

О ВОЗМОЖНОСТИ ПОВЫШЕНИЯ СТАБИЛЬНОСТИ
ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СЕЛЕНИДА МЕДИ
МЕТОДОМ КАТИОННОГО ЗАМЕЩЕНИЯ

Инглизьян П. Н., Лазба Б. А., Михеев В. К., Новиньков В. В., Снапян А. Х.,
Щедров Е. Р.

ООО «ЭРА СФТИ» Абхазия
E-mail: sfti-era@mail.ru

Одной из причин нестабильности характеристик селенида меди является инконгруэнтный характер его сублимации – сублимирует лишь селен, в сочетании с чрезвычайно высоким коэффициентом диффузии меди, $\sim 10^{-3}$ см²/сек (как в жидкостях). Представляло интерес изучить влияние на эти характеристики металлических примесей.

Методика исследований

Исследование сублимации проводили на образцах селенида меди Cu_{2,8}Se без добавления селенидов переходных металлов и с добавками селенидов Cd, Zn, Mn, Nb, Zr.

Образцы для исследований изготавливали методом сплавления компонентов в кварцевой ампуле с последующим горячим прессованием. На образцах измеряли термоэлектрические характеристики с определением характера сублимации - что сублимирует; и каковы весовые потери с открытой поверхности образца при T=700° С в условиях вакуума $\sim 1 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст.. До и после сублимации измеряли коэффициент

термоЭДС α и рассчитывали скорость сублимации $j = \frac{\Delta P}{\Delta \tau \cdot S}$, где ΔP –

весовые потери, $\Delta \tau$ – продолжительность сублимации, S – площадь поверхности образца.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис 1. приведены временные зависимости относительного изменения коэффициента термоЭДС α селенида меди Cu_{1,980}Se с различным содержанием CdSe. В процессе сублимации на чистом селениде меди (0% CdSe) сублимация приводит к уменьшению концентрации носителей тока и соответствующему росту коэффициента термоЭДС α [1, 2]. На образцах с содержанием CdSe>0,2 мол% в процессе

сублимации за первые 30 мин. концентрация носителей тока возрастает, что вызвано, по данным химического анализа возгона, преимущественной сублимацией кадмия, затем, концентрация носителей начинает снижаться из-за преимущественной сублимации селена. С уменьшением содержания CdSe в селениде меди ((рис. 1 б) кривые 4, 5, 6) амплитуда изменений со временем концентрации носителей тока уменьшается. Соответственно уменьшаются изменения α (рис. 1 а) и других характеристик, зависящих от концентрации носителей тока. При содержании CdSe 0,2 мол% наблюдается максимальная стабильность характеристик. Физическая сущность стабилизирующего действия CdSe при сублимации заключается в следующем. Чистый селенид меди характеризуется инконгруэнтной сублимацией, когда сублимирует лишь селен, который может рассматриваться в селениде меди в качестве акцепторной примеси.

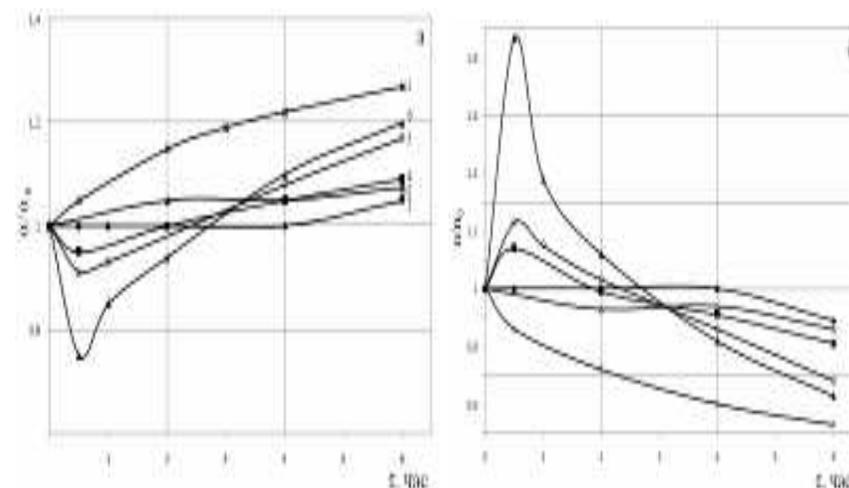


Рис. 1. Зависимость относительного изменения коэффициента термоЭДС (а) и концентрации дырок (n) селенида меди с добавками CdSe от времени в условиях вакуума при 973° К.

Cu_{1,980}Se; 2. Cu_{1,980}Se+0,1 мол. % CdSe; 3. Cu_{1,980}Se+0,2 мол. % CdSe; 4. Cu_{1,980}Se+0,3 мол. % CdSe; 5. Cu_{1,980}Se+0,4 мол. % CdSe; 6. Cu_{1,980}Se+0,5 мол. % CdSe.

α_0 – здесь и далее исходное значение коэффициента термоЭДС.

Из-за высокой подвижности меди, сублимация селена с поверхности образца приводит к снижению концентрации дырок во всем его объеме.

Образцы с содержанием $\text{CdSe} > 0,2$ мол% характеризуются преимущественной сублимацией кадмия [2], который является донорной примесью в селениде меди. При содержании (0,1-0,2) мол% CdSe характер сублимации оказывается практически конгруэнтным, т. е. влияние сублимации селена на концентрацию носителей тока в этом случае компенсируется одновременной сублимацией из материала электроактивной примеси противоположного знака – кадмия.

Аналогично кадмию влияет цинк на характер сублимации и стабильность электрических параметров при сублимации (рис. 2). При сравнительно большом его содержании (3 мол% ZnSe) концентрация носителей тока в первые 30 мин. возрастает, что является следствием преимущественной, по сравнению с селеном, сублимации цинка. При содержании ~1 мол% ZnSe концентрация носителей тока при сублимации изменяется слабо, в пределах 10%. При этом изменения α не превышают 3%.

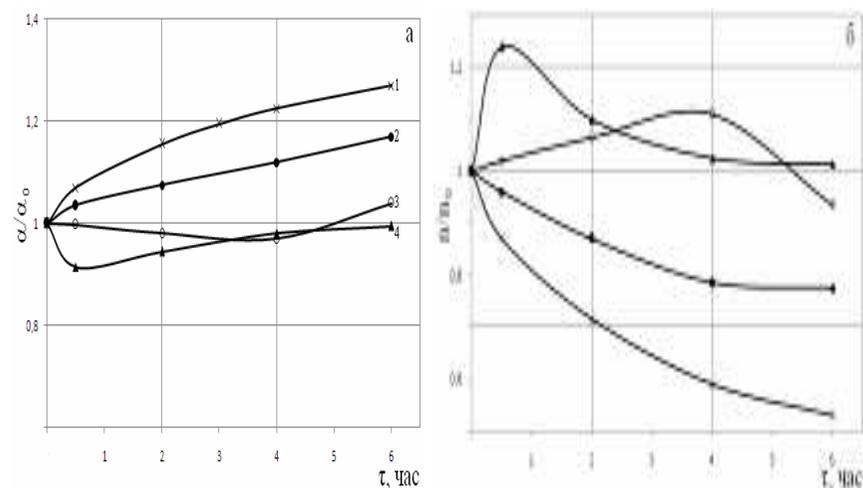


Рисунок 2. Зависимость относительного изменения коэффициента термоЭДС (α) и концентрации дырок (n) селенида меди с добавками ZnSe (δ) от времени сублимации в условиях вакуума при 973°K .

1. $\text{Cu}_{1,980}\text{Se}$; 2. $\text{Cu}_{1,980}\text{Se}+0,4$ мол. % ZnSe ; 3. $\text{Cu}_{1,980}\text{Se}+1,0$ мол. % ZnSe ; 4. $\text{Cu}_{1,980}\text{Se}+3,0$ мол. % ZnSe .

На сплавах с содержанием ~1 мол% ZnSe и (0,1-0,2) мол% CdSe в течение 6 часов при 973 K в условиях вакуума практически не наблюдаются явления «истощения» донорной примеси, изменения

характера сублимации, что позволяет считать возможным их использование в ТЭГах при гораздо больших временах работы при использовании антисублимационной защиты (газовая среда, теплоизоляция, антисублимационное покрытие).

На рис. 3 приведены временные зависимости относительного изменения α в процессе сублимации с открытой поверхности при 973 K для образцов селенида меди с различными добавками Ni , Zn , Cd , Mn , Zr , Nb , которые имеют практически одинаковое начальное отклонение от стехиометрии. Для сравнения приведена временная зависимость α/α_0 для чистого селенида меди.

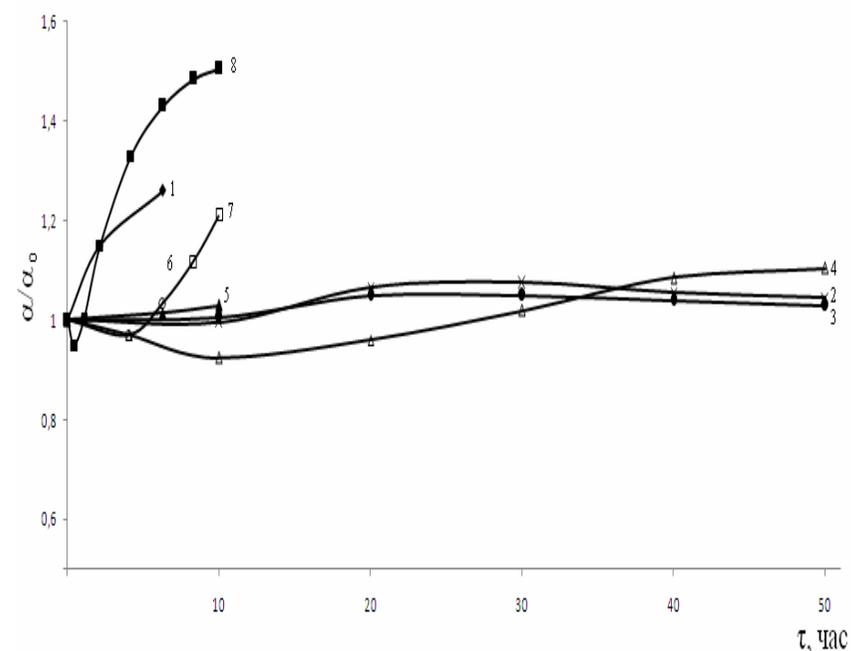


Рис. 3. Зависимость относительного изменения коэффициента термоЭДС селенида меди с добавкой переходных металлов от времени сублимации при 973°K в условиях вакуума $\sim 1,33 \cdot 10^{-5}$ Па.

1. $\text{Cu}_{1,980}\text{Se}$; 2. $\text{Cu}_{1,980}\text{Se}+1$ мол. % ZrSe_2 ; 3. $\text{Cu}_{1,980}\text{Se}+1$ мол. % $\text{NbSe}_{1,5}$; 4. $\text{Cu}_{1,980}\text{Se}+1$ мол. % MnSe ; 5. $\text{Cu}_{1,980}\text{Se}+0,5$ мол. % MnSe ; 6. $\text{Cu}_{1,980}\text{Se}+0,2$ мол. % CdSe ; 7. $\text{Cu}_{1,980}\text{Se}+1$ мол. % ZnSe ; 8. $\text{Cu}_{1,980}\text{Se}+1$ мол. % NiSe ;

Как видно, добавка Ni приводит к ухудшению стабильности α . Добавки Mn, Zr, Nb существенно повышают стабильность α по сравнению с чистым селенидом меди и добавками Zn и Cd [3]. В течение всего времени сублимации (50 ч) на материалах с добавками Nb, Zr, Mn изменение α в среднем не превышало 3%.

Проведено исследование скорости сублимации в условиях вакуума порядка $1,33 \cdot 10^{-5}$ Па при 973 К образцов $\text{Cu}_{1,980}\text{Se}$ с различными добавками, за время измерения – 5 часов.

Таблица

Средняя скорость сублимации в течении 5 часов в вакууме $1,33 \cdot 10^{-3}$ Па при 973 К.

Матрица	Добавка	$j \cdot 10^4$ г/см ² . час
$\text{Cu}_{1,980}\text{Se}$	-	1,32
	1 мол% ZnSe	13,0
	1 мол% CdSe	15,9
	1 мол% ZrSe ₂	0,92
	1 мол% MnSe	0,57
	1 мол% NbSe _{1,5}	0,9

Как видно из таблицы, добавки ZnSe и CdSe в количестве 1 мол% повышают скорость сублимации селенида меди.

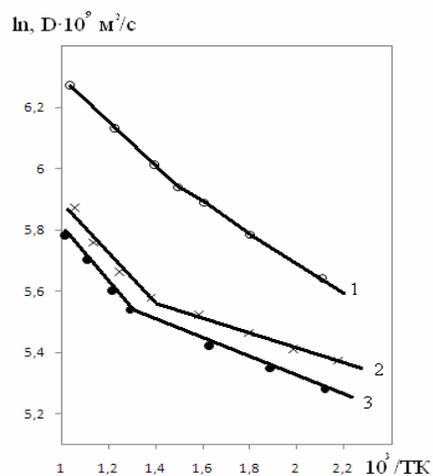


Рис. 4. Температурная зависимость коэффициента диффузии меди в селениде меди с добавками CdSe и ZnSe: 1 - $\text{Cu}_{1,980}\text{Se}$; 2 - $\text{Cu}_{1,980}\text{Se} + 1$ мол. % CdSe; 3 - $\text{Cu}_{1,980}\text{Se} + 1$ мол. % ZnSe.

Добавки марганца, циркония и ниобия – примерно на пол порядка снижают весовые потери при сублимации и заметно снижают коэффициент диффузии меди (рис. 4).

Таким образом, легирование переходными металлами, такими как Nb, Zr, Mn и другие, не только приводит к стабилизации характеристик при сублимации, но и снижает весовые потери, скорость сублимации и коэффициент диффузии меди.

Выводы

Разработан способ повышения стабильности термоэлектрических характеристик селенида меди при его сублимации введением сублимирующей электроактивной примеси донорного типа (катионов), таких как Mn, Zr, Nb.

Показано, что при введении в селенид меди переходных металлов Mn, Zr, Nb существенно повышается стабильность его характеристик при сублимации в условиях вакуума с открытой поверхности при 700°C, а также снижаются весовые потери и коэффициент диффузии меди.

ЛИТЕРАТУРА

1. Разработка термоэлектрических сплавов на основе халькогенидов элементов 1 группы с рабочей температурой до 800°C: Отчет предпр. п/я А-7797, инв. № 4933, 1979, 85л.
2. Пахомовская Н. С., Шевелева Т. Ф., Инглизьян П. Н., Восканян А. А., Цандеков Н. К., Бологовсака Ж. М., Мархолия Т. П. Изучение сублимации сплавов в системе Cu_{2-x}Se . ИБ ППРВЭЭ и ТЭ, 1981, в.6(104), с. 106-109.
3. А. С. (СССР) № 210026.