

Термоэлектрическая добротность Ag_2Se с избытком Ag и Se© Ф.Ф. Алиев[¶], М.Б. Джафаров, В.И. ЭминоваИнститут физики Национальной академии наук Азербайджана,
Az-1143 Баку, Азербайджан

(Получена 28 января 2009 г. Принята к печати 4 февраля 2009 г.)

В интервале температур 100–300 К исследованы электрические (σ) и термоэлектрические (α_0) свойства Ag_2Se с избытком Ag до ~ 0.1 ат% и Se до ~ 1.0 ат% соответственно. По данным σ , α_0 и χ_{tot} (теплопроводности) рассчитаны термоэлектрическая мощность $\alpha_0^2\sigma$ и добротность Z . Установлено, что при комнатной температуре при концентрации электронов $n \approx 6.5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ $\alpha_0\sigma$ и Z достигают максимального значения.

PACS: 72.15.Jf, 72.25.Pa

В последние годы возросла актуальность применения полупроводниковых соединений со сложной структурой энергетических зон, в которых обеспечивается запаздывание наступления собственной проводимости при достаточно большой концентрации носителей заряда. Материалы с такими особенностями можно найти среди халькогенидов серебра, обладающих несферической изоэнергетической поверхностью и имеющих достаточное количество дефектов.

Одним из таких материалов является селенид серебра. Селенид серебра относится к узкозонным полупроводникам, который обладает большим значением концентрации электронов и дефектов, а также малой фоновой теплопроводностью.

Предположение Иоффе [1], что увеличение U/χ_{ph} (U — подвижность носителей заряда, χ_{ph} — фоновая теплопроводность) вызвано изменением кинетических свойств материалов, основано на том, что в процессе искажения кристаллической решетки образуется дополнительное количество дефектов. Это означает, что снижение рассеяния фононов на фононах полностью компенсируется возрастанием рассеяния на примесях (или дефектах) [2]. Так как длина волны электронов больше, чем длина волны фононов, это приводит к общему увеличению U/χ_{ph} , которое благоприятно удовлетворяется в Ag_2Se . Образцы получены по стандартной технологии [3].

Перечисленные особенности могут быть причиной высокой термоэлектрической добротности Z селенида серебра. С целью уточнения изложенного было проведено исследование температурных зависимостей электропроводности $\sigma(T)$, коэффициента Холла $R(T)$, термоэдс $\alpha_0(T)$ и теплопроводности $\chi_{\text{ph}}(T)$. В таблице представлены данные, полученные в Ag_2Se с избытком Ag до ~ 1.0 ат% и Se до 0.1 ат%. Избыток Ag приводит к увеличению концентрации электронов до $\sim 6 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, а Se — к уменьшению до $\sim 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Как известно [4,5], основными параметрами термоэлемента являются δ (величина, определяющая эффектив-

ность термоэлемента) и характеризующая его эффективность Z , они связаны следующим соотношением:

$$\delta = \frac{1}{\alpha_0} \frac{Z}{1 + ZT}, \quad (1)$$

где $Z = \frac{\alpha_0^2\sigma}{\chi_{\text{tot}}}$.

Из таблицы видно, что в Ag_2Se с ростом концентрации χ_{tot} увеличивается почти в 4 раза. Это указывает на очень большую электронную теплопроводность χ_e . Для того чтобы проанализировать χ_e и χ_{ph} , необходимо выделить их из общей теплопроводности χ_{tot} , где

$$\chi_{\text{ph}} = \chi_{\text{tot}} - L\sigma T. \quad (2)$$

Ввиду малой подвижности электронов экспериментально определить $\chi_e = L\sigma T$ в данном случае невозможно. Для его вычисления необходимо знать L/L_0 (L — зоммерфельдовское, L_0 — экспериментальное значение числа Лоренца). Значение L/L_0 приведено в работе [6]. На основании приведенных экспериментальных данных до χ_{ph} , α_0 и σ рассчитаны Z , δ (см. таблицу). Исследование экстремума δ в Ag_2Se показывает, что δ достигает максимального значения при концентрации $\sim 9.1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (см. таблицу), где электронная теплопроводность составляет $\sim 20\%$ от χ_{tot} . Установлено, что увеличение α_0 , σ и уменьшение χ_{tot} приводят к увеличению коэффициента мощности $\alpha_0^2\sigma$ и Z . Легирование мало изменяет $\alpha_0^2\sigma$ и Z , однако самолегирование Ag и Se сильно влияет на Z , что несомненно связано с изменением числа собственных дефектов [7,8].

Добротность Z Ag_{2-x}Se составляет примерно $1.5\text{--}2.4 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ [9]. В работе [10] на спрессованных из порошка и спеченных в интервале температур 373–623 К образцах Ag_2Se измерялись термоэдс, теплопроводность, электросопротивление, и по этим данным была рассчитана Z . Максимум значения Z наблюдался при соотношении Ag/Se = 2.2–2.28 и при температуре спекания 423–573 К. Автор [10] получил термоэлемент n -типа, у которого $Z \approx 3 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ при комнатной температуре. Несмотря на то что значение Z для спрессованных материалов выше, однако в них δ и $\alpha_0^2\sigma$

[¶] E-mail: farzali@physics.ab.az

Кинетические коэффициенты и термоэлектрические параметры Ag_2Se

$n \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$	$T, \text{ K}$	$\alpha_0, \mu\text{K} \cdot \text{K}^{-1}$	$\sigma, \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{ cm}^{-1}$	$\chi_{\text{tot}} \cdot 10^3, \text{ W} \cdot \text{ cm}^{-1} \cdot \text{ K}^{-1}$	$Z \cdot 10^3, \text{ K}^{-1}$	$\delta, \text{ K}(\mu\text{K})^{-1}$
6.5	100	60	4000	11.0	1.44	0.016
	200	80	3100	9.0	2.20	0.012
	300	100	2200	6.7	3.31	0.010
7.1	100	50	6100	17	0.88	0.020
	200	68	5600	15	1.73	0.010
	300	86	5300	14	2.80	0.011
8.3	100	40	4700	12	0.63	0.025
	200	58	4100	10	1.37	0.017
	300	70	3300	9	1.80	0.014
9.1	100	27	5060	28	1.53	0.036
	200	35	4600	26	2.17	0.028
	300	40	3450	24	2.30	0.025

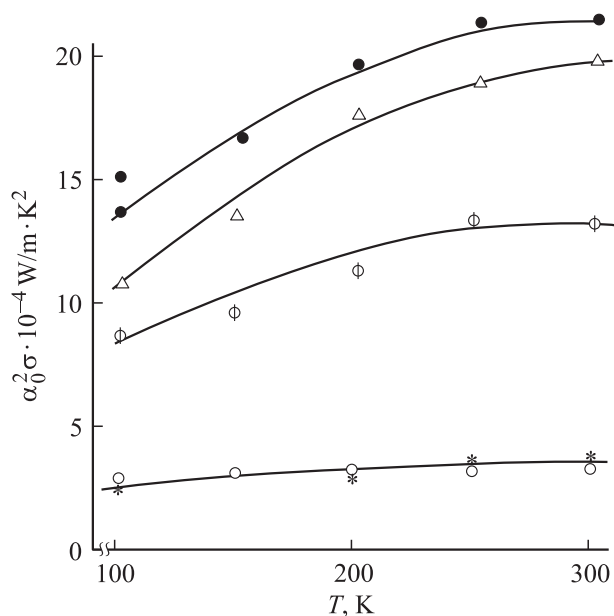
меньше, чем в исследуемых нами образцах. Полученные нами значения Z превышают значения [9,10] за счет увеличения собственных дефектов при соответствующем самолегировании Se в Ag_2Se (при условии сохранения области гомогенности). При этом $\chi_{\text{ph}}(T)$ характерна для достаточно дефектных материалов [11]. Сравнение изменения теплопроводности и ее электронной составляющей в Ag_2Se имеет общую закономерность, так как в Ag_2Se в твердом состоянии всегда $\chi_{\text{ph}} > \chi_e$. Однако электронная теплопроводность с возрастанием температуры растет, а χ_{ph} уменьшается (оба эффекта при фазовом переходе скачкообразно уменьшаются). Полная теплопроводность чувствительна к отклонениям от стехиометрии и к увеличению содержания серебра (см. таблицу). Это может быть обусловлено тем, что электронная теплопроводность увеличивается более интенсивно, чем уменьшается фонная при избытке атомов Ag. Такая сильная зависимость от концентрации дефектов указывает на возможность их участия в теплопереносе.

Можно сделать вывод о том, что в целом теплопроводность Ag_2Se является характеристикой, более чувствительной к изменению спектра носителей заряда, чем к изменению фонного спектра. Значит, теплопроводность наряду с другими кинетическими свойствами определяется природой собственных дефектов и характером их поведения.

Как видно из рисунка, при $T \approx 300 \text{ K}$ коэффициент мощности $\alpha_0^2 \sigma$ при $n \approx 6.5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, благодаря большим σ и α_0 , достигает высокого значения. Несмотря на то что в интервале 100–300 K с ростом температуры σ уменьшается, а α_0 увеличивается, концентрации электронов во всех образцах в указанном интервале температур практически не изменяются. Значит, уменьшение σ происходит только за счет уменьшения подвижности электронов U_n с ростом температуры. А уменьшение U_n происходит за счет рассеяния электронов на тепловых колебаниях решетки и дефектах по закону $U_n \propto T^{-1.2}$. Роль дефектов играют вакансии и избыток атомов Se и Ag. Причем избыток Se создает

экранировку с большими радиусами ($R_{\text{Se}} = 1.93 \text{ \AA}$), чем избыток атомов серебра ($R_{\text{Ag}} = 1.13 \text{ \AA}$). В то же время за счет фонон-фононного и фонон-дефектного рассеяния уменьшается χ_{ph} , как $\chi_{\text{ph}} \propto T^{-1.3}$ [6]. Избыток Se и Ag уменьшает значение χ_{ph} и показатель степени n ($\chi_{\text{ph}} \propto T^{-n}$), причем избыток Se вносит больший вклад в теплосоппротивление, чем такое же количество Ag. В результате чего U_n/χ_{ph} с ростом температуры изменяется незначительно. Поэтому увеличение $\alpha_0^2 \sigma$ и Z с температурой происходит только за счет линейного увеличения $\alpha_0(T)$.

В работе [12] установлено, что радиационные дефекты, создаваемые в результате облучения материалов $\text{A}_2\text{B}^{\text{VI}}$, не оказывают сильного влияния на их кинетические свойства (за счет большого количества



Температурные зависимости термоэлектрической мощности для разной концентрации $n \cdot 10^{18}, \text{ см}^{-3}$: ● — 6.5, Δ — 7.1, φ — 8.3, ○ — 9.1, * — 11.

дефектов). Полученные данные показывают, что кинетические свойства материала в реакторе в течение сотен часов в интегральном потоке до $\sim 4 \cdot 10^{18}$ нейтрон/см² стабильны и мало изменяются по сравнению с исходными. Большая пластичность и высокая механическая прочность, стабильность кинетических свойств и радиационная стойкость Ag_2Se дают возможность считать его перспективным материалом для применения в ядерных термоэлектрических установках и в радиоизотопных источниках питания.

На основании приведенных данных можно заключить, что с понижением концентрации электронов за счет избытка атомов Se в Ag_2Se увеличивается среднее значение Z с ростом температуры. Установлено, что при комнатной температуре при $n \approx 6.5 \cdot 10^{18}$ см⁻³ величина Z достигает максимального значения, и мы не можем утверждать об ее оптимальности для Z в Ag_2Se . С понижением температуры во всех образцах значение Z уменьшается. Было предложено, что Ag_2Se является перспективным материалом для применения в ядерных термоэлектрических установках и в радиоизотопных источниках питания.

Thermo electrical figure of merit of Ag_2Se with surplus of Ag and Se

F.F. Aliev, M.B. Jafarov, V.I. Eminova

Institute of Physics,
Azerbaijan National Academy of Sciences,
Az-1143 Baku, Azerbaijan

Abstract In the range of temperatures 100–300 K electrical, σ , and thermo electrical, α_0 , properties of with surplus of Se up to ~ 1 at% and Ag up to ~ 0.1 at% have been investigated. By data of σ , α_0 , χ_{tot} (the total thermal conductivity), the thermo electrical power ($\alpha_0^2\sigma$) and figure of merit Z have been revealed that at room temperature at the electron concentration of $n \approx 6.5 \cdot 10^{18}$ cm⁻³, $\alpha_0^2\sigma$ and Z reach maximum values.

Список литературы

- [1] А.Ф. Иоффе. *Полупроводниковые термоэлементы* (М.-Л., Изд-во АН СССР, 1960).
- [2] Е.А. Гуриева, П.П. Константинов, Л.В. Прокофиева, Ю.И. Равич, М.И. Федоров. **37** (3), 292 (2003).
- [3] Ф.Ф. Алиев, Э.М. Керимова, С.А. Алиев. *ФТП*, **36** (8), 932 (2002).
- [4] А.А. Бугаев, Б.П. Захарченя, Л.Г. Пыжов, А.С. Стыльбанс, Ф.А. Чудновский, Э.М. Шер. *ФТП*, **13** (7), 1446 (1979).
- [5] Ю.И. Агеев, М.М. Акперов, К.З. Кобахидзе, М.В. Небугинов, Л.С. Стыльбанс, Т.Т. Токарбаев, Э.М. Шер. *Письма ЖТФ*, **9** (22), 1396 (1983).
- [6] С.А. Алиев, Ф.Ф. Алиев, З.С. Гасанов. *Изв. АН СССР. Неорг. матер.*, **26** (8), 1767 (1990).
- [7] I.A. Avramova, S.K. Plachkova. *Phys. Status Solidi A*, **179** (1), 171 (2000).
- [8] S.K. Plachkova, I.A. Avramova. *Phys. Status Solidi A*, **184** (1), 195 (2001).
- [9] В.В. Горбачев. В кн.: *Полупроводниковые соединения A_2B^{VI}* (М., Металлургия, 1980).
- [10] A.S. Epstein. *J. Appl. Phys.*, **34** (12), 3567 (1963).
- [11] В.С. Оскотский, И.И. Смирнов. В кн.: *Дефекты в кристаллах и теплопроводность* (Л., Наука, 1972).
- [12] А.С. Охотин, А.М. Олейницкий, А.А. Саркисов. В кн.: *Получение и поведение материалов в космосе* (М., Наука, 1978).

Редактор Л.В. Беляков