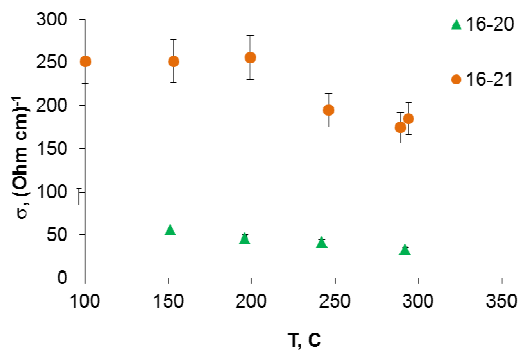


Рис. 3. Температурні залежності питомої електропровідності  $\sigma$  (а), коефіцієнта термо-ЕРС  $\alpha$  (б) та коефіцієнта теплопровідності  $k$  (в) зразків Pb<sub>16</sub>Sn<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>Te<sub>20</sub> (зразок 16-20) та Pb<sub>14</sub>Sn<sub>4</sub>Ag<sub>2</sub>Te<sub>20</sub> (зразок 16-21) відпалених при 500 °С.

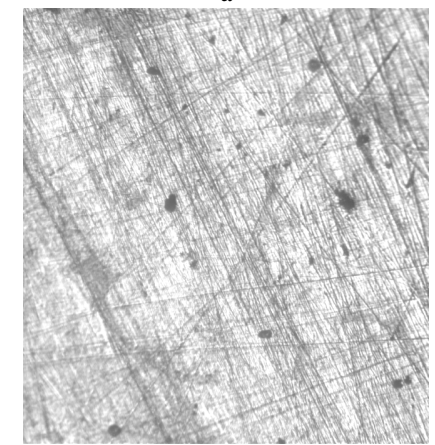


Рис. 4. Мікрофотографії поверхні зразка 16-20 при 100х кратному збільшенні до відпалу (а) та після відпалу при 500 °С (б).

збільшенні температури відпалу до 500 °С (рис. 3). У випадку складу з більшим вмістом олова питома електропровідність при 300 °С становить  $\approx 180$  (Ом см)<sup>-1</sup>, коефіцієнт термо-ЕРС  $\approx 180$  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<sup>-3</sup>, 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) -  $\approx 35$  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. Haluschak<sup>1</sup>, І.В. Horichok<sup>2</sup>, Т.О. Semko<sup>2</sup>, С.І. Mydryi<sup>3</sup>,  
S. Optasyuk<sup>4</sup>, R.O Dzumedzey<sup>2</sup>

## Thermoelectric Properties of Solid Solutions PbSnAgTe

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

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

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

<sup>4</sup>Ivan 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.