

І.В. Горічок¹, Л.І. Никируй¹, М.О. Галушак², М.А. Лоп'янко¹,
Т.О. Семко¹, О.Л. Соколов¹

Структура і властивості матеріалів на основі систем Ag-Pb-Sb-Te з високою термоелектричною добротністю

¹Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна

²Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу, вул. Карпатська, 15,
Івано-Франківськ, 76001, Україна

Проведено огляд робіт присвячених дослідженню термоелектричних, термодинамічних і механічних властивостей високоефективних термоелектричних матеріалів у системі Ag-Pb(Sn)-Sb-Te. Показано, що на їх основі можна отримувати як p-, так і r-вітки термоелектричних перетворювачів з параметром безрозмірної термоелектричної добротності $ZT \approx 1,5-2,0$.

Ключові слова: LAST, плюмбум телурид, термоелектричні властивості.

Стаття постуила до редакції 23.11.2015; прийнята до друку 15.12.2015.

Вступ

Одним із найбільш важливих та пріоритетних напрямків світових наукових досліджень є розробка нових енергозберігаючих технологій, створення ефективних відновлювальних джерел енергії, використання теплових відходів, автономних джерел енергії, тощо. Це зумовлено усвідомленням вичерпності викопних видів палива та значними викидами в атмосферу при їх спалюванні шкідливих газів, які забруднюють оточуюче середовище, пошкоджують озоновий шар Землі та викликають глобальні зміни клімату. При цьому на одне із перших місць виходять дослідження, пов'язані із прямим перетворенням теплової енергії в електричну. Одним з основних аргументів при цьому є те, що термоелектричні перетворювачі є одними з найнадійніших джерел електроенергії з ресурсом безперервної роботи десятки років [1-6].

Ефективність термоелектричних матеріалів визначається безрозмірною термоелектричною добротністю (ZT):

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

де S, σ , k, T – коефіцієнт Зеебека, питома електропровідність, коефіцієнт теплопровідності та абсолютна температура, відповідно [1-6].

Параметр Z пов'язаний із коефіцієнтом корисної дії залежністю [7]

$$\eta = \frac{T_h - T_c}{T_h} \cdot \frac{\sqrt{1 + ZT} - 1}{\sqrt{1 + ZT} + \frac{T_c}{T_h}}$$

Тут T_h , T_c – температура гарячого та холодного кінців термоелемента.

Найбільш поширені сучасні термоелектричні генератори працюють на основі матеріалів, для яких $ZT \approx (0.5-1.0)$ [1, 2, 8]. Збільшення даного параметра до значень $ZT \approx (1.5-2.0)$ дозволить суттєво розширити область використання перетворювачів. Значною перешкодою на цьому шляху є взаємопов'язаність величин S, σ , k, що не дозволяє покращувати один з параметрів, не погіршуючи при цьому інший [6].

Основними шляхами отримання матеріалів з високими значеннями ZT є пошук нових матеріалів або модифікація властивостей вже відомих. Причому, другий спосіб має ряд переваг, оскільки, можна використовувати вже розроблену технологію базового матеріалу.

Серед термоелектричних матеріалів, що вже використовуються для виготовлення генераторів електричної потужності, слід відзначити плюмбум телурид PbTe. Використовуючи нелегований матеріал, можна досягнути $ZT \approx (0.7-0.8)$ [5-6]. Проте, основні його параметри можна ефективно змінювати шляхом легування та створення твердих розчинів [9-15]. Особливо перспективною домішкою при цьому є сурма [11-14]. Заміщуючи йони плюмбуму, стибій (Sb), який у валентній оболонці має на один електрон більше у порівнянні з атомом Pb, віддає його у зону

провідності, що зумовлює ріст концентрації вільних носіїв n-типу та питомої електропровідності. У твердих розчинах $PbTe-Sb_2Te_3$, термоелектричні властивості можуть бути додатково покращеними за рахунок зменшення теплопровідності внаслідок ефективного розсіювання фононів на точкових дефектах кристалічної ґратки [15].

В останні роки значного приросту термоелектричної ефективності матеріалів на основі північного телуриду досягнуто завдяки створенню нового класу сполук $Ag_xPb_mSb_{2-x}Te_{m+2}$ (LAST) [16-20]. Атоми аргентуму та стибію у цих матеріалах займають позиції у катіонній підґратці (рис.1) [18] і, оскільки, перший є акцептором, а інший донором, скомпенсовують електричну дію одного, не впливаючи суттєвим чином на концентрацію носіїв. Проте, створювані нанорозмірні порушення періодичності кристалічної ґратки в областях збагачених Ag і Sb [16] ефективно розсіюють фонони, що призводить до значного зменшення теплопровідності. При цьому, термоелектричні властивості різко залежить від величин m , x та умов експерименту, при якому матеріали були отримані [20]. Крім того, згідно [21], LAST матеріали характеризуються неоднорідним електронним розподілом, у якому зустрічаються фази з концентрацією носіїв $0,2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ та $2,0 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Перша з них характерна для областей збагачених аргентумом, а друга – стибієм. Причому, якщо у другому випадку встановлено, що за високу концентрацію носіїв відповідає фаза $PbTe:Sb$, то у першому – існують труднощі з однозначною інтерпретацією. Зокрема встановлено, що це точно не є фаза $AgSbTe_2$. Можлива фаза, присутність якої могла б пояснити спостережувану збільшену електронну область – Ag_2Te , експериментально не спостерігалась, хоча, варто відзначити, що межа ідентифікації фаз обраним авторами [21] методом становить $\approx 2\%$. Також автори відзначають можливість існування у кристалах фази Sb_2Te_3 .

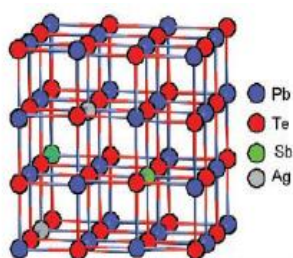
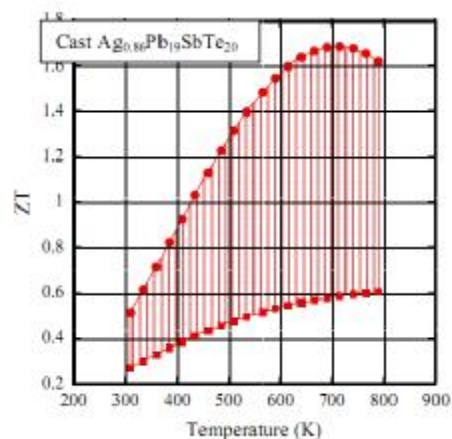


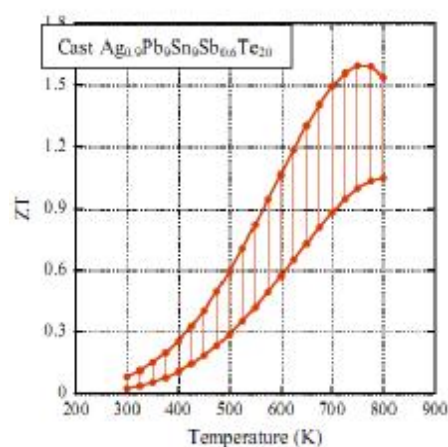
Fig.1. The crystal structure of compounds $AgPb_mSbTe_{2+m}$. [21].

Варто звернути увагу на той факт, що зміною температурних режимів синтезу, охолодження та ін. можна змінювати величину ZT в межах 0,6-1,7 для n-LAST ($AgPbSbTe$), та 1.0-1.6 для p-LAST ($AgPbSnSbTe$) (рис. 2) в діапазоні температур (700-800) К [23]. Також, не менш важливим з практичної точки зору, є той факт, що за найбільш оптимальних умов безрозмірна термоелектрична добротність пресованих зразків мало відрізняються від злитків (рис. 3).

Таким чином, зважаючи на наявність значної кількості робіт присвячених дослідженню сполук



a)



b)

Fig. 2. The range of values for ZT LAST ($Ag_{0.86}Pb_{19}SbTe_{20}$) and LASTT ($Ag_9Pb_{19}Sn_9Sb_{0.6}Te_{20}$) obtained by different chemical compositions and are technological-conditions [23].

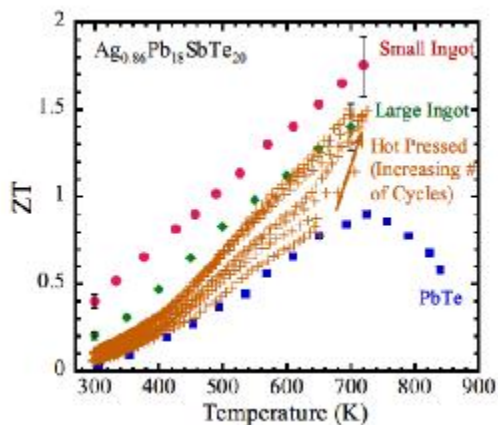


Fig. 3. Comparison of the ZT LAST samples cut from the ingot and hot extruded [23].

LAST та перспективність їх практичного використання, актуальним є проведення аналізу можливих методів отримання вискоелективних термоелектричних матеріалів, а також встановлення впливу технологічних факторів на їх властивості.

I. Термодинамічні властивості і енергетична структура Pb-Ag-Sb-Te

Фазова діаграма системи PbTe-AgSbTe₂ представлена на рис. 4. Видно, що область розчинності AgSbTe₂ у PbTe є відносно неширокою, особливо при низьких температурах в області кімнатної, що й зумовлює виникнення значної кількості преципітатів. Їх можливий тип аналізується у роботах [36], на основі результатів яких можна стверджувати, що основними утвореннями є Ag₂Te та Sb₂Te₃ різних структурних типів.

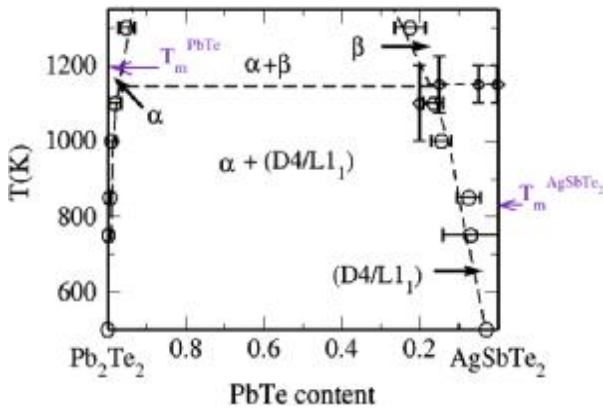


Fig. 4. The phase diagram quasi-binary system PbTe-AgSbSe₂ [34].

Дослідження пружних властивостей сполук LAST здійснено у роботах [38, 41-42]. Так у роботі [38] встановлено, що коефіцієнт пружності значно відрізняється від відповідних значень для бездомішкового плумбум телуриду (табл. 1). Аналогічні результати отримано і для мікротвердості (табл. 2). Зміна хімічного складу матеріалів (LAST) зумовлює зміну його мікротвердості у кілька разів. Варто зазначити, що значні зміни параметра H спостерігаються і при варі-

Table 1

Elastic steel (GPa) and the Debye temperature (in K) for PbTe and AgPb₁₄SbTe₁₆ atoms Ag-Sb placed in the closest nodes [38].

	PbTe (Expt.)	PbTe (Calc.)	AgPb ₁₄ SbTe ₁₆ (Calc. ^a)
C ₁₁	128.1, ^b 105.3 ^c	110.2, ^a 115.7 ^c	63.7
C ₁₂	4.4, ^b 7.0 ^c	5.7, ^a 4.2 ^c	33.5
C ₁₃			9.0
C ₂₂			53.9
C ₂₃			9.1
C ₃₃			100.6
C ₄₄	15.1, ^b 13.2 ^c	14.3, ^a 14.3 ^c	9.6
C ₅₅			13.1
C ₆₆			34.0
Θ _D	168 K ^b	209 K ^a	189 K

ації технологічних параметрів отримання зразків. Наприклад, для зразків N43 та N48 однакового хіміч-

ного складу мікротвердість відрізняється у 2,5 рази [41].

У роботах [41-42] досліджено також температурні залежності мікротвердості, модуля Юнга і коефіцієнта Пуассона (рис. 5). Зокрема встановлено, що при охолодженні/нагріванні зразка з швидкістю ≥ 5 K/хв температурна залежність модуля Юнга характеризується наявністю гістерезису. При охолоджен-

Table 2

The chemical composition (mol. Often.) Averages microhardness H_{mean} H_{stdev} and standard deviation for 17 samples of n-type Ag_aPb_bSb_cTe_d [41].

Spec. ID	Ag a	Pb b	Sb c	Te d	H _{mean} (GPa)	H _{stdev} (GPa)
N33	0.030	0.422	0.042	0.506	0.922	0.174
N35	0.043	0.427	0.034	0.496	0.798	0.068
N37	0.017	0.427	0.043	0.513	0.727	0.107
N39	0.015	0.467	0.017	0.501	0.740	0.126
N40	0.006	0.480	0.011	0.503	0.526	0.063
N41	0.008	0.464	0.021	0.506	0.592	0.057
N42	0.011	0.454	0.030	0.505	0.855	0.186
N43	0.011	0.454	0.030	0.505	0.641	0.071
N48	0.025	0.446	0.028	0.501	0.768	0.053
N49	0.020	0.455	0.024	0.502	0.687	0.060
N50	0.009	0.472	0.016	0.503	0.578	0.039
N51	0.016	0.442	0.034	0.509	0.652	0.095
N52	0.021	0.450	0.026	0.502	0.660	0.061
N53	0.015	0.468	0.016	0.501	0.645	0.073
N54	0.043	0.427	0.034	0.496	0.743	0.102
N55	0.017	0.417	0.050	0.517	0.772	0.108
N58	0.011	0.454	0.030	0.505	0.548	0.075

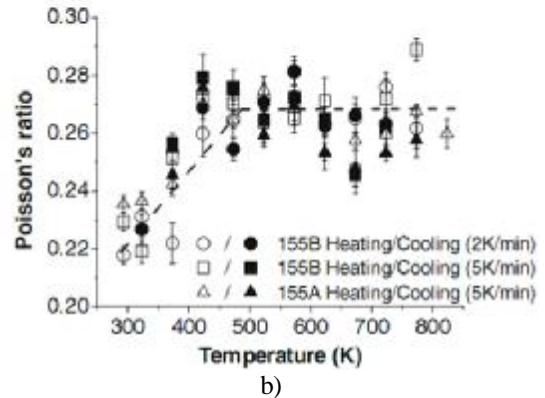
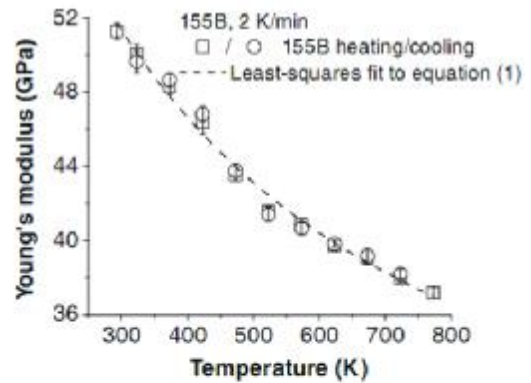


Fig. 5. Temperature dependence of Young's modulus (a) and Poisson's ratio (b) samples LAST [41].

ні/нагріванні зразка з швидкістю 2 K/хв такий ефект відсутній.

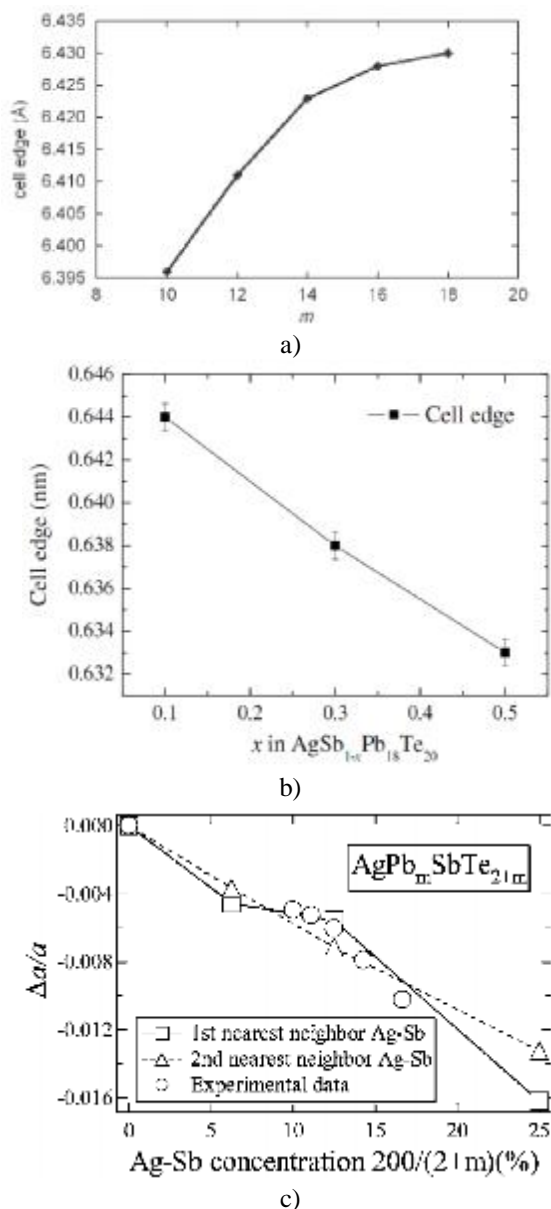


Fig. 6. a - the dependence of the lattice parameter $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$ of the number m [22]; b - change in lattice parameter $\text{AgSb}_{1-x}\text{Pb}_{18}\text{Te}_{20}$, as a function of x [27]; c - parameters dependence of the lattice $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$ on the ratio $(\text{AgSb}) / (\text{PbTe})$ for two possible cases: location is Arhentu and antimony atoms (in the next and subsequent nodes for the next) [38].

Дослідження механічних і термоелектричних властивостей та впливу на них пористості, добавок нанопорошків SiC, ZnO та технологічних факторів гарячого пресування здійснено у роботі [7]. Синтез сполук складу $\text{Ag}_{0.86}\text{Pb}_{19}\text{SbTe}_{20}$ проводили при температурі ≈ 1350 K протягом ≈ 10 год, охолодження – протягом 24 год. Пресування проводили подаючи та знімаючи навантаження у кілька етапів; максимальний тиск пресування – 60 МПа (витримка – ≈ 1 год), максимальна температура – 823 K.

Значення модуля Юнга при кімнатній температурі ($58,4 \pm 0,6$) ГПа, а коефіцієнт термічного розширення – $20 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для злитка та $24 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для пресованого зразка $\text{Ag}_{0.86}\text{Pb}_{19}\text{SbTe}_{20}$ (для злитку PbTe дана вели-

чина становить $20,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Встановлено, що температурні залежності модуля Юнга, модуля усестороннього стискування та коефіцієнта Пуассона практично співпадають як для злитків, так і пресованих зразків з різною пористістю. З іншого боку, термоелектрична добротність Z з ростом пористості зростає. На рис. 6.а представлено залежності параметра елементарної комірки сполук LAST від величини параметра m , а на рис.6.б – від кількості стибію. Спостережувані залежності виглядають логічними, зважаючи на те, атомні радіуси атома стибію є меншим за атомний радіус плюмбуму. Зазначимо, що атомні радіуси аргентуму та і плюмбуму є практично однакові [40].

З рис. 5.в бачимо, що суттєвою є залежність параметра елементарної комірки і від відносного місця розташування у ній атомів Ag і Sb. Якщо один з них перебуває у другій координаційній сфері відносно першого то відносна зміна сталої ґратки при зміні величини m характеризується практично лінійною залежністю. Якщо ж ці атоми є найближчими сусідами, то спостерігається відхилення від лінійності, яке підтверджується експериментально. Такі закономірності знаходять пояснення у роботі [38]. На основі розрахунків енергій утворення LAST сполук з атомами у різних координаційних сферах, встановлено, що при малих та великих m ($m = 6$ і $m = 30$) найменшою є енергія при розміщенні пари Ag-Sb у наступній за найближчою координаційній сфері (рис.7). Для проміжних значень, зокрема $m = 14$, енергії розміщення зазначених атомів у першій та другій координаційній сфері один відносно одного є приблизно однаковими.

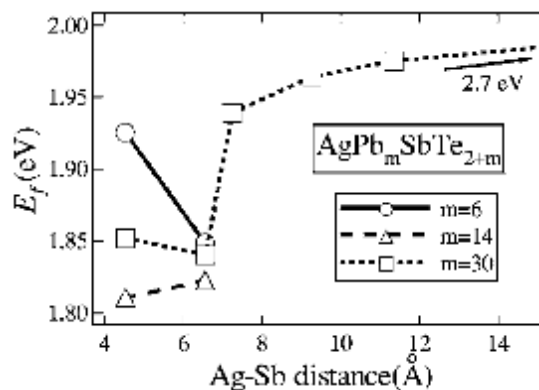


Fig. 7. Enerhiya formation $E_f \text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$ ($m = 6, 14$ and 30) depending on the distance between the Ag and Sb atoms you-values with regard ion relaxation [38].

Структура енергетичних зон досліджуваних систем вивчалась у роботах [33-38] і представлена на рис.8, рис. 9. Встановлено, що ізольовані атоми Аргентуму створюють у валентній зоні резонансні акцепторні стани, а атоми стибію – донорні у зоні провідності (рис.8). В той же час, наявність у кристалічній ґратці одночасно Ag і Sb призводить до змін енергетичної структури, які, окрім хімічного складу, проявляють сильну чутливість і до взаємного розміщення атомів [33].

З рис. 9 видно, що збільшення вмісту AgSbTe_2 у сполуці призводить до значних змін у структурі країв

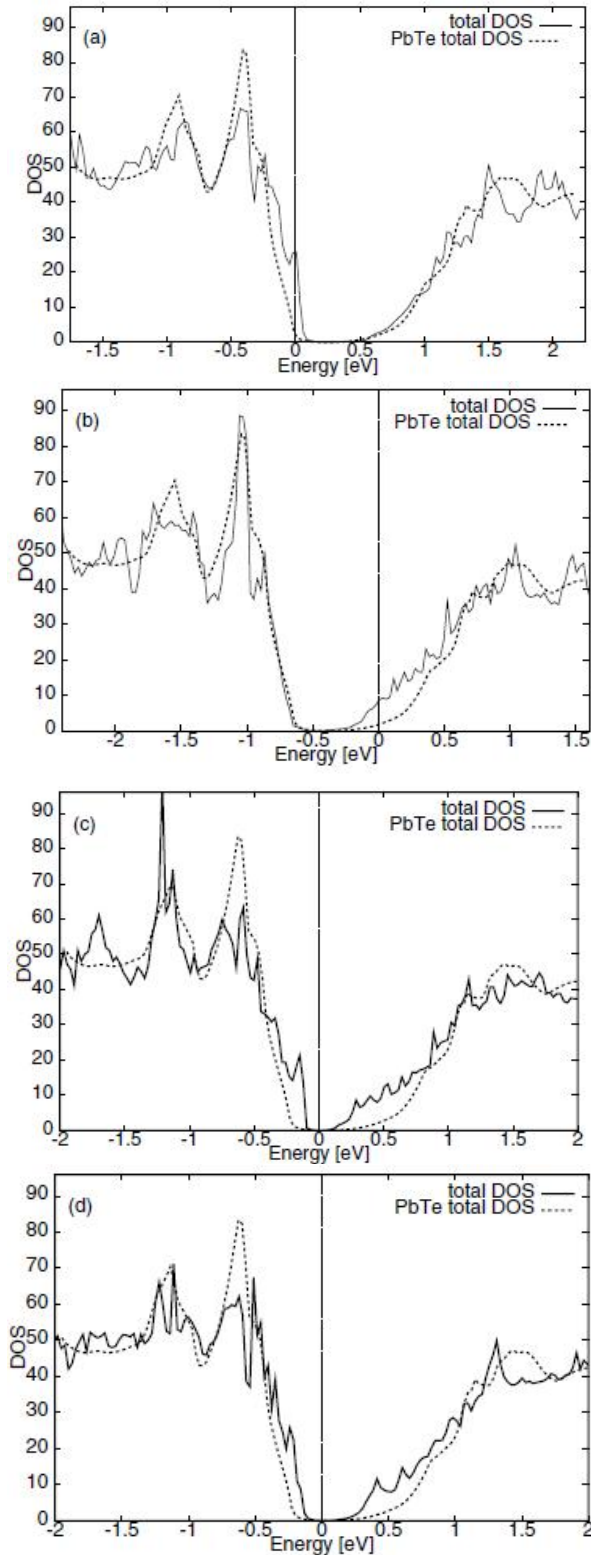


Fig. 8. The density of states in the event of compounds in grating 1st atom Ag (a), 1st atom Sb (b), a pair of atoms chalk-Ag-Sb at a distance of 11.19 Å (c) and 4.57 Å (d). For comparison dashed lines represented density of states undoped PbTe [33].

головних зон, що й визначає суттєві відмінності у термоелектричних властивостях матеріалів з різним

значенням параметра m .

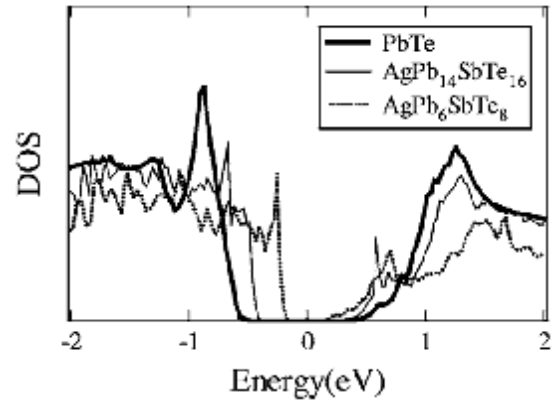


Fig. 9. The density of states of the compounds PbTe, AgPb₁₄SbTe₁₆ and AgPb₆SbTe₈ [36].

II. Термоелектричні властивості LAST

Вже перші дослідження [22,24] систем Ag_xPb_mSb_{2-x}Te_{m+2} дали підстави вважати, що найбільш оптимальними значеннями величини m є 18 (Рис.10). В діапазоні температур (300-800) К питома електропровідність зменшується від ≈ 1800 (Ом см)⁻¹ до ≈ 200 (Ом см)⁻¹. Коефіцієнт Зеебека при цьому зростає від ≈ 120 мкВ/К до ≈ 380 мкВ/К, що є досить хорошим показником. Коефіцієнт теплопровідності у вказаному температурному діапазоні зменшується від $\approx 2,1$ Вт/(м К) до $\approx 1,0$ Вт/(м К). Такі значення основних термоелектричних параметрів забезпечують отримання безрозмірної термоелектричної добротності $ZT > 2$.

Збільшення вмісту свинцю у сполуці LAST понад $m=18$, зменшує його термоелектричну потужність внаслідок зменшення як питомої електропровідності, так і коефіцієнта Зеебека [23].

Дослідження матеріалів системи складу Pb_xAg₂₀Sb_{30-x}Te₅₀ ($x = 3, 4, 5, 6$) також продемонстрували значно нижчу ефективність ($ZT < 1,0$ [2]) у порівнянні з LAST-18.

Варіюванням відношення Ag/Sb можна ефективно змінювати як провідність, так і коефіцієнт Зеебека матеріалу [28]. Як видно з рис. 11, такого роду залежність для AgPb₁₈Sb_{1+x}Te₂₀ характеризується екстремальними точками в діапазоні вмісту сурми від $x = 0$ до $x = 1$. Питомий опір при максимальному вмісті Sb зменшується практично на порядок, а коефіцієнт Зеебека – втрое. Коефіцієнт теплопровідності при цьому зростає, ймовірно, за рахунок електронної складової, оскільки концентрація носіїв при цьому зростає всемоєро. Подальше збільшення вмісту стибію призводить до часткового зменшення величини n та її стабілізації (табл. 3), що ймовірно зумовлено досягненням межі розчинності Sb в PbTe.

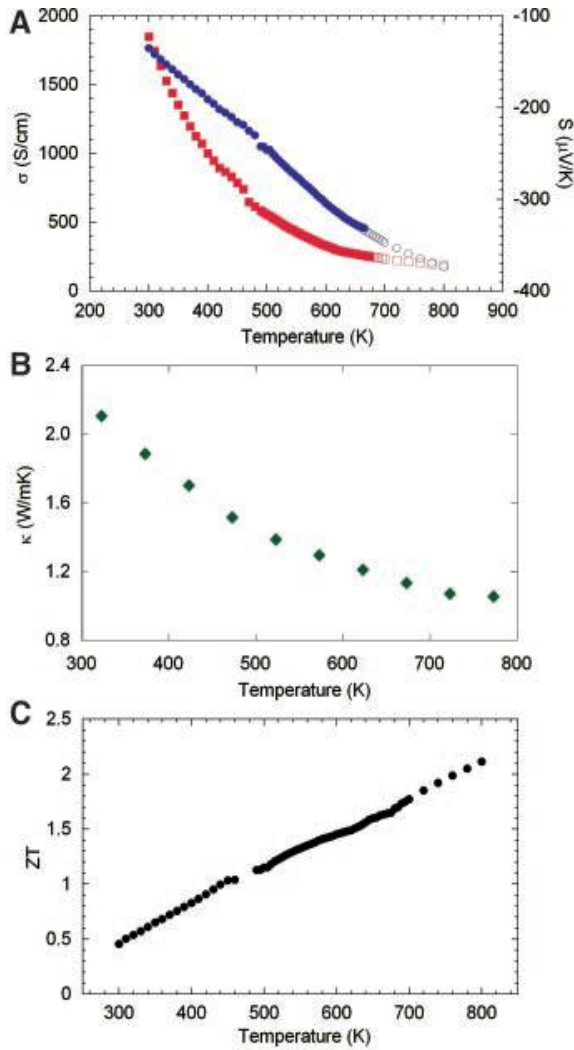


Fig. 10. Temperature dependence of the specific electro-roidnosti (A), the Seebeck coefficient (A), thermal conductivity (B) and dimensionless thermoelectric figure of merit-term (C) $\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$ [22].

Варто зазначити, що у роботі [30] при аналогічному до [27] вмісті Sb отримано значно нижчі концентрації носіїв. Також встановлено, що якщо різниця між коефіцієнтами z та y у формулі $\text{Ag}_{1-y}\text{Pb}_{18}\text{Sb}_{1+z}\text{Te}_{20}$ є меншою ($(1+z)-(1-y) < 0.5$) то концентрація носіїв є практично незмінною і становить $\approx 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. У об-

Table 3

Carrier concentration and mobility for samples $\text{AgPb}_{18}\text{Sb}_{1+x}\text{Te}_{20}$ at different values of x [28].

Samples	Carrier concentration (10^{19} cm^{-3})	Carrier mobility ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)
$x = 0$	0.36	401
$x = 0.2$	2.75	637
$x = 0.5$	1.61	564
$x = 1$	1.06	507

ласті значень вказаної різниці 0,5-1,0 концентрація носіїв зростає лінійно до $\approx 3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

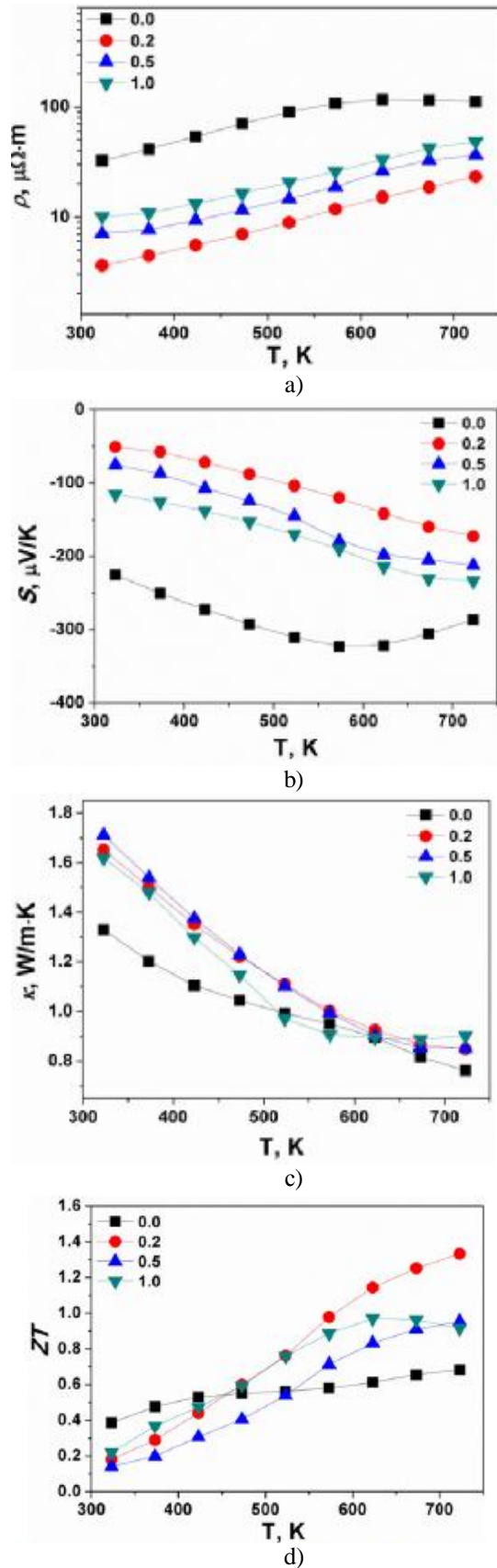


Fig. 11. Temperature dependence of the resistivity (a) Seebeck coefficient (b), thermal conductivity (c) and dimensionless thermoelectric figure of merit (d) ACT-bow $\text{AgPb}_{18}\text{Sb}_{1+x}\text{Te}_{20}$ at different values of x [28].

Такі відмінності у властивостях зумовлені значним впливом на них технологічних факторів отримання дослідних зразків [28-32]. Зокрема у роботі [31] досліджено вплив відпалу кристалів LAST на їх структурні і термоелектричні властивості. В результаті встановлено, що при однаковій кількості введених атомів Ag та Sb і температурі відпалу до 500°C у матричній фазі більше розчиняються атоми сріблягу (рис. 12, а), тоді як надлишкові атоми стибію утворюють численні преципітати (рис. 13). Також показано, що при збільшенні вмісту Sb об'ємна кількість преципітатів зменшується (рис. 12, б). При відпалі кристалів за $T > 500^\circ\text{C}$, співвідношення між концентраціями Ag/Sb стає практично рівним одиниці.

Вплив збільшення температури відпалу на термоелектричні властивості є дуже вагомим. Так підвищення температури відпалу від 360 С до 580 С зменшує величину питомої електропровідності у всьому діапазоні температур вимірювання (Рис.14). Особливо суттєвим це зменшення є в області кімнатних температур. Коефіцієнт теплопровідності теж монотонно зменшується з ростом температури відпалу, а коефіцієнт Зеебека зразків відпалених при 505°C є найвищим. Цей максимум величини S і визначає оптимальність температури 505°C для отримання матеріалу з максимальним ZT .

У випадку отримання зразків шляхом пресування існує ряд додаткових технологічних факторів, що впливають на властивості сполук LAST. Зокрема, у роботі [48] досліджено зміну термоелектричних параметрів гарячопресованих зразків в залежності від тиску пресування для сполук складу $\text{AgPb}_{10}\text{SbTe}_{12}$. Результати представлено у табл.4-5 та на рис. 15. Встановлено, що зі збільшенням тиску пресування густина ρ монотонно зростає, тоді як стала ґратки практично не змінюється. При цьому, теплопровідність, розрахована як $k = D \rho C_p$, де D – термічна дифузія, до тиску 4 ГПа практично не змінюється, а при вищих тисках – суттєво зростає. Також вище вказаного тиску суттєво зростає концентрація носіїв, що призводить до збільшення електропровідності, та одночасного зменшення коефіцієнта Зеебека.

Автори [48] такі закономірності у зміні властивостей кристалів пов'язують зі змінами в об'ємі кристаліту. Проте, на нашу думку, значними можуть бути і зміни у міжкристалічних контактах, які з підвищенням тиску можуть покращуватись. Підтвердженням таких припущень може бути той факт, що стала ґратки, яка характеризує внутрішній об'єм кристаліту, при збільшенні тиску пресування не змінюється, тоді як густина, яка характеризує зразок в цілому, зростає.

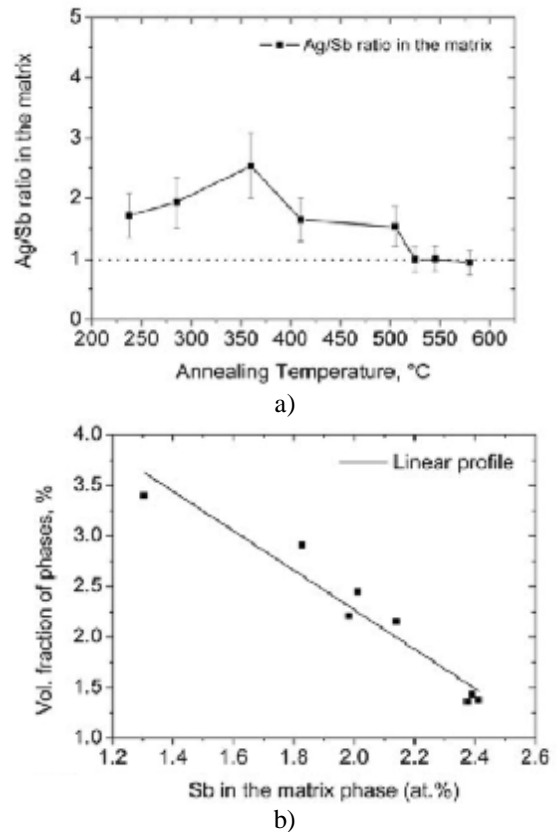


Fig.12. Changing the ratio between Ag and Sb in the matrix phase (a) and the volume fraction of the secondary phase in the main phase, depending on the content of Sb in the matrix [31].

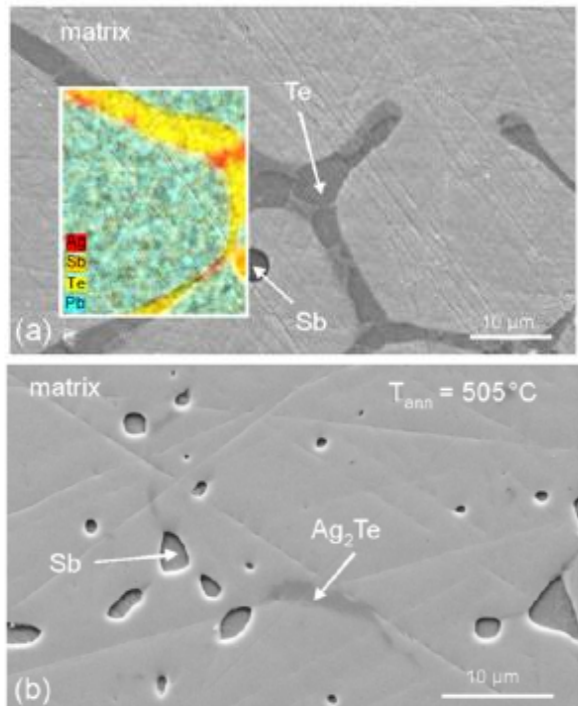
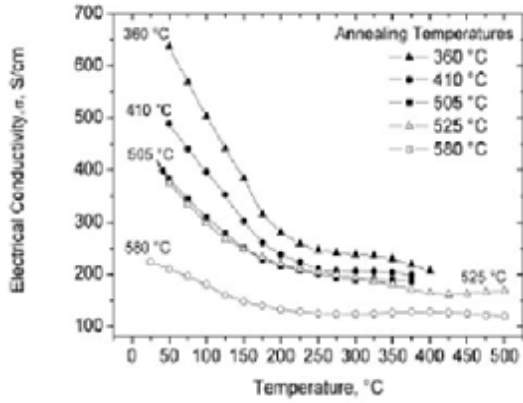
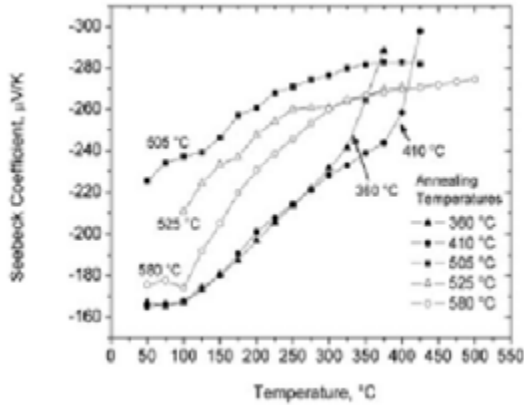


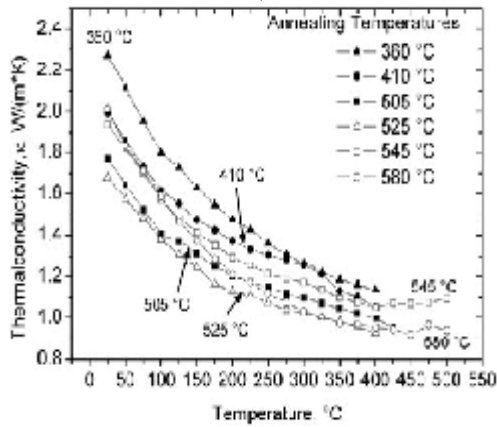
Fig. 13. SEM images showing the matrix and secondary phase of bulk materials. [29].



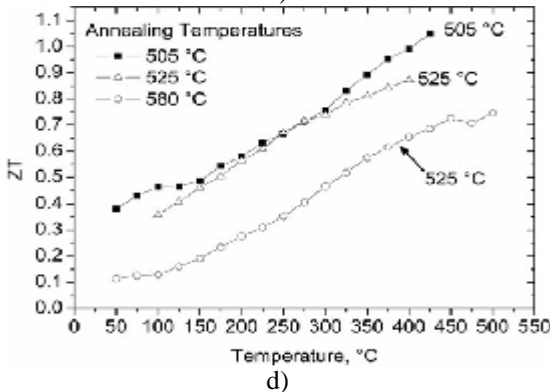
a)



b)



c)



d)

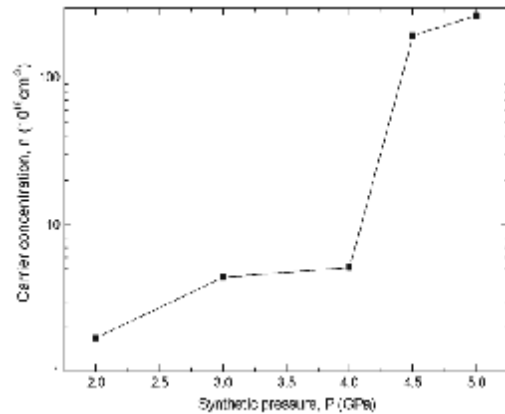
Fig. 14. Temperature dependence of the specific electro-rovidnosti (a), Seebeck coefficient (b), teploprovodnoss (c) and dimensionless thermoelectric soundly-sti (d) compounds $AgPb_{18}SbTe_{20}$ different annealing temperatures [31].

Table 4
Lattice parameter and density for $Ag_{0.8}Pb_{10}SbTe_{12}$ obtained by pressing under high pressure [48].

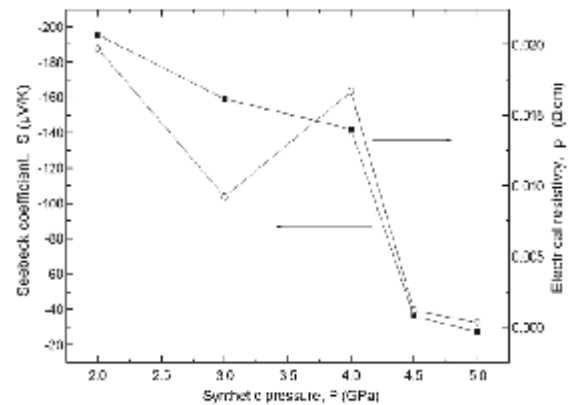
Synthetic pressure (GPa)	Lattice constant (nm)	Densit (g/cm ³)
2	0.6454	8.01
3	0.6452	8.12
4	0.6452	8.28
4.5	0.6456	8.33
5	0.6453	8.34

Table 5
Thermal conductivity index and solidly-intensive $Ag_{0.8}Pb_{10}SbTe_{12}$ obtained by compression height okym under pressure [47].

Properties	2.0 GPa	3.0 GPa	4.0 GPa	4.5 GPa	5.0 GPa
κ_{total} (W/mk)	1.67	1.74	1.66	2.28	3.94
κ_{ph} (W/mk)	1.63	1.66	1.62	1.65	1.64
$Z(10^{-4}K^{-1})$	1.16	1.59	0.73	0.49	0.59



a)



b)

Fig. 15. Dependence of the carrier concentration (a) and Seebeck coefficient (b) the pressure pressing the sample $Ag_{0.8}Pb_{10}SbTe_{12}$ [48].

III. Альтернативні чотирикомпонентні системи

Окрім систем Ag-Pb-Sb-Te активно досліджувались також системи Na-Pb-Sb-Te [43] р-типу провідності і евтектики PbTe-NiSb [44], у яких атоми нітрогену та нікелю є акцепторами, а також Ag-Pb-Bi-Te, у яких вісмут – донор [45,46].

Зокрема у [44], в результаті структурних досліджень, встановлено, що як для евтектик PbTe-NiSb, так і для PbTe-Sb проявляються регулярні пластинчато-волокнисті структури, які для PbTe-NiSb є (рис.16). Аналогічні нанотворення автори [43] виявили і у системі Na-Pb-Sb-Te (рис. 17). Саме їх наявність зумовлює низьку теплопровідність матеріалів (рис. 18). На цьому рисунку також приведена теплопровідність PbTe_{0,9}Se_{0,1} і Pb_{0,9}Sn_{0,1}Te. У цих твердих розчинах атоми Селену та Стануму є центрами ефективного розсіювання фононів. Оскільки атомна маса Se, Sn і Sb є близькими, то можна було б припустити, що й теплопровідність Na-Pb-Sb-Te повинна б бути близькою до PbTe_{0,9}Se_{0,1} і Pb_{0,9}Sn_{0,1}Te. Проте, саме завдяки нановключенням величина κ є значно нижчою.

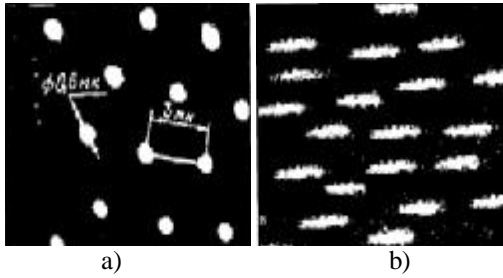


Fig. 16. Microstructure cross (a) and longitudinal (B) blocks PbTe-NiSb [43].

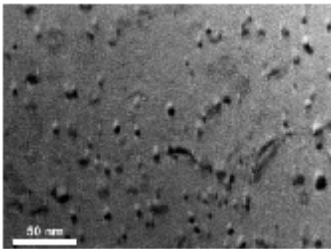


Fig. 17. The microstructure of the sample surface Na_{0,95}Pb₂₀SbTe₂₂. [43].

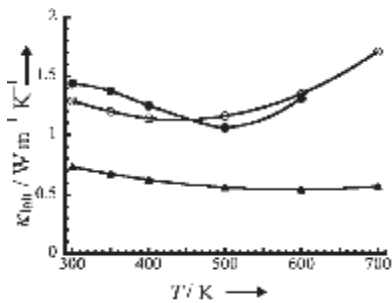


Fig. 18. Lattice thermal conductivity of the sample Na_{0,95}Pb₂₀SbTe₂₂ (▲) and PbTe_{0,9}Se_{0,1} (○) and Pb_{0,9}Sn_{0,1}Te (●) [43]

Електропровідність системи Na-Pb-Sb-Te зі збільшенням вмісту PbTe слабо зростає, а термо-ЕРС – слабо зменшується. Зміна ж вмісту Sb при фіксованій концентрації Na, зумовлює незначне зменшення електропровідності при відчутно виразнішому рості коефіцієнта термо-ЕРС (рис. 19, b,c). В результаті величина термоелектричної потужності зростає зі збільшенням вмісту Sb. Відмінність величин ґраткової теплопровідності для зразків з різними вмістами Na і Sb у області робочих температур не є суттєвою (рис. 5, a). Величина ZT є найвищою для складу Na_{0,95}Pb₂₀SbTe₂₂ і становить 1,7 при 650 К.

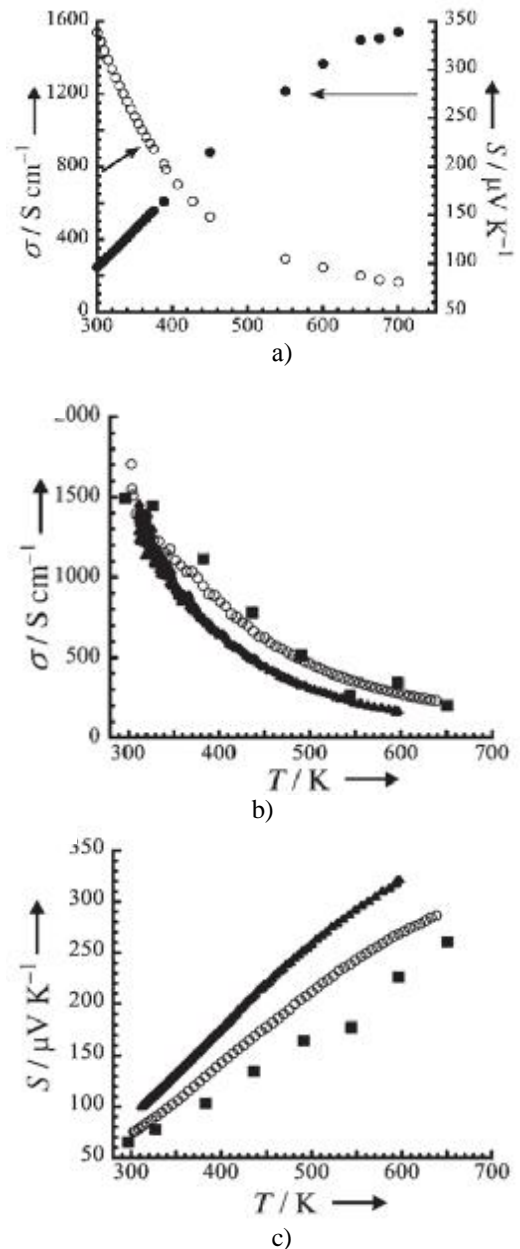


Fig. 19. a - the temperature dependence of the electrical conductivity and Seebeck coefficient Na_{0,95}Pb₂₀SbTe₂₂. Temperature dependence of electrical conductivity (b) and Seebeck coefficient (c) for at Na_{0,8}Pb₂₀Sb_yTe₂₂ in = 0,4 (■), in = 0,6 (○), in = 0,8 (▲) [43].

У [44] проведено порівняльний аналіз термоелектричних властивостей вирізаних з полікристалічного злитку зразків $Ag_{1-x}Pb_{18}SbTe_{20}$ та $Ag_{1-x}Pb_{18}BiTe_{20}$. Встановлено, що обидва матеріали містять нанороз-

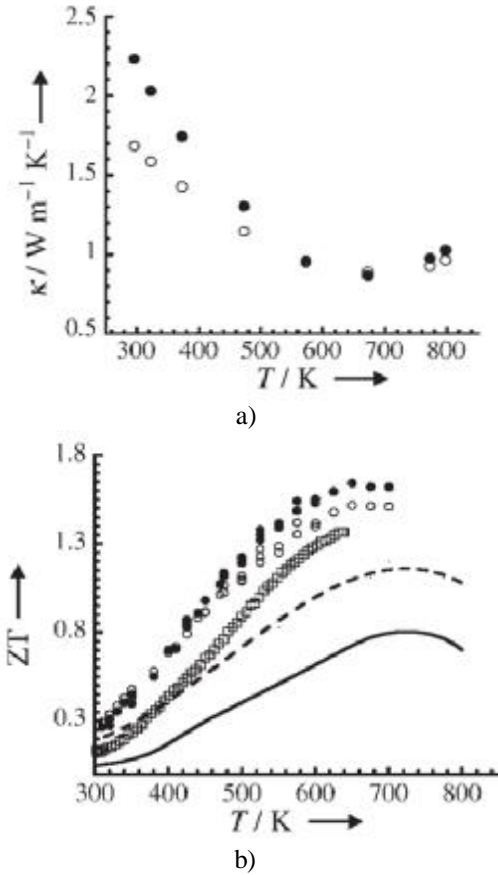


Fig. 20. a - temperature dependence of the thermal conductivity $Na_{0.95}Pb_{19}SbTe_{21}$ (\circ) and $Na_{0.8}Pb_{20}Sb_{0.6}Te_{22}$ (\bullet). b - the temperature dependence of thermoelectric figure of merit $Na_{0.95}Pb_{19}SbTe_{22}$ (\bullet), $Na_{0.95}Pb_{19}SbTe_{21}$ (\circ), $Na_{0.8}Pb_{20}Sb_{0.6}Te_{22}$ (\square) [43]. For comparison also shows the data for p-PbTe and System p-TAGS (dashed line). [43]

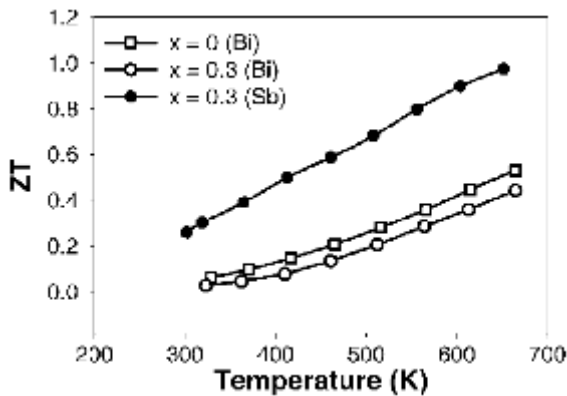


Fig. 21. Temperature dependence of the dimensionless thermoelectric figure of merit for $Ag_xPb_{18}BiTe_{20}$ ($x = 0, 0.3$) and $Ag_xPb_{18}SbTe_{20}$ ($x = 0.3$) [45].

мірні включення, що зумовлює їх низьку теплопровідність. Проте, як було встановлено, безрозмірна термоелектрична добротність матеріалу, що містить стибій є вищою, ніж у випадку коли матеріал містить бісмут (Рис. 21). Це зумовлено тим, що, поперше, коефіцієнт Зеебека $Ag_{1-x}Pb_{18}BiTe_{20}$ є практично вдвоє нижчим, ніж у випадку $Ag_{1-x}Pb_{18}SbTe_{20}$ (рис. 22). По-друге, теплопровідність Ві-вмісного матеріалу є вищою, ніж Sb-вмісного. На думку авторів, це зумовлено тим, що різниця атомних мас стибію і свинцю є більшою ніж різниця атомних мас бісмуту і свинцю. Тому, у другому випадку

Table 6
Some properties $Ag_{1-x}Pb_{18}BiTe_{20}$ at 300K in the comparative equation-of PbTe and $Ag_{1-x}Pb_{18}BiTe_{20}$ [45].

sample	type	carrier concentration (n) (10^{19} /cm ³)	mobility (cm ² /V*s)	ref
PbTe	n	0.5	$1-1.5 \times 10^7$	22
<i>Ag_{1-x}Pb₁₈SbTe₂₀</i>				
$x = 0$	n	0.54	778	this work
$x = 0.14$	n	0.51	783	this work
$x = 0.33$	n	1.9	~800	7
<i>Ag_{1-x}Pb₁₈BiTe₂₀</i>				
$x = 0$	n	4.19	192	this work
$x = 0.14$	n	3.04	222	this work
$x = 0.30$	n	5.04	178	this work

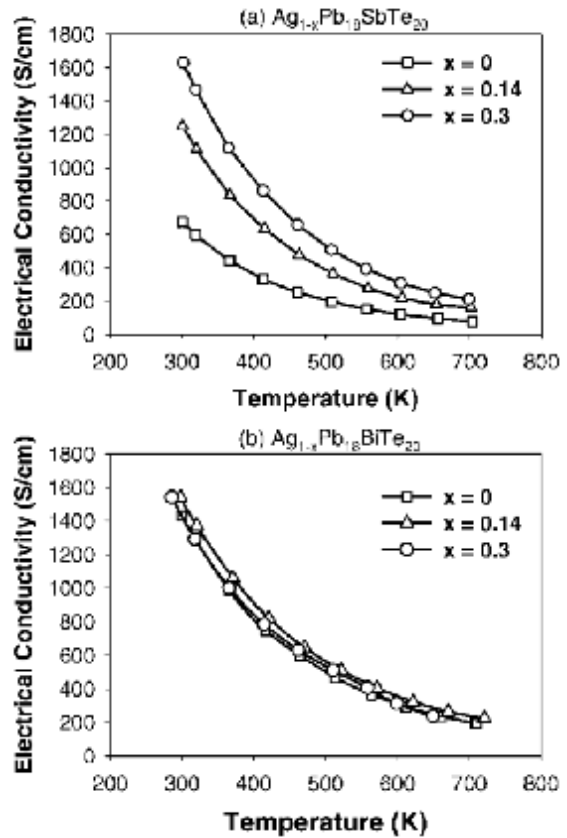


Fig. 22. Temperature dependence of the electrical conductivity of compounds $Ag_{1-x}Pb_{18}SbTe_{20}$ (a) and $Ag_{1-x}Pb_{18}BiTe_{20}$ (b) [45].

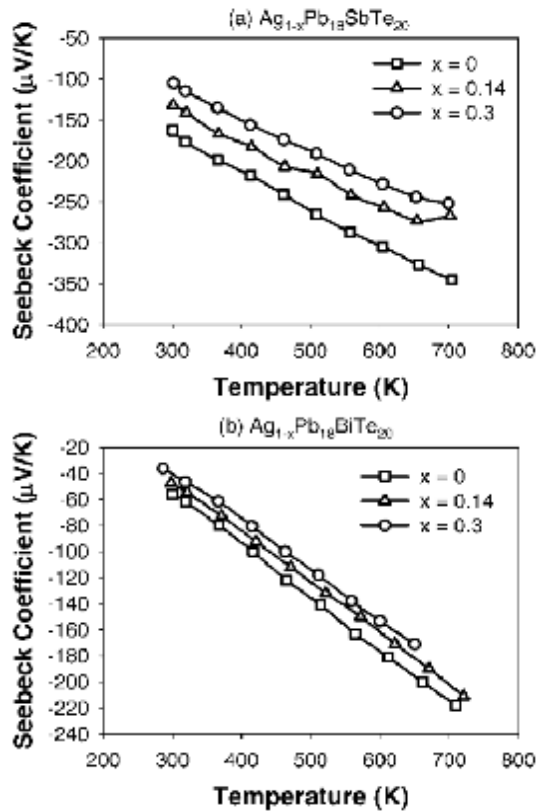


Fig. 23. Temperature dependence of Seebeck compounds of $\text{Ag}_{1-x}\text{Pb}_{18}\text{SbTe}_{20}$ (a) and $\text{Ag}_{1-x}\text{Pb}_{18}\text{BiTe}_{20}$ (b) [45].

зменшення графової теплопровідності буде вагомішим. Електропровідність обох матеріалів є приблизно однаковою (рис. 22). При вищій концентрації носіїв у $\text{Ag}_{1-x}\text{Pb}_{18}\text{BiTe}_{20}$ їх рухливість є нижчою (табл. 6).

На відміну від [45], у [46] проведено дослідження пресованих зразків. Авторами досліджено зразки, отримані холодним пресуванням ($T = T_{\text{кім}}$, $P = 867$ МПа, 15 хв, відпал – CPA), гарячим пресуванням ($T = 473$ К, $P = 434$ МПа, 15 хв – HP), а також зразки, отримані короткотерміновим спіканням ($T = 673$ К, $P = 56$ МПа, 11 хв – STS).

Для таких матеріалів коефіцієнт Зеебека є вищим, а питома електропровідність нижчою у порівнянні з полікристалічними зразками. Проте безрозмірна термоелектрична добротність для обох матеріалів є практично однаковою і її максимальне значення становить $ZT \approx 0,9$ (рис. 24).

В значній мірі встановлені у [45-46] закономірності зумовлено відмінностями енергетичної зонної структури Sb чи Bi вмісних матеріалів (Рис. 25). З порівняльного аналізу енергетичної структури можна зробити висновок, що для PbAgSbTe густина станів в околі країв головних зон є вищою ніж для PbAgBiTe , що пояснює, зокрема, більший коефіцієнт Зеебека, оскільки $S \sim \ln(v^2 \cdot g \tau / d(E))$ [3]. Тут v – швидкість носіїв, τ – час їх релаксації, g – густина станів.

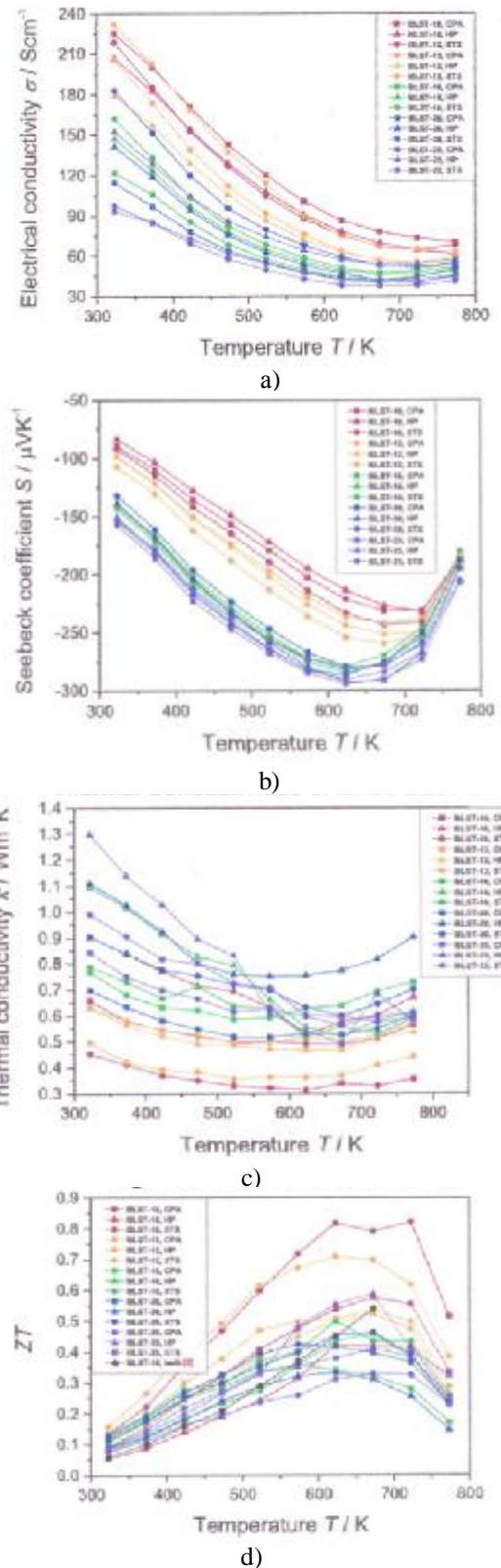


Fig. 24. Temperature dependence of the specific electro-rovidnosti (a) Seebeck coefficient (b), thermal conductivity (a) and dimensionless thermoelectric figure of merit (g) $\text{AgPb}_m\text{BiTe}_{m+}$ compounds obtained by cold pressing (CPA), hot pressing (CP) and spark plasma sintering (STS) [46].

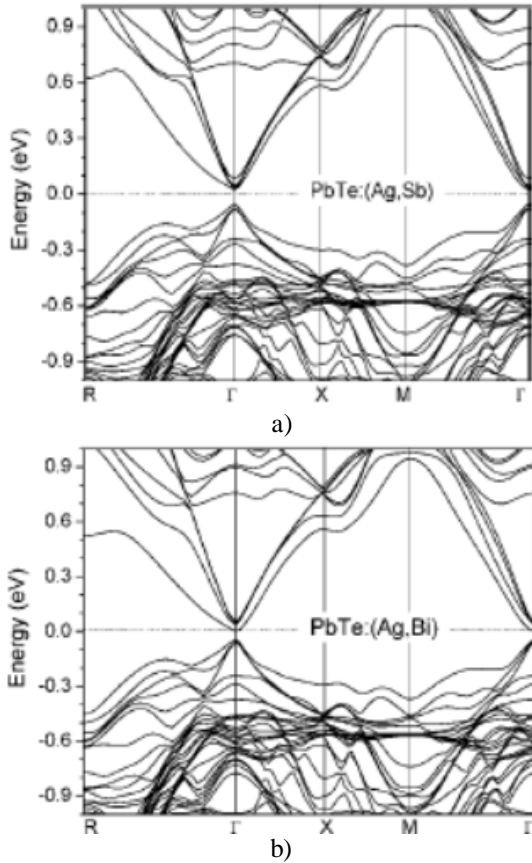


Fig. 25. Band structure PbTe (a), PbAgSbTe (b) and PbAgBiTe (c).

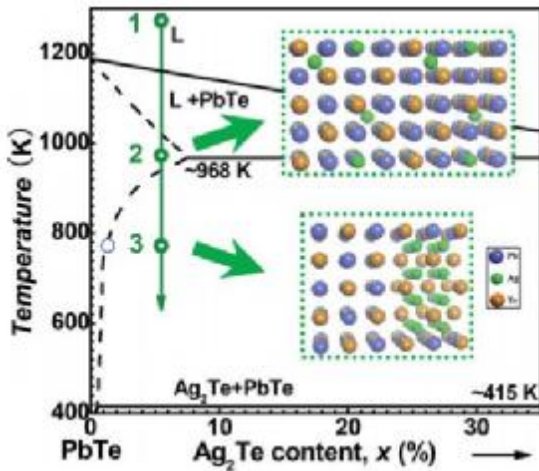
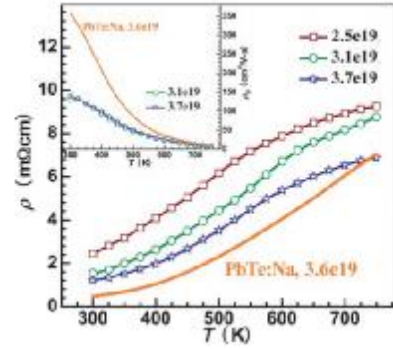


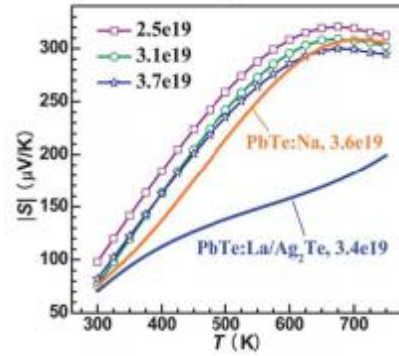
Fig. 26. The phase diagram of the system PbTe-Ag₂Te and the procedure for obtaining a material with low precipitates during annealing [47].

Fig. 25. The phase diagram of the system PbTe-Ag₂Te

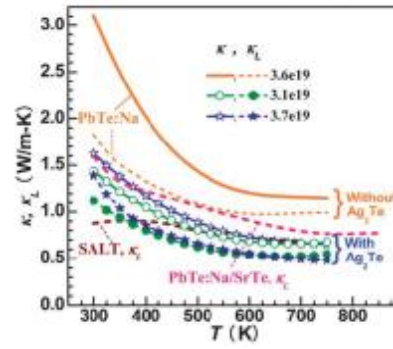
Високі значення безрозмірної термоелектричної добротності було досягнуто у системі PbTe-Ag₂Te при додатковому сильному легуванні Na для отримання матеріалу p-типу чи La для отримання матеріалу n-типу провідності [47]. При заданих умовах синтезу та охолодження матеріалу (рис. 26), Ag₂Te утворює нанорозмірні преципітати які ефективно розсіюють фонони, зменшуючи теплопровідність матеріалу. А домішка Натрію чи Лантану, при цьому, сприяє покращенню величини питомої електропровідності та коефіцієнта Зеебека (рис. 26).



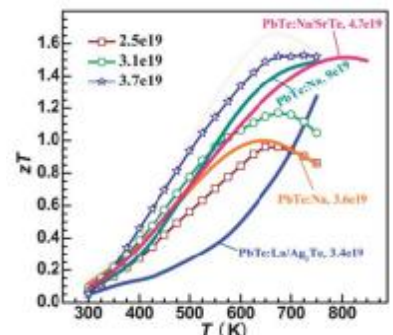
a)



b)



c)



d)

Fig. 27. a - temperature dependence of the specific electrical conductivity-PbTe: Na-Ag₂Te and PbTe: Na; b - Seebeck coefficient gradient of PbTe: Na - Ag₂Te and theoretically calculated by the formula Pisarenko curves for PbTe: Na and PbTe: La-Ag₂Te. c - thermal conductivity and its lattice component PbTe: Na-Ag₂Te and for povirnyannya, SALT (PbNaSbTe); d - dimensionless thermoelectric figure of merit PbTe: Na-Ag₂Te, PbTe: La-Ag₂Te [47].

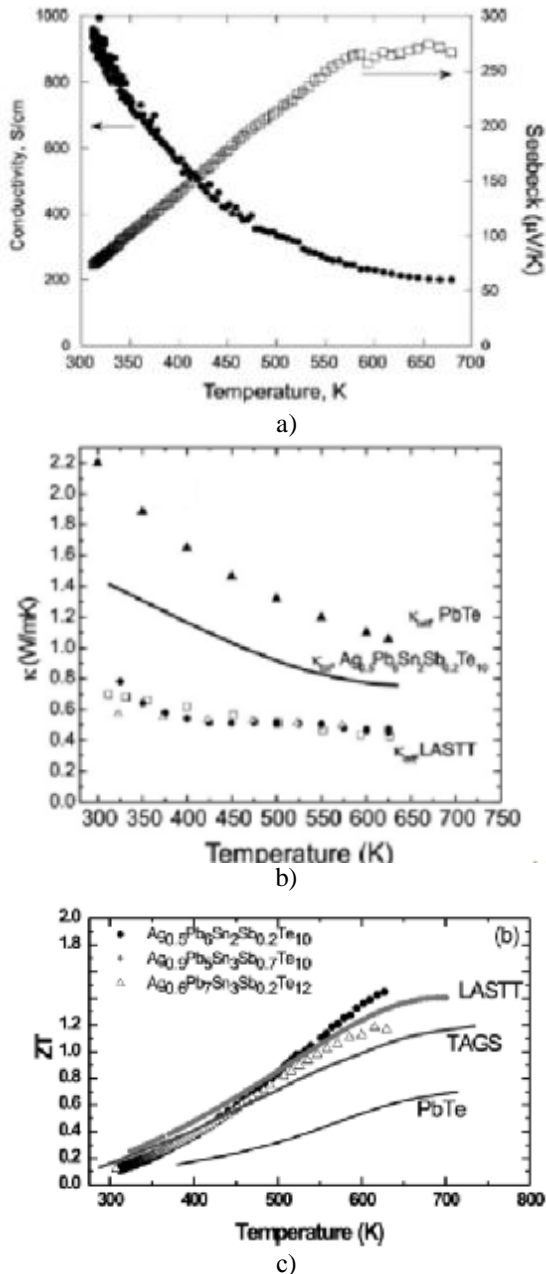


Fig. 28. Temperature dependence: a - conductivity, and Seebeck coefficient compounds $Ag_{0.5}Pb_6Sn_2Sb_{0.2}Te_{10}$; b - coefficient of thermal conductivity (\square - $AgPb_{12}Sn_4Sb_{0.4}Te_{20}$, Δ - $AgPb_{14}Sn_6Sb_{0.4}Te_{24}$, \bullet - $AgPb_{10}Sn_{10}Sb_{0.67}Te_{22}$); c - dimensionless thermoelectric figure of merit [46].

Для отримання високоефективного термоелектричного матеріалу р-типу провідності у роботах [49, 50]

запропоновано систему $Ag(Pb_{1-y}Sn_y)_mSbTe_{2+m}$. Дослідження даних сполук у широких межах зміни величини m та y ($8 \leq m \leq 36$, $0.1 \leq y \leq 0.6$) дало можливість встановити оптимальний хімічний склад для досягнення найвищих значень ZT (рис. 28). Для складів р- $Ag_{0.5}Pb_6Sn_2Sb_{0.2}Te_{10}$ та n- $Ag_{0.86}Pb_{18}SbTe_{20}$ досягнуто значень безрозмірної термоелектричної добротності ZT , відповідно, 1,5 та 1,7, в околі 700 К [49].

Висновки

1. Аналіз результатів досліджень чотирикомпонентних сполук LAST, а також альтернативних їм систем, свідчить про перспективність практичного використання даних матеріалів у якості віток як n-, так і р-типу провідності для створення високоефективних термоелектричних генераторів з параметром безрозмірної термоелектричної добротності $Z \approx 1,5-2,0$.

2. Високі характеристики даних матеріалів зумовлені можливістю відносно незалежного зменшення коефіцієнта теплопровідності без значних змін у електронній підсистемі, що зумовлено наявністю великої кількості преципітатів, які активно розсіюють фонони.

3. Додатковими ефективними методами оптимізації властивостей сполук LAST є варіація технологічних факторів отримання пресованих зразків та отримання нанокомпозитів, шляхом додавання нанопорошків SiC, ZnO та ін..

This research is sponsored by NATO's Public Diplomacy Division in the framework of "Science for Peace" (NATO.NUKR.SFPP 984536) and carried out in particular by scientific projects of Ministry of Education and Science of Ukraine (state registration number 0115U002303).

Горічок І.В. – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник Фізико-хімічного інституту;
Никируй Л.І. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики і хімії твердого тіла;
Галушак М.О. – доктор фізико-математичних наук, завідувач кафедри загальної та прикладної фізики, професор;
Лоп'яно М.А. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики і хімії твердого тіла;
Семко Т.С. – аспірант;
Соколов О.Л. – науковий співробітник Фізико-хімічного інституту.

- [1] Li-Dong Zhao, Vinayak P. Dravid, and Mercouri G. Kanatzidis, *Energy Environ. Sci.* 7, 251 (2014).
- [2] Joseph R. Sootsman, Duck Young Chung, and Mercouri G. Kanatzidis, *Angew. Chem. Int. Ed.* 48, 8616 (2009).
- [3] A.V Dmitriev, I.P. Zvjagin, *UFN* 180 (8), 821 (2010).
- [4] Hongchao Wang, Je-Hyeong Bahk, Chanyoung Kang, Junphil Hwang, Kangmin Kim, Jungwon Kim, Peter Burke, John E. Bowers, Arthur C. Gossard, Ali Shakouri, and Woochul Kim, *PNAS*, July 29, 111(30), 10949 (2014).
- [5] Terry M. Tritt, Harald Böttner, Lidong Chen, *MRS Bulletin* 33, 366 (2008).

- [6] Jin-cheng Zheng, *Front. Phys. China* 3(3), 269 (2008).
- [7] Jennifer Elisabeth Ni, Powder processing and mechanical properties of Ag_{0.86}Pb₁₉SbTe₂₀ (LAST) and Pb_{0.95}Sn_{0.05}Te – PbS 8% (PbTe-PbS) thermoelectric materials (A dissertation doctorate of philosophy Materials Science Engineering. Michigan State University, 300 (2012).
- [8] A.O. Epremjan, V.M. Arutjunjan, A.I. Vaganjan, *International scientific journal for alternative energy and ecology* 5(25), 7 (2005).
- [9] A.V. Shevelkov, *Russian Chemical Reviews* 77(1), 1 (2008).
- [10] Yanzhong Pei, Aaron LaLonde, Shiho Iwanaga and G. Jeffrey Snyder, *Energy Environ. Sci.* 4, 2085 (2011).
- [11] L.D. Borisova, *Phys. stat. sol. (a)* 53, K19 (1979).
- [12] Chr. Jaworski, J. Tobola, E.M. Levin, Kl. Schmidt-Rohr, J. Heremans, *Physical Review B.* 80, 125208 (2009).
- [13] D.M. Freik, C.A. Kryskov, I.V. Horichok, T.S. Lyuba, O.S. Krynitsky, O.M. Rachkovsky, *Journal of Thermoelectricity* 2, 42 (2013).
- [14] D.M. Freik, S.I. Mudryi, I.V. Gorichok, R.O. Dzumedzey, O.S. Krunutcky, T.S. Lyuba, *Ukr. J. Phys.* 59(7), 706 (2014).
- [15] P.-W. Zhu, Y. Imai, Y. Isoda, Y. Shinohara, X.-P. Jia, G.-T. Zou. *Chin.Phys.Lett.* 22(8), 2103 (2005).
- [16] K-F. Hsu, S. Loo, F. Guo, W. Chen, J. S. Dyck, C. Uher, T. Hogan, E. K. Polychroniadis, M. G.Kanatzidis. *Science* 303(5659), 818 (2004).
- [17] H. Hazama, U. Mizutani, *Phys. Rev. B.* 73, 115108 (2006).
- [18] E. Quarez, K.F. Hsu, R. Pcionek, N. Frangis, E.K. Polychroniadis, M.G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* 127, 9177 (2005).
- [19] J. Sootsman, R. Pcionek, H. Kong, C. Uher, M.G. Kanatzidis, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 886, 0886-F08-05 (2006).
- [20] D. Bilc, S.D. Mahanti, E. Quarez, K.F. Hsu, R. Pcionek, M.G. Kanatzidis, *Phys. Rev. Lett.* 93, 146403 (2004).
- [21] E.M. Levin, B.A. Cook, K. Ahn, M.G. Kanatzidis, and K. Schmidt-Rohr¹, *Physical Review B* 80, 115211, 2009.
- [22] Kuei Fang Hsu, Sim Loo, Fu Guo, Wei Chen, Jeffrey S. Dyck, CtiradUher, Tim Hogan, E.K. Polychroniadis, *Science* 303(6), 818 (February 2004).
- [23] Harold Schock, et al., Thermoelectric Conversion of Waste Heat to Electricity in an IC Engine Powered Vehicle (Michigan State University Iowa State University Northwestern University NASA Jet Propulsion Laboratory Cummins Engine Company, – P.178, April 30, 2011).
- [24] J. Sootsman, R. Pcionek, H. Kong, C. Uher, M.G. Kanatzidis. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 886, 0886-F08-05 (2006).
- [25] Hsin-jay Wu, Sinn-wen Chen, Teruyuki Ikeda, G. Jeffrey Snyder, *Acta Materialia* 60, 6144 (2012).
- [26] E. Quarez, K.F. Hsu, R. Pcionek, N. Frangis, E.K. Polychroniadis, M.G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* 127, 9177 (2005).
- [27] F. Yan, T.J. Zhu, S.H. Yang and X.B. Zhao, *Physica Scripta* 129, 116 (2007).
- [28] J.K. Lee, M.W. Oh, S.D. Park, B.S. Kim, B.K. Min, M.H. Kim, and H.W. Lee, *Electronic Materials Letters*, 8(6), 659 (2012).
- [29] S. Perlt, Th. Hoche, J. Dadda, E. Muller, P. Bauer Pereira, R. Hermann, M. Sarahan, E. Pippel, R. Brydson, *Journal of Solid State Chemistry*.
- [30] Jayaram Dadda, Eckhard Muller, Benedikt Klobes, Paula Bauer Pereira, and Raphael Hermann, *Journal of Electronic Materials* 41(8), (2012).
- [31] Jayaram Dadda, Eckhard Müller Susanne Perlt, Thomas Höche, Paula Bauer Pereira, Raphaël P. Hermann, 26(15), 1800 (Aug 14, 2011).
- [32] Lijun Wu, Jin-Cheng Zheng, Juan Zhou, Qiang Li, Jihui Yang, and Yimei Zhu, *Journal of Applied Physics* 105, 094317 (2009).
- [33] Bilc. Resonant States in the Electronic Structure of the High Performance TE AgPbmSbTe_{2+m}..
- [34] Hoang. Electronic Structure of AgPbmSbTe_{m+2} Compounds – Implications on Thermoelectric.
- [35] Hoang... Theoretical study of deep-defect states in bulk PbTe.
- [36] Jayaram Dadda, Eckhard Müller, Susanne Perlt, Thomas Höche, Raphael Hermann, and Achim Neubrand, *Phys.Status Solidi A* 211(6), 1276.
- [37] Barabash. Thermoelectric AgPbSbTe Alloys.
- [38] Hirofumi Hazama and Uichiro Mizutani, Ryoji Asahi, *Physical Review B* 73, 115108 (2006).
- [39] B.I. Boltaks, *Diffuzija i tochechnye defekty v poluprovodnikah* (Nauka, Leningrad, 1972).
- [40] Paula Bauer Pereira, Structure and Lattice Dynamics of Thermoelectric Complex Chalcogenides (Dissertation presentee par Paula Bauer Pereira en vue de l'obtention du grade de Docteur en Sciences Année academique. P.133, 2011-2012).

- [41] Rev. Ren, Hardness as a function of composition for n-type LAST thermoelectric material.pdf.
- [42] Rev. Ren, Anomalous temperature-dependent Young's modulus of a cast.pdf.
- [43] Poudeu, High Thermoelectric Figure of Merit and Nanostructuring in Bulk p-type $\text{Na}_{1-x}\text{Pb}_m\text{Sb}_{10-m}\text{Te}_{12}$.
- [44] K.Sh. Kagramanov, S.Sh. Kagramanov, E.D. Moroudor, M.G. Pishkin, CILD XII(3), 38 (2006).
- [45] Mi-Kyung Han, Khang Hoang, Huijun Kong, Robert Pcionek, Ctirad Uher, Konstantinos M. Paraskevopoulos, S. D. Mahanti, and Mercouri G. Kanatzidis, Chemistry. Materials 20, 3512 (2008).
- [46] Oliver Falkenbacher, Andreas Schmitz, David Hartung, Torben Dankworf, Guenter Koch, Lorenz Kienle, Peter J. Klar, Eckhard Mueller and Sabine Schleich, The 2014 International Conference on Thermoelectrics, July 6-10, , Nashville, Tennessee, USA (2014).
- [47] Yanzhong Pei, Nicholas A. Heinz, Aaron LaLonde and G. Jeffrey Snyder, Energy & Environmental Science 4, 3640 (2011).
- [48] Taichao Su, Hongyu Zhu, Xiaolei Li, Shangsheng Li, Le Deng, Shizhao Zheng, Hongan Ma and Xiaopeng Jia, Bull. Mater. Sci. 34(6), 1209 (2011).
- [49] John Androulakis, Kuei Fang Hsu, Robert Pcionek, Huijun Kong, Ctirad Uher, Jonathan J. D'Angelo, Adam Downey, Tim Hogan, and Mercouri G. Kanatzidis, Adv. Mater. 18, 1170 (2006).
- [50] Dr. Terry Hendricks Dr. Tim Hogan Dr. Eldon Case, Advanced Soldier Thermoelectric Power System for Power Generation from Battlefield Heat Sources (Technical Report SERDP Project EW-1652, 2010).

I.V. Horichok¹, L.I. Nykyruy¹, M.O. Galushchak², M.A. Lopyanko¹,
T.O. Semko¹, O.L. Sokolov¹

Structure and Properties of Materials on the Basis of Ag-Pb-Sb-Te with High Thermoelectric Figure of Merit

¹*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine*

²*Ivano-Frankovsk State University of the Oil and Gas, Karpatska Str., 15, 76000, Ukraine*

The review of works devoted to the study of thermoelectric, thermodynamic and mechanical properties of highly efficient thermoelectric materials in the system Ag-Pb(Sn)-Sb-Te. It is shown that based on them can be obtained as n-, and district branches of thermoelectric converters with parameter dimensionless thermoelectric figure of merit $ZT \approx 1.5 - 2.0$.

Keywords: LAST, Lead telluride, thermoelectric properties.