

Корисна модель належить до галузі матеріалознавства та призначена для покращення електрофізичних характеристик термоелектричного матеріалу $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, що забезпечує підвищення ефективності термоелектричних перетворювачів у системах утилізації тепла, температурних сенсорах та автономних джерелах живлення.

Термоелектричне перетворення енергії в твердотільних пристроях, які здійснюють пряме перетворення тепла в електрику, є перспективним підходом до формування сталих енергетичних технологій. Це особливо важливо в контексті сучасного енергетичного попиту та необхідності зниження глобального потепління.

Ефективність таких перетворень визначають температурним градієнтом та безрозмірним параметром добротності $zT = \sigma \cdot S^2 \cdot T / (k_e + k_l)$, де σ - електропровідність, S - коефіцієнт Зеебека, T - абсолютна температура, k_e і k_l - електронна та ґраткова теплопровідність, відповідно. Для досягнення високих значень zT_{max} , окрім підвищення коефіцієнта Зеебека, необхідно оптимізувати PF - потужнісний фактор, який враховує баланс між σ та S [1].

Серед різних матеріалів для термоелектричних застосувань, тетраедрит $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, демонструє високий потенціал у температурному діапазоні 300-500 К. Це пов'язано з його дуже низькою ґратковою теплопровідністю k_l , яка становить приблизно 0,5-1,0 Вт/м·К та здатністю до утворення структур, подібних до скатерудитів і клатратів. Тетраедрит має кубічну кристалічну ґратку з 58 атомами на елементарну комірку і поєднує іонний і ковалентний типи зв'язків. Це напівпровідник р-типу з непрямою забороненою зоною шириною $\sim 1,2$ - $1,9$ еВ і виродженою електронною структурою, в якій валентна зона формується внаслідок гібридизації орбіталей $\text{Cu } 3d$ і $\text{S } 3p$. Незважаючи на представлені переваги, тетраедрит у вихідному стані має лише помірне значення PF , що обмежує його загальну ефективність zT .

Одним із підходів до покращення властивостей $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ є введення наночастинок металів для модифікації міжфазних меж. Це дозволяє утворити потенційні бар'єри на межі фаз, які можуть фільтрувати носії заряду або створювати зони їх накопичення, залежно від співвідношення роботи виходу металу (ϕ_m) та рівня Фермі напівпровідника (E_F). У випадку, коли $\phi_m > E_F$ напівпровідника, на їх міжфазній межі формується Шотткі-бар'єр, який сприяє фільтрації низькоенергетичних носіїв заряду, покращуючи значення PF .

Відомий спосіб синтезу нанокристалів тетраедритної сполуки $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ з модульованим легуванням, вибраний за найближчий аналог [2], включає отримання наночастинок у колоїдному розчині із застосуванням методу гарячої інжекції, в якому спочатку змішували у стехіометричній кількості тверді реагенти мідь(II) ацетилацетонату ($\text{Cu}(\text{acac})_2$) та стибій(III) хлорид (SbCl_3) в 10 мл олеїламіну (OLA) і дегазували при температурі 120 °С. Після дегазації розчин нагрівали до 190 °С під потоком азоту. В окремому стакані розчиняли стехіометричну кількість сірки в 1 мл OLA, після чого вводили у попередньо нагріту суміш, де проводилася реакція при 190 °С протягом 15 хв. Охолоджували до кімнатної температури. Отримані наночастинок $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ очищували додаванням гексану з подальшим центрифугуванням та повторним осадженням з використанням етанолу, а потім висушували у вакуумі. Синтез наночастинок срібла (Ag) здійснювали окремо. Для цього 1 ммоль нітрату срібла (AgNO_3) та 0,1 ммоль нітрату заліза (III) розчиняли у 10 мл олеїлової кислоти (OA) та 10 мл OLA, після чого нагрівали до 120 °С і витримували при цій температурі протягом 60 хв. Отримані наночастинок очищали гексаном та етанолом. Далі визначене співвідношення наночастинок Ag диспергували в етанолі та змішували з порошком $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$. Після випаровування розчинника суміш піддавали відпалу при температурі 250 °С протягом 60 хв в атмосфері аргону, в результаті чого отримали нанокристали $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ із невеликим вмістом Ag.

Основними недоліками відомого способу модифікації $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ шляхом введення наночастинок Ag є нестабільність електричних властивостей і зниження електропровідності при зростанні вмісту срібла. Це пов'язано з тим, що на межі контакту між частинками срібла та напівпровідниковою матрицею тетраедриту виникає енергетичний бар'єр, спричинений різницею між електронними властивостями металу й напівпровідника. У результаті спостерігається зниження термоелектричного потужнісного фактора, збільшена концентрація дефектів і домішок, менш контрольована структура та хімічний склад нанокристалів.

В основу корисної моделі поставлено задачу збільшення термоелектричного потужнісного фактора нанокристалічного $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ шляхом модульованого легування наночастинок срібла, мінімізації утворення вторинних фаз та дефектів, оптимізації хімічного складу при забезпеченні якісної структури.

Поставлена задача вирішується у способі підвищення термоелектричного потужнісного фактора нанокристалічного тетраедриту $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ шляхом введення наночастинок срібла, який включає приготування реакційної суміші реагентів, до складу якої входять сполуки міді, стибію та елементарна сірка та розчинник, нагрівання реакційної суміші з витриманням її при контрольованій температурі, охолодження до кімнатної температури, промивання при центрифугуванні та отримання порошку $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, до якого додають попередньо синтезовані наночастинок срібла з розчинником, після чого

отриману суспензію висушують та відпалюють продовж 60 хв в атмосфері аргону, згідно з корисною моделлю, для приготування реакційної суміші використовують як джерело міді – мідь(II) ацетат моногідрат, стибію - стибій(III) ацетат, і також, натрій тетрагідроборат, а як розчинник триетилєнґліколь, і нагрівання отриманого розчину проводять при $t_1=220$ °C протягом 60 хв, а після охолодження для промивання розчину використовують ізопропанол, при цьому для отримання $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ одержаний осад висушують при $t_2=60$ °C упродовж 24 год і відпалюють при $t_3=400$ °C протягом 1 год у середовищі аргону, а при змішуванні $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ з синтезованими наночастинками срібла як розчинник використовують ізопропанол, після чого проводять диспергування за допомогою ультразвуку протягом 10 хв, а відпалювання проходить при $t_4=400$ °C.

В результаті контрольоване додавання наночастинок Ag до тетраедричної матриці $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ сприяло підвищенню зваженої рухливості носіїв заряду завдяки формуванню стабільних електростатичних бар'єрів на міжфазних межах. Це забезпечило зростання термоелектричного потужнісного фактора без суттєвих втрат електропровідності та без зміни об'єму елементарної комірки.

Спосіб реалізували наступним чином.

Синтез зразків композиту $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ з вмістом срібла $x=0,0; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0$ мас. % включає дві основні стадії: окреме отримання тетраедриту та синтез наночастинок срібла, після чого проводять формування композитів.

Стехіометричні кількості $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (10,00 ммоль), $\text{Sb}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ (3,33 ммоль), та S (10,83 ммоль) змішують з 50 мл триетилєнґліколю (TriEG) та піддають магнітному перемішуванню з продувкою аргонем 20 хв. Після цього швидко вводять 2 г натрій тетрагідроборат (NaBH_4), попередньо розчиненого в 25 мл TriEG. Отриману реакційну суміш нагрівають до температури 220 °C та витримують при цій температурі протягом 60 хв. Після завершення синтезу зразки охолоджують до кімнатної температури, тричі промивають ізопропанолом за допомогою центрифугування при 8000 об/хв по 2 хв, висушують при 60 °C протягом 24 год та відпалюють при 400 °C упродовж 60 хв в атмосфері аргону.

Наночастинки срібла синтезують окремо шляхом відновлення у поліольному середовищі. Для цього AgNO_3 (10,00 ммоль) та полівінілпіролідон (PVP) (5,1 г) розчиняють у 100 мл етиленґліколю (EG), нагрівають реакційну суміш до 160 °C і витримують протягом 60 хв при інтенсивному перемішуванні. Після завершення реакції розчин центрифугують при 8000 об/хв по 10 хв та тричі промивають ізопропанолом. Отриманий срібний порошок висушують при 60 °C впродовж 5 год.

Для приготування нанокompозитів, порошки тетраедриту $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ змішують з синтезованими наночастинками срібла у відповідних масових співвідношеннях в 5 мл ізопропанолу, після чого суспензію піддають ультразвуковому диспергуванню (40 кГц, 35 Вт) на 10 хв. Суміш висушують при температурі 60 °C протягом 5 год, а потім відпалюють при 400 °C упродовж 60 хв в атмосфері аргону. У результаті отримують нанокристалічні зразки $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}\text{-Ag}$ із концентрацією срібла $x=0,0; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0$ мас. %.

Дослідження структури та фазового складу одержаних зразків проводять методом рентгенівської дифракції з використанням дифрактометру Bruker D8 Advance A25, застосовуючи $\text{Cu-K}\alpha$ випромінювання з довжиною хвилі $\lambda=0,15406$ нм (тобто 40 кВ, 20 мА) у діапазоні кутів 2θ від 20° до 80° в геометрії Бреґґа-Брентано.

Електропровідність та коефіцієнт Зеебека вимірюють за допомогою системи Linseis HCS-1 у температурному діапазоні від 298 до 413 К в атмосфері аргону, після пресування зразків нанокристалів у таблетки діаметром 8 мм та товщиною 1,5 мм. Потужнісний фактор (PF) визначали розрахунком за формулою $\text{PF}=\text{S}^2 \cdot \sigma$ для кожної температурної точки, а також обчислюють їх максимальні значення в межах досліджуваного температурного інтервалу. Зважену рухливість носіїв заряду обчислюють на основі експериментально визначених значень електропровідності та коефіцієнта Зеебека за допомогою моделі одноносієвого транспорту, яка враховує зміну ефективної маси. Всі зразки досліджували у однакових умовах, що забезпечує коректність порівняння результатів при зміні концентрації наночастинок срібла.

Основні результати досліджень одержаних нанокристалів $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}\text{-Ag}$ наведені на схемах, де

- фіг. 1 ілюструє температурну залежність потужнісного фактора композитів $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}\text{-Ag}$ при різному вмісті x : 0,0 (1 зразок); 0,5 (2 зразок); 1,0 (3 зразок); 2,0 (4 зразок); 4,0 (5 зразок) мас. % Ag.

- фіг. 2 демонструє зважену рухливість носіїв заряду композитів $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}\text{-Ag}$ при різному вмісті x : 0,0 (1 зразок); 0,5 (2 зразок); 1,0 (3 зразок); 2,0 (4 зразок); 4,0 (5 зразок) мас. % Ag.

- на фіг. 3 зображене максимальне значення потужнісного фактора (PF_{max}) композитів $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}\text{-Ag}$ при різному вмісті x : 0,0 (1 зразок); 0,5 (2 зразок); 1,0 (3 зразок); 2,0 (4 зразок); 4,0 (5 зразок) мас. % Ag.

Таким чином, за допомогою поліольної методики були синтезовані нанокристалічні зразки тетраедриту $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ при температурі синтезу $T_s=220$ °C. Отримані порошки змішували з попередньо синтезованими наночастинками срібла в концентраційному діапазоні $x=0,0\text{-}4,0$ мас. %.

Сформовані композити $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}\text{-Ag}$ використовувалися для дослідження впливу введення срібла на їх електричну провідність, коефіцієнт Зеебека, зважену рухливість носіїв заряду та термоелектричний потужнісний фактор.

Встановлено, що синтезовані зразки нанокристалічного тетраедриту $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ із додаванням наночастинок срібла зберігають однофазну структуру з тетраедритною кубічною ґраткою, що свідчить про стабільність кристалічної фази після введення Ag.

Введення наночастинок срібла до складу нанокристалічного тетраедриту $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ призвело до підвищення термоелектричного потужнісного фактора (PF) матеріалу. Зокрема, при додаванні 0,5 мас. % Ag значення PF зросло з приблизно $0,30 \cdot 10^{-3} \text{ В}^2/\text{К}^2 \cdot \text{м}$ до $0,42 \cdot 10^{-3} \text{ В}^2/\text{К}^2 \cdot \text{м}$ при 300 К, а при 400 К з $0,50 \cdot 10^{-3} \text{ В}^2/\text{К}^2 \cdot \text{м}$ до $0,66 \cdot 10^{-3} \text{ В}^2/\text{К}^2 \cdot \text{м}$. При подальшому збільшенні вмісту срібла до 1,0 мас. % значення PF досягало максимуму до $0,75 \cdot 10^{-3} \text{ В}^2/\text{К}^2 \cdot \text{м}$ при 130 °С. Таке зростання пов'язане з покращенням коефіцієнта Зеебека за рахунок енергетичної фільтрації носіїв на міжфазних межах та зростанням зваженої рухливості заряду. Водночас електропровідність зразків із вмістом 0,5 та 1,0 мас. % Ag залишалась на рівні, достатньому для збереження балансу між σ та S , що забезпечило стабільне покращення PF у всьому досліджуваному температурному діапазоні.

Запропонований спосіб підвищення термоелектричного потужнісного фактора нанокристалічного тетраедриту $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ шляхом введення наночастинок срібла може бути використаний для створення ефективних термоелектричних перетворювачів нового покоління, зокрема у системах утилізації відпрацьованого тепла, термосенсорах і автономних джерелах живлення. Отримані результати, підтверджені зростанням потужнісного фактора та свідчать про те, що введення срібла при 0,5 та 1,0 мас. % дозволяє цілеспрямовано модифікувати міжфазні межі та покращити перенос заряду за рахунок енергетичної фільтрації. Запропонована корисна модель забезпечує стабільне підвищення термоелектричних характеристик без зміни основної кристалічної структури матеріалу та з використанням доступних наноконпонентів.

ДЖЕРЕЛА ІНФОРМАЦІЇ:

1. A. Dadhich, M. Saminathan, K. Kumari, S. Perumal, M.S. Ramachandra Rao, K. Sethupathi, Physics and Technology of Thermoelectric Materials and Devices, Journal of Physics D: Applied Physics 56 (2023) 333001. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/acc9d0>

2. K.H. Lim, M. Li, Y. Zhang, Y. Wu, Q. Zhou, Q. Wang, X. Yang, P. Liu, W.-J. Wang, K.W. Wong, K.M. Ng, Y. Liu, A. Cabot, Modulation doping of p-type $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ toward improving thermoelectric performance, Journal of Materials Science & Technology, 171 (2024) 71-79. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2023.07.008>

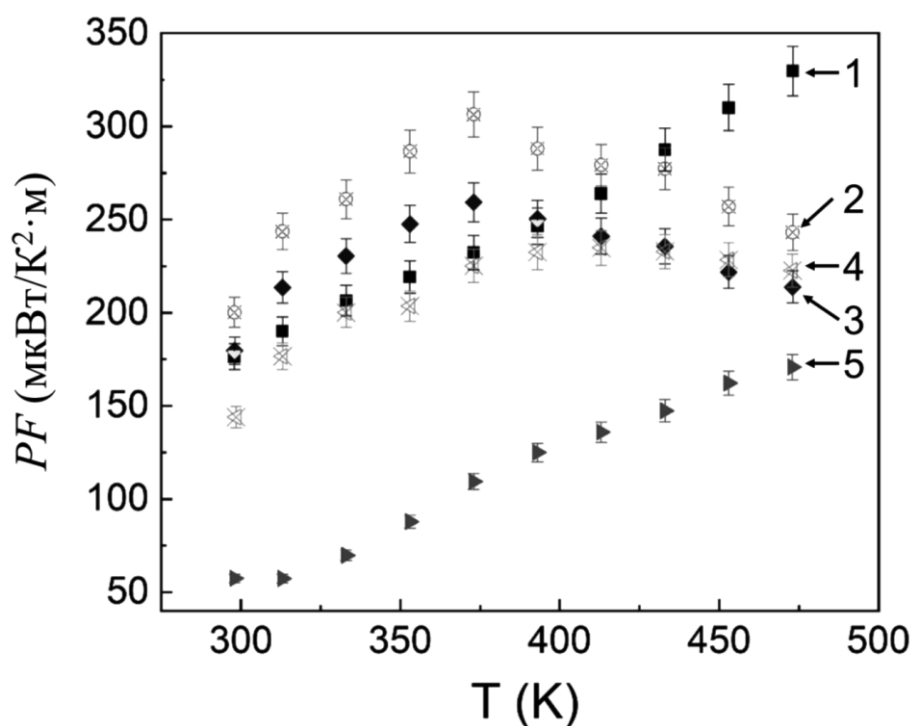


Fig. 1

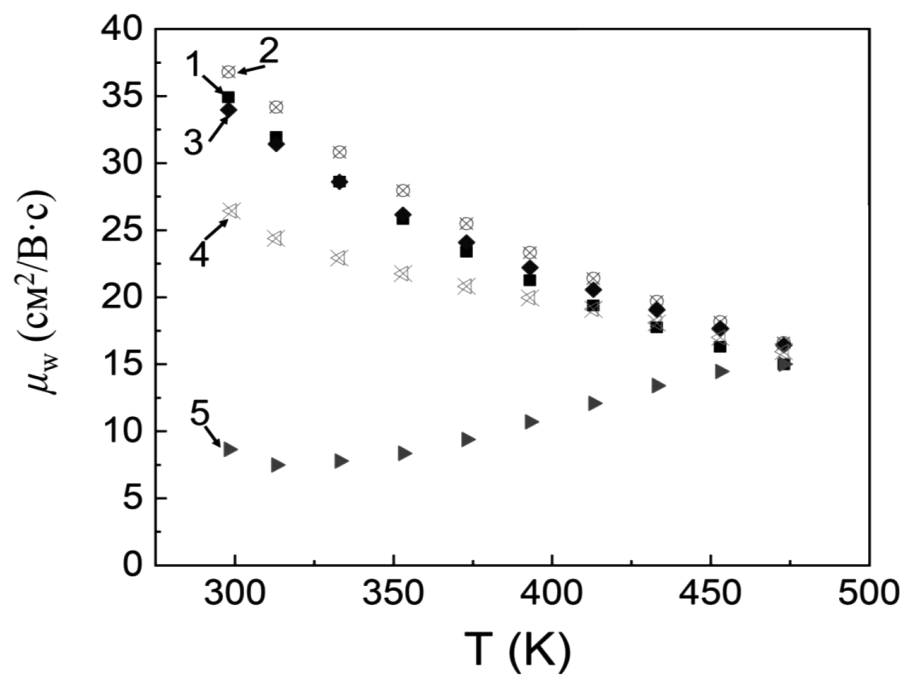


Fig. 2

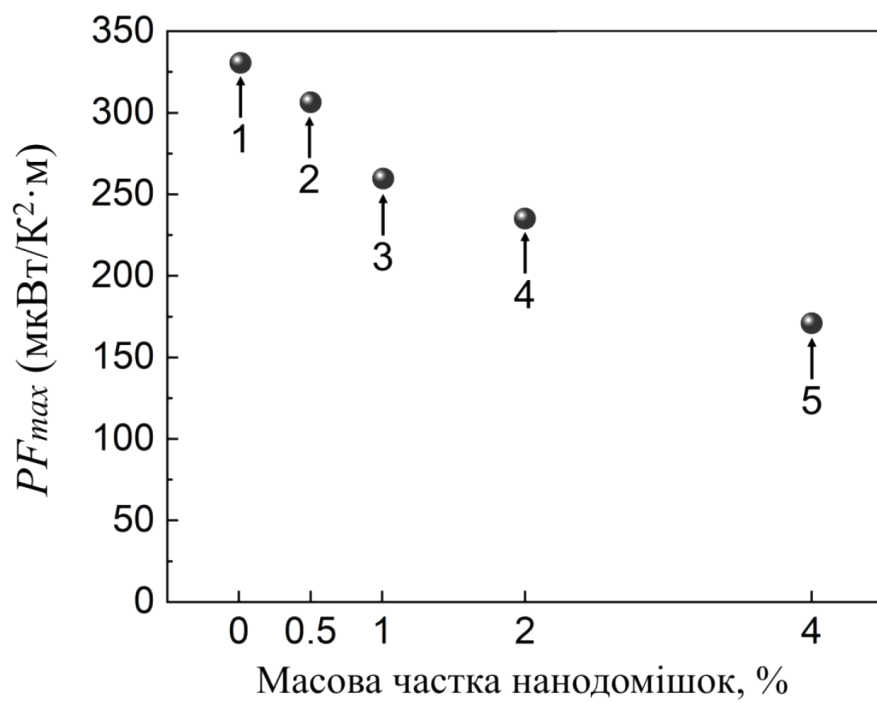


Fig. 3