

Термоэлектрические свойства твердых растворов $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{In}_2\text{Te}_3)_x$

© Ч.И. Абилов, М.Ш. Гасанова, Н.Т. Гусейнова, Э.К. Касумова

Азербайджанский технический университет,
AZ1073 Баку, Азербайджан

E-mail: cabilov@yahoo.com, mhsh28@mail.ru, nigar_guseynova@list.ru, ema-77@mail.ru

Поступила в Редакцию 19 сентября 2021 г.

В окончательной редакции 24 сентября 2021 г.

Принята к публикации 24 сентября 2021 г.

Представлены результаты исследования температурных зависимостей удельной электропроводности, коэффициента термоэдс, холловской подвижности носителей заряда, общей и электронной теплопроводности, а также фононного теплосопrotivления сплавов твердых растворов $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{In}_2\text{Te}_3)_x$ при $x = 0.005$ и 0.0075 . По значениям этих параметров для определенных температур рассчитаны значения термоэлектрической эффективности указанных составов. Оказалось, что с повышением температуры коэффициент термоэлектрической эффективности проявляет тенденцию к сильному росту, из чего можно сделать вывод о возможности применения этих материалов при изготовлении термоэлементов.

Ключевые слова: твердые растворы, механизмы рассеяния, трехфононные процессы, термоэлектрическая эффективность.

DOI: 10.21883/FTP.2022.01.51809.25

1. Введение

При исследовании характера фазообразования в системе $\text{CuInSe}_2\text{-In}_2\text{Te}_3$ нами обнаружена область твердых растворов на основе соединения CuInSe_2 [1]. Соединение CuInSe_2 наряду с перспективностью применения в солнечных преобразователях энергии обладает также ярко выраженными термоэлектрическими свойствами. Учитывая эту особенность, в настоящей работе нами измерены температурные зависимости удельной электропроводности, коэффициента термоэдс, холловской подвижности носителей заряда, общей и электронной теплопроводности, а также фононного теплосопrotivления сплавов твердых растворов $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{In}_2\text{Te}_3)_x$ при значениях $x = 0.005$ и 0.0075 .

2. Методика эксперимента

Сплавы твердых растворов были получены из ранее синтезированных поликристаллов CuInSe_2 и In_2Te_3 , взятых в соответствующих соотношениях. Синтез проводился в эвакуированных кварцевых ампулах с вибрационным перемешиванием расплава при температуре ~ 1300 К и дальнейшим медленным охлаждением до комнатной температуры. Полученные составы в течение ~ 240 ч подвергались гомогенизирующему отжигу при температуре ~ 773 К. Качество образцов контролировалось рентгеновскими и микроструктурными анализами.

Измерения проводились на поликристаллических образцах в интервале температур $300\text{--}800$ К по методике, приведенной в работах [2,3].

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведена температурная зависимость удельной электропроводности сплавов твердых растворов $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{In}_2\text{Te}_3)_x$ с 0.5 моль% In_2Te_3 и 0.75 моль% In_2Te_3 . Как видно, у обоих составов поведение электропроводности имеет полупроводниковый

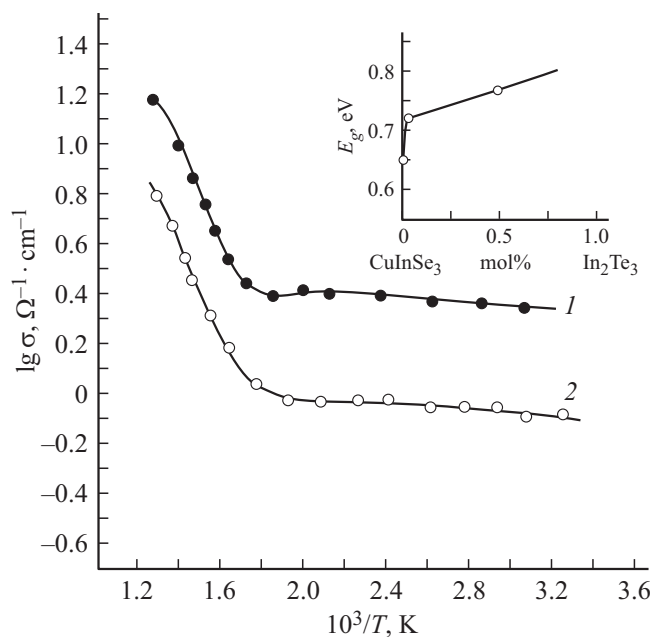


Рис. 1. Температурная зависимость удельной электропроводности сплавов твердых растворов $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{In}_2\text{Te}_3)_x$ и изменение значения термической ширины запрещенной зоны в зависимости от состава этих твердых растворов (вставка): 1 — 0.5 моль% In_2Te_3 , 2 — 0.75 моль% In_2Te_3 .

характер с широкой областью примесной проводимости. Начиная с ~ 553 К наблюдается область собственной проводимости. В этой области согласно тангенсу угла кривых электропроводности рассчитаны значения термической ширины запрещенной зоны для отдельных составов исследуемых образцов.

На рис. 1 (см. вставку) приведен график изменения значения ширины запрещенной зоны с составом. Оказалось, что добавка In_2Te_3 в CuInSe_2 сопровождается увеличением значения ширины запрещенной зоны. Рост ΔE в исследуемых твердых растворах можно объяснить, учитывая принципы, приведенные в работе [4] и аналогично в статье [5]. Однако в простом случае целесообразно отметить, что добавленный компонент (In_2Te_3) имеет намного большее удельное сопротивление, чем базовый (CuInSe_2).

Рис. 2 отражает температурную зависимость коэффициента термоэдс сплавов исследуемых твердых растворов. С увеличением температуры в сплаве состава 0.75 моль% In_2Te_3 до температуры ~ 450 К наблюдается слабый прямолинейный рост термоэдс, что в основном характерно для многозонных полупроводников [6] и качественно согласуется с теоретическими расчетами (α_{theor}). Затем для этого состава и состава 0.5 моль% In_2Te_3 коэффициент термоэдс уменьшается. Однако следует отметить, что по мере увеличения в составе содержания In_2Te_3 термоэдс по абсолютной величине принимает более высокие значения.

На рис. 3 приведены температурные зависимости холловской подвижности носителей тока сплавов твердых растворов $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{In}_2\text{Te}_3)_x$. До температуры ~ 540 К холловская подвижность носителей тока проявляет тенденцию к росту и, пройдя через пологий максимум, при более высоких температурах уменьшается. Установлено, что до ~ 540 К холловская подвижность подчиняется закону $T^{3.5}$. Причиной высокого значения степени рассеяния может быть многозонность энергетического спектра, о чем свидетельствует рис. 2. Выше температуры максимума на кривых $\lg U_H \sim f(\lg T)$ наблюдается уменьшение подвижности, где превалирует закон $T^{-3.5}$ и рассеяние носителей тока от тепловых колебаний кристаллической решетки. Высокие абсолютные значения показателя степени свидетельствуют о присутствии дополнительных механизмов рассеяния носителей тока в исследуемых образцах. По-видимому, с ростом температуры становится заметным вклад в эффект Холла электронов зоны проводимости.

В связи с тем что исследуемые сплавы поликристаллические, они характеризуются высокой степенью неупорядоченности и наличием дополнительных центров рассеяния. Весьма вероятно, что наряду с этим появление дополнительных центров рассеяния носителей тока может быть результатом присутствия в составе сплавов атомов теллура, так как примеси теллура способны создавать подобные центры рассеяния в полупроводниковых материалах [7].

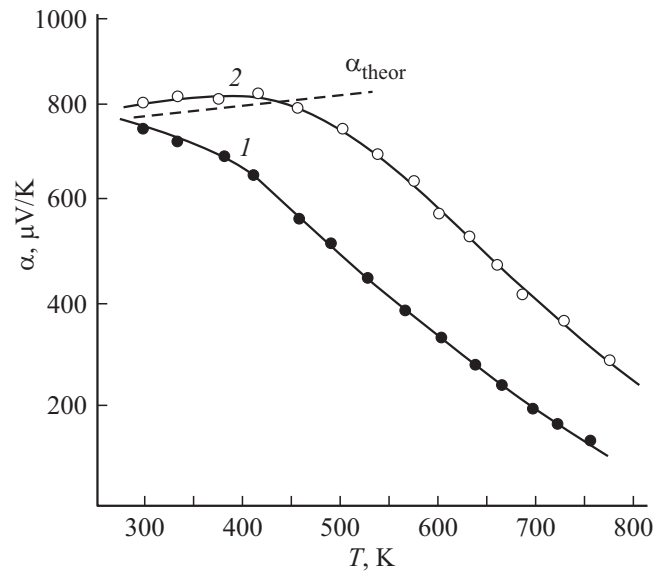


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента термоэдс сплавов твердых растворов $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{In}_2\text{Te}_3)_x$: 1 — 0.5 моль% In_2Te_3 , 2 — 0.75 моль% In_2Te_3 .

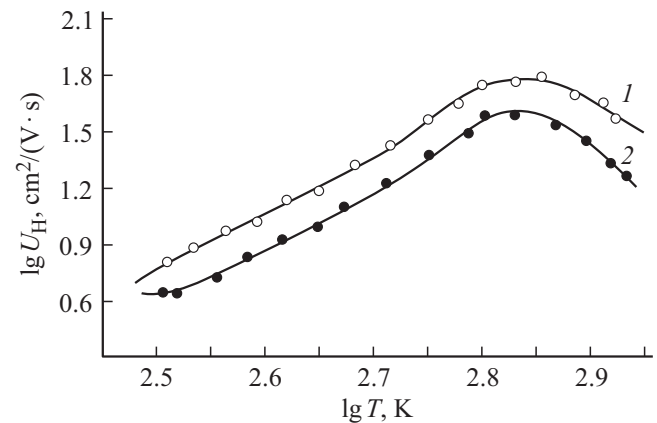


Рис. 3. Температурная зависимость холловской подвижности носителей тока сплавов твердых растворов $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{In}_2\text{Te}_3)_x$: 1 — 0.5 моль% In_2Te_3 , 2 — 0.75 моль% In_2Te_3 .

На рис. 4 приведены температурные зависимости общей теплопроводности сплавов твердых растворов $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{In}_2\text{Te}_3)_x$. Как видно, с ростом температуры наблюдается плавное уменьшение теплопроводности, что свидетельствует о превалировании трехфоновных процессов рассеяния в исследуемых твердых растворах.

Расчеты показали, что изменение общей теплопроводности с температурой подчиняется закону $\sim T^{-0.1}$. С помощью формулы Видемана–Франца [8] рассчитаны доли электронной теплопроводности и построены их температурные зависимости (рис. 5). Оказалось, что с ростом температуры α_{el} сильно возрастает, но такой рост не вносит ощутимого вклада в уменьшающуюся общую теплопроводность, так как количественно

ное значение электронной теплопроводности невелико ($\sim 10^{-6}$ Вт/(см·К)).

Учитывая, что биполярная и фотонная теплопроводности ничтожно малы (при высоких температурах не наблюдается рост общей теплопроводности и измеряемые образцы непрозрачны), по разности $\alpha_{ph} = \alpha_{total} - \alpha_{el}$ рассчитаны значения фоновой составляющей теплопроводности. Из отношения $1/\alpha_{ph}$ для различных температур определены значения фоновой теплопроводности. Температурная зависимость этого параметра для обоих исследуемых твердых растворов приведена на рис. 6.

До температуры ~ 550 К изменение W_{ph} прямолинейное, что имеет качественное согласие с теоретическими значениями этого параметра. Однако начиная с ~ 550 К

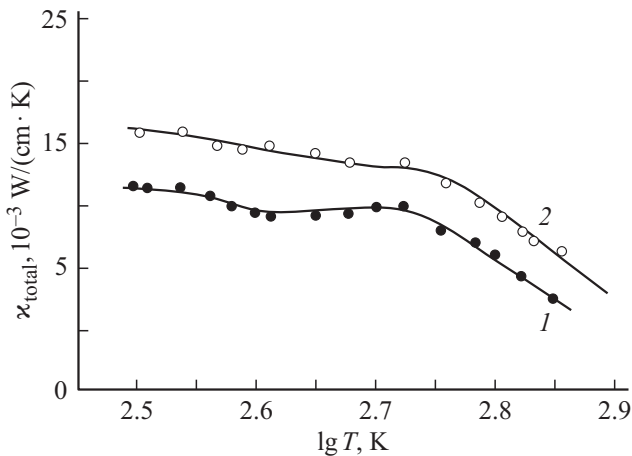


Рис. 4. Температурная зависимость общей теплопроводности сплавов твердых растворов $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{In}_2\text{Te}_3)_x$: 1 — 0.5 моль% In_2Te_3 , 2 — 0.75 моль% In_2Te_3 .

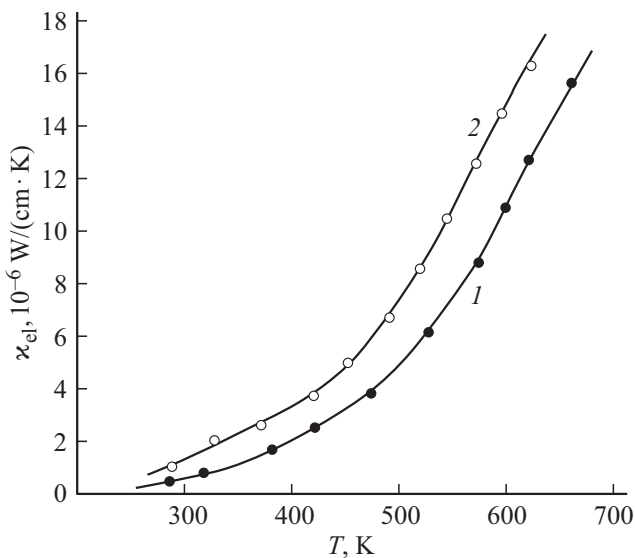


Рис. 5. Температурная зависимость электронной доли теплопроводности сплавов твердых растворов $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{In}_2\text{Te}_3)_x$: 1 — 0.5 моль% In_2Te_3 , 2 — 0.75 моль% In_2Te_3 .

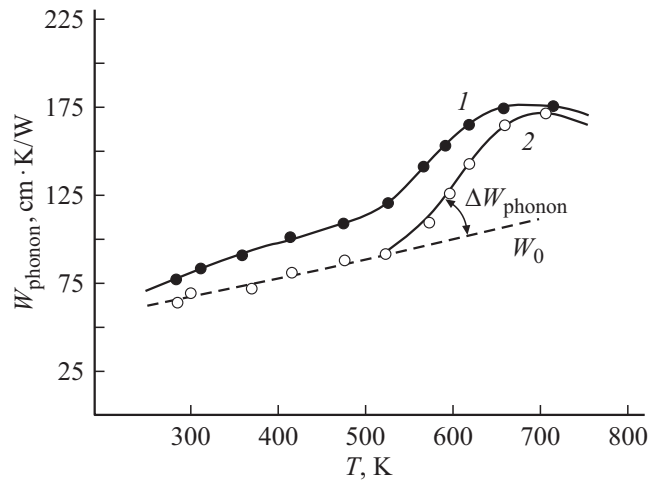


Рис. 6. Температурная зависимость фоновой теплопроводности сплавов твердых растворов $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{In}_2\text{Te}_3)_x$: 1 — 0.5 моль% In_2Te_3 , 2 — 0.75 моль% In_2Te_3 .

изменение фоновой теплопроводности становится более сильным, что указывает на появление дополнительного фоновой теплопроводности (ΔW_{ph}). Изменение фоновой теплопроводности с температурой свидетельствует о трехфоновом механизме рассеяния в исследуемых составах сплавов. Увеличение значений степенного коэффициента в температурной зависимости теплопроводности указывает на дополнительные механизмы переноса тепла [8]. Подобную сложность теплопереноса можно связать с многокомпонентностью и дефектностью состава исследуемых сплавов [9,10].

По общей формуле $Z = \alpha^2 \sigma / \alpha_{total}$ рассчитаны значения коэффициента термоэлектрической эффективности твердого раствора с 0.75 моль% In_2Te_3 . Оказалось, что этот состав при 300 К имеет $Z = 0.15 \cdot 10^{-3}$ град $^{-1}$, а при 700 К $Z = 0.52 \cdot 10^{-3}$ град $^{-1}$. Несмотря на не очень высокие значения коэффициента термоэлектрической эффективности, их можно считать приемлемыми для техники термоэлектрического преобразования энергии.

4. Заключение

Таким образом, констатируя результаты настоящих исследований, можно заключить, что наряду с тем, что соединение CuInSe_2 и сплавы на его основе являются надежными материалами для солнечной фотоэнергетики [11,12], их можно включить также в семейство перспективных термоэлектрических материалов.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] М.Ш. Гасанова. Изв. РАН. Неорг. матер., **45** (8), 1 (2009).
- [2] М.А. Кротова, Е.С. Авилов, В.С. Земсков. *Введение в методику эксперимента. Результаты и их обсуждения* (М., Наука, 2004).
- [3] *Теплопроводность твердых тел*: Справочник, под ред. проф. А.С. Охотина (М., Энергоатомиздат, 1984).
- [4] Su-Huai Wei, S.B. Zhang. *J. Phys. Chem. Solids*, **66** (11), 1994 (2005).
- [5] E. Parthe. *Z. Kristallogr.*, **119**, 204 (1963).
- [6] L.M. Rogers. *Brit. J. Appl. Phys., ser. 2*, **1** (7), 845 (1968).
- [7] В.В. Емцев, Т.В. Машовец. *Примеси и точечные дефекты в полупроводниках* (М., Радио и связь, 1981).
- [8] Д.Ж. Драбл, И.Г. Голдсמיד. *Теплопроводность полупроводников*, пер. с англ. М.И. Клингера, В.С. Оскотского (М., ИЛ, 1963).
- [9] Б.М. Могилевский, А.Ф. Чудновский. *Теплопроводность полупроводников* (М., Наука, 1972).
- [10] В.С. Оскотский, И.А. Смирнов. *Дефекты в кристаллах и теплопроводность* (Л., Наука, 1972).
- [11] Дж. Микина. *Современные проблемы полупроводниковой фотоэлектроники*, пер. с англ. проф. И.П. Гавриловой (М., Мир, 1988).
- [12] A. Rockett, R.W. Birkmire. *J. Appl. Phys.*, **70** (7), 1063 (1998).

Редактор А.Н. Смирнов

Thermoelectrical properties of $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{In}_2\text{Te}_3)_x$ solid solutions

Ch.I. Abilov, M.Sh. Hasanova, N.T. Huseynova,
E.K. Kasumova

Azerbaijan Technical University,
AZ1073 Baku, Azerbaijan

Abstract The results of studying the temperature dependences of electrical conductivity, thermoelectric coefficient, Hall mobility of charge carriers, total and electronic thermal conductivity, as well as the phonon thermal resistance of alloys of solid solutions $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{In}_2\text{Te}_3)_x$, where $x = 0.005$ and 0.0075 . The values of these parameters for certain temperatures were used to calculate the values of the thermoelectric figure of merit of the indicated compositions. It turned out that with an increase in temperature, the thermoelectric figure of merit tends to grow strongly, which is why it can be concluded that these materials can be used in the manufacture of thermoelements.