ISSN 2078-5615. Вісник Львівського університету. Серія хімічна. 2019. Випуск 60. Ч. 1. С. 140–145
Visnyk of the Lviv University. Series Chemistry. 2019. Issue 60. Pt. 1. P. 140–145

УДК 546.3-19’86’76’73:537.312.32

ВПЛИВ ЛЕГУВАННЯ АКЦЕПТОРНОЮ ДОМІШКОЮ Cr НА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СКУТЕРУДИТУ $CoSb_3$

А. Горинь*, Л. Ромака, Ю. Стадник

Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: andriy.horyn@lnu.edu.ua

Методом рентгенівського фазового аналізу досліджено розчинність хрому в бінарному скутерудиті $CoSb_3$. Вивчено температурні і концентраційні залежності питомого електроопору та коефіцієнта термоерс легованого скутерудиту $Cr_xCo_{1-x}Sb_3$ у діапазонах температур 80–400 К, x = 0,005–0,070. З’ясовано, що за концентрації x = 0,070 домішкових атомів Cr за температури ~113 К відбувається зміна знаку коефіцієнта термоерс.

Ключові слова: скутерудит, твердий розчин, питомий електроопір, диференціальна термоерс.

DOI: https://doi.org/10.30970/vch.6001.140

1. Вступ

Із визначення фактора добротності ($Z= \alpha^2/\rho\kappa$), який свідчить про придатність матеріалу до використання як термоелектричного перетворювача, бачимо, що ефективний термоелектричний матеріал повинен поєднувати великі значення термоелектрорушійної сили (α) з малими значеннями питомого електроопору (ρ) і теплопровідності (κ). Одним із методів збільшення фактора добротності, а також зміни знаку величини термоерс є легування сполук, що володіють напівпровідниковими властивостями. Термоелектричні матеріали, отримані шляхом сильного легування скутерудиту $CoSb_3$ акцепторними і/або донорними домішками, володіють високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну

У кристалічній структурі скутерудиту $CoSb_3$ (структурний тип $CoAs_3$, просторова група *Im*-3) атоми Co утворюють примітивну кубічну упаковку, а атоми Sb, об’єднуючись у групи аніонів $[Sb_4]$, займають позиції у шістьох із восьми октантів елементарної комірки [1]. Два порожні октанти ікосаедричного типу, утворені октаедрами з атомів Sb навколо атомів кобальту, можуть заселяти катіони електропозитивних металів (M), що відповідає формулі $M_xCo_4Sb_{12}$. Атоми M, займаючи порожні октанти у структурі скутерудиту, змінюють властивості кристала. Впроваджуючи додаткові атоми у вакантні октаедри скутерудиту, впливають на добротності. Легування скутерудиту $CoSb_3$ під високим тиском атомами рідкісноземельних металів La [2], Sm [3], Gd [4], а також сумірними за розміром атомами Ca [5] приводило до підвищення значень термоелектричної добротності (ZT~1) за середніх (700–900 К) температур. В усіх розглянутих випадках домішкові

© Горинь А., Ромака Л., Стадник Ю., 2019

електронну структуру матеріалу і таким способом проводять оптимізацію його електрокінетичних характеристик, досягаючи максимальних значень фактора атоми великого розміру займали порожні октанти структури $CoSb_3$. У праці [6] показано, що за легування $CoSb_3$ атомами заліза утворювався твердий розчин заміщення $Co_{1-x}Fe_xSb_3$, генеруючи в кристалі структурні дефекти акцепторної природи, оскільки число 3*d*-електронів Fe ($3d^64s^2$) є меншим, ніж у Co ($3d^74s^2$).

Мета нашої праці – дослідити електрофізичні властивості скутерудиту $CoSb_3$, сильно легованого атомами хрому.

2. Матеріали та методика експерименту

Зразки для дослідження масою 2 г синтезували з чистих металів (вміст основного компонента не менше 99,9 мас. %) в електродуговій печі з вольфрамовим електродом на мідному водоохолоджуваному поді. Для очищення газової атмосфери як гетер використовували губчастий титан. До складу шихти додавали надлишок (1 %) Sb, зважаючи на його низьку температуру плавлення і високий тиск парів під час синтезу. Для приведення сплавів до рівноважного стану проводили гомогенізувальне відпалювання при 870 K протягом 360 год з подальшим гартуванням у холодній воді без попереднього розбивання ампул. Рентгенофазовий аналіз проводили з використанням дифрактометра ДРОН-2,0м (Fe*K*α-випромінювання). Для обчислення періодів ґратки використовували комплекс програм WinCSD [7]. Вимірювали температурні і концентраційні залежності питомого електроопору, коефіцієнта термоерс стосовно міді зразків у діапазонах температур 80–400 K. Зразки сплавів у вигляді паралелепіпедів для вимірювання електрофізичних властивостей вирізали за допомогою електроіскрової різки.

3. Результати досліджень та їх обговорення

Для дослідження фізичних властивостей твердого розчину на основі $CoSb_3$ з Cr синтезовано сплави за загальною формулою $Cr_xCo_{1-x}Sb_3$ (x = 0, 0,005, 0,01, 0,03, 0,05 0,07 та 0,10). Згідно з рентгенофазовим аналізом, синтезовані зразки належать до структурного типу $CoAs_3$ [1] (просторова група *Im*-3) (рис. 1). Зразок $Cr_{0,1}Co_{0,9}Sb_3$ містить домішки другої фази ($CoSb_2$).

У межах твердого розчину простежується незначне збільшення періоду ґратки від a = 0,90357(3) нм до a = 0,90415(1) нм для зразка з максимальним вмістом хрому. На жаль, за гомогенізувального відпалювання деякі зразки стають непридатними для вимірювання електрофізичних властивостей. У зразках появляється велика кількість пор або вони руйнуються зовсім. У праці [8] показано, що скутерудит $CoSb_3$ в процесі відпалу у вакуумованій атмосфері деградує. Відбувається сублімація стибію, що приводить до руйнування зразка, а фаза $CoSb_3$ частково перетворюється на $CoSb_2$. Зі збільшенням терміну і температури відпалу процес деградації посилюється і, як подано у [8], це значно погіршує фактор добротності. У зв'язку з цим нам не вдалося поміряти електрофізичні властивості усіх синтезованих зразків. На рис. 2 наведено результати вимірювання питомого електроопору сплавів твердого розчину $Cr_xCo_{1-x}Sb_3$ (x = 0,005, 0,03, 0,05 0,07). З рисунка бачимо, що залежність питомого опору від температури має напівпровідниковий характер, однак наявність певної кількості пор у зразках ймовірно приводить до збільшення питомого опору за абсолютною величиною, проте не буде впливати на характер зміни $\rho(T)$ (рис. 2). За концентрації хрому (x = 0,005, 0,03 та 0,05) у твердому розчині $Cr_xCo_{1-x}Sb_3$ значення термоерс зростають з ростом

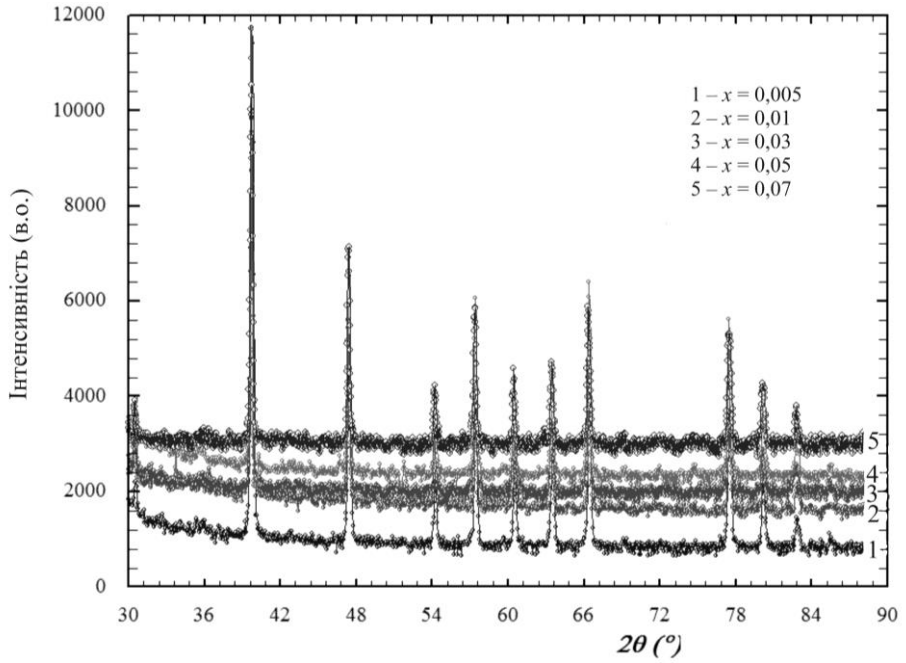

Рис. 1. Спостережені дифрактограми зразків твердого розчину $Cr_xCo_{1-x}Sb_3$
Fig. 1. Observed X- ray patterns for $Cr_xCo_{1-x}Sb_3$ solid solution

температури і мають від'ємні значення (рис. 3). Це свідчить про те, що електрони є основними носіями струму, а рівень Фермі розташований ближче до рівня протікання зони провідності, ніж до валентної зони. Однак для зразків з більшим вмістом хрому (x = 0,03 та 0,05) з температурою ~320 К простежується тенденція до зміни знаку термоерс. Більше того, як бачимо з рис. 3, на залежності $\alpha(T)$ зразка $Cr_{0,07}Co_{0,93}Sb_3$ за температури ~113 К простежується зміна знаку термоерс з від'ємного на додатний, що свідчить про зміну знаку основних носіїв струму. У напівпровіднику така зміна знаку $\alpha(x)$ відбувається, коли, наприклад, концентрація акцепторів перевищує концентрацію донорів за умови близьких значень їхніх енергій іонізації, або, коли енергія іонізації донора є більшою, ніж акцептора, а температура є достатньою для іонізації акцепторів і замала для закиду електрона у зону провідності (іонізації донора) [9]. Подібна зміна знаку термоерс з від'ємного на додатний відбувається і в чистій сполуці $CoSb_3$, але за значно вищої температури (~500 К) [10]. Треба відмітити, що для зразка $Cr_{0,07}Co_{0,93}Sb_3$ максимальне додатне значення термоерс сягає ~255 мкВ/К, що є значно більшим, ніж для базової сполуки $CoSb_3$. У випадку досліджуваного твердого розчину є дві можливості уведення атомів хрому у структуру кристала, або зайняття додатковими атомами ікосаедричних пустот, або заміщення атомів Co або Sb [11] у структурі сполуки $CoSb_3$. З праць інших авторів простежуємо, що так звані "гостьові" атоми включаються у наявні в структурі скутерудиту $CoSb_3$ ікосаедричні пустоти під високим тиском, у той час як за нормального тиску відбувається заміна в кристалографічну позицію атомів кобальту. Заміщення атомів кобальту на атоми хрому не повинно би значно змінювати періоди ґратки, зважаючи на близькість їхніх атомних радіусів, 0,1252 і 0,1282 нм, відповідно, що й простежується в експерименті. У разі заміщення атомів Sb атомами хрому мало

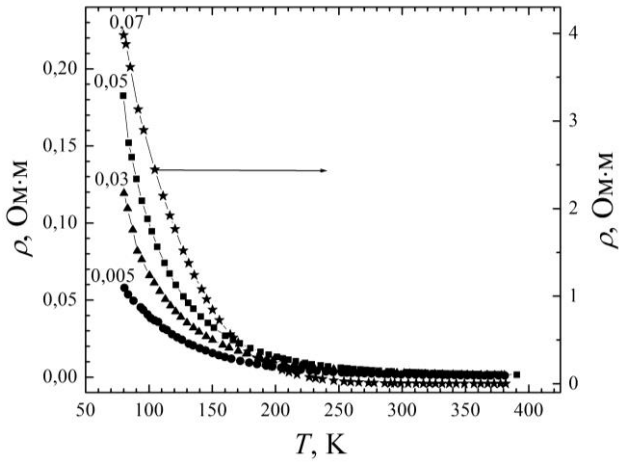

Рис. 2. Температурні залежності питомого електроопору $\rho(T)$ для $Cr_xCo_{1-x}Sb_3$
Fig. 2. Temperature dependencies of electrical resistivity $\rho(T)$ of $Cr_xCo_{1-x}Sb_3$

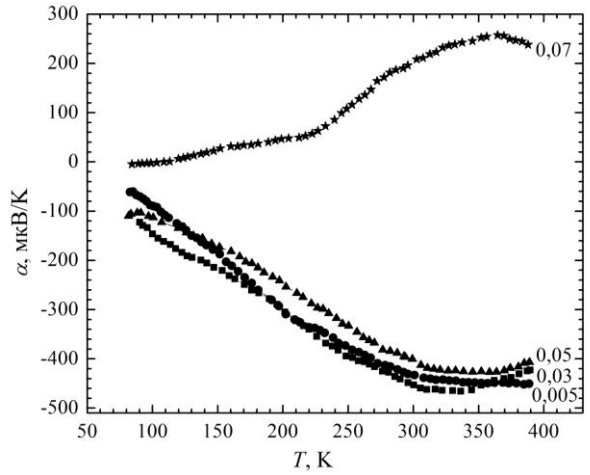

Рис. 3. Температурні залежності термоерс $\alpha(x)$ для $Cr_xCo_{1-x}Sb_3$
Fig. 3. Temperature dependencies of thermoelectric power $\alpha(x)$ of $Cr_xCo_{1-x}Sb_3$

би місце зменшення періодів ґратки твердого розчину, зважаючи на значно більший атомний радіус атома стибію (0,159 нм) порівняно з атомами хрому. Домішкові атоми Cr ($3d^5s^1$), заміщаючи у кристалографічних позиціях атоми Co ($3d^74s^2$), генеруватимуть у кристалі структурні дефекти акцепторної природи, оскільки число 3*d*-електронів Cr є меншим, ніж Co. Про акцепторну природу утворених структурних дефектів у твердому розчині $Cr_xCo_{1-x}Sb_3$ свідчать додатні значення коефіцієнта термоерс (рис. 3). Отже, відбувається зміна типу провідності напівпровідника, а основними носіями струму стають дірки. Більш коректні результати з ймовірного розміщення атомів хрому у структурі $CoSb_3$ в тій чи іншій кристалографічній позиції можна буде отримати після розрахунку електронної структури цього скутерудиту, чому буде присвячено наше наступне дослідження.

4. Висновки

За результатами проведених досліджень легований скутерудит $Cr_xCo_{1-x}Sb_3$ так само проявляє напівпровідниковий характер провідності, як і вихідна сполука $CoSb_3$. Уведення атомів хрому у кристалічну структуру $CoSb_3$ приводить до генерування у кристалі структурних дефектів акцепторної природи. Проведені дослідження свідчать, що ймовірно атоми хрому заміщають у структурі $CoSb_3$ атоми кобальту, однак це твердження потребує додаткового вивчення.

1. *Jeitschko W., Braun D.* $LaFe_4P_{12}$ with filled $CoAs_3$-type structure and isotypic lanthanoid-transition metal polyphosphides // Acta Crystallogr. B. 1977. Vol. 33(11). P. 3401–3406. DOI: https://doi.org/10.1107/s056774087701108x
2. *Chen C., Zhang L., Li J., Yu F., Yu D., Tian Y., Xu B.* Enhanced thermoelectric performance of lanthanum filled $CoSb_3$ synthesized under high pressure // J. Alloys Compd. 2017. Vol. 699. P. 751–755. DOI: https://doi.org/10.1016jallcom 2016.12.425
3. *Zhang Q., Chen C., Kang Y., Li X., Zhang L., Yu D., Tian Y., Xu B.* Structural and thermoelectric characterizations of samarium filled $CoSb_3$ skutterudites // Materials Letters. 2015. Vol. 143. P. 41–43. DOI: https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.12.019
4. *Yang J., Xu B., Zhang L., Liu Y., Yu D., Liu Z., He J., Tian Y.* Gadolinium filled $CoSb_3$: High pressure synthesis and thermoelectric properties // Materials Letters. 2013. Vol. 98. P. 171–173. DOI: https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.02.034
5. *Li X., Zhang Q., Kang Y., Chen C., Zhang L., Yu D., Tian Y., Xu B.* High pressure synthesized Ca-filled $CoSb_3$ skutterudites with enhanced thermoelectric properties // J. Alloys Compd. 2016. V. 677. P 61–65.
DOI: https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.03.239
6. *Kim I.-H., Ur S.-C.* Electronic transport properties of Fe-doped $CoSb_3$ prepared by encapsulated induction melting // Materials Letters 2007. Vol. 61. Iss. (11–12). P. 2446–2450. DOI: https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.09.034
7. *Akselrud L., Grin Yu.* WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4) // J. Appl. Cryst. 2014. Vol. 47. P. 803–805.
DOI: https://doi.org/10.1107/S1600576714001058
8. *Zhao D., Tian Ch., Liu Y., Zhan Ch., Chen L.* High temperature sublimation behavior of antimony in $CoSb_3$ thermoelectric material during thermal duration test // J. Alloys Compd. 2011. Vol. 509. P. 3166–3171.
DOI: https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.11.204
9. *Shklovskii B. I., Efros A. L.* Electronic Properties of Doped Semiconductors. Moscow: Nauka, 1979. 416 p. (in Russian).
10. *Kawaharada Y., Kurosaki K, Uno M., Yamanaka Sh.* Thermoelectric properties of $CoSb_3$ // J. Alloys Compd. 2001. Vol. 315. P. 193–197.
DOI: https://doi.org/10.1016/s0925-8388(00)01275-5
11. *Deng L., Wang L. B., Jia X. P., Ma H. A., Qin J. M., Wan Y. C.* Improvement of thermoelectric performance for Te-doped $CoSb_3$ by higher synthesis pressure // J. Alloys Compd. 2014. Vol. 602. P. 117–121.
DOI: https://doi.org/10.1016/j.jallcom. 2014.03.017

EFFECT OF DOPING BY Cr ACCEPTOR IMPURITY ON ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF $CoSb_3$ SKUTTERUDITE

A. Horyn*, L. Romaka, Yu. Stadnyk

Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: andriy.horyn@lnu.edu.ua

The samples of the $Cr_xCo_{1-x}Sb_3$ solid solution (x = 0, 0.005, 0.01, 0.03, 0.05 0.07 and 0.10) were synthesized in an electric arc furnace. Homogenizing annealing was carried out at 600 K for 360 hours. X-ray diffraction analysis was performed using the diffractometer DRON-2.0m (FeK_α-radiation). The temperature and concentration dependences of the electrical resistivity and thermopower relative to copper of the samples were measured in the temperature range 80–400 K. According to the X-ray diffraction analysis, the synthesized samples belong to the $CoAs_3$ structure type (space group *Im*-3). The sample with a maximum content of chromium ($Cr_{0.1}Co_{0.9}Sb_3$) contains impurities of the second phase ($CoSb_2$). Within the solid solution, a slight increase in the period of the lattice from a = 0.90357 (3) nm for $CoSb_3$ to a = 0.90415 (1) nm for an alloy of $Cr_{0.07}Co_{0.93}Sb_3$ can be observed. In the process of annealing, the samples are partially degraded, which negatively affects the measurements of electrophysical properties. In the samples a large number of pores appears, which is probably caused by the sublimation of stibium. The temperature dependence of the electrical resistivity for all investigated samples has a semiconductor character, while the presence of a certain number of pores in the samples leads to an increase in the absolute value of the electrical resistivity but does not affect the character of its temperature dependence. Negative values of the thermopower for alloys $Cr_xCo_{1-x}Sb_3$ (x = 0.005, 0.03 and 0.05), which increase with increasing of temperature, indicate that the electrons are the main carriers of current, and the Fermi level is located closer to the percolation level of conduction band than to the valence band. On the $\alpha(T)$ dependence of $Cr_{0.07}Co_{0.93}Sb_{12}$ sample at ~113 K there is a change in the thermopower sign from the negative to positive, that indicates a change in the sign of the main carriers and the acceptor nature of the formed structural defects. The impurity atoms of Cr ($3d^5s^1$) which replace the Co atoms in the crystallographic positions ($3d^74s^2$), generate structural defects of acceptor nature in the crystal, because the number of 3*d* electrons of Cr atom is less than for Co atom. Of the two possible variants of the introduction of impurity atoms into $CoSb_3$base compound: or the occupation of additional atoms of the icosahedral voids or the substitution of the Co or Sb atoms, a variant of substitution of Co atoms by chromium atoms is more likely.

Keywords: skutterudite, solid solution, electrical resistivity, differential thermopower.

Стаття надійшла до редколегії 30.10.2018
Прийнята до друку 23.01.2019