

А- ДИАГНОСТИКА ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ-
СУПЕРИОННЫХ ПРОВОДНИКОВ ГРУППЫ $A_{2-x}^1B^VI$
(A= Cu, Ag; B= S, Se, Te)

Коржув М.А.

ФГБУН ИМЕТ им. А.А.Байкова РАН, Москва,
E-mail: korzhuev@imet.ac.ru

В последнее время рядом исследователей развивается новое направление в термоэлектрическом материаловедении - создание объемных нано - структур (НС) термоэлектрических материалов (ТЭМ) [1-4]. Целью исследователей является получение на основе НС ТЭМ фазы «фононное стекло - электронный кристалл» (ФСЭК) [1]. ФСЭК представляет собой сильно разупорядоченную фазу, которая характеризуется низкой теплопроводностью кристаллической решетки κ_L , свойственной аморфным материалам, и высокой электропроводностью σ , свойственной кристаллам [1]. Таким образом, при переходе «кристалл \rightarrow ФСЭК» в ТЭМ может наблюдаться значительный рост параметра термоэлектрической добротности $Z = W / \kappa$ (Здесь $W = \alpha^2 \sigma$ - параметр термоэлектрической мощности, α - коэффициент Зеебека, σ и $\kappa = \kappa_L + \kappa_e$ - удельные электропроводность и теплопроводность, κ_e - электронная составляющая теплопроводности) [2- 4]. Фазы ФСЭК ТЭМ получают прессованием нано - дробленки, введением в материал «квантовых точек», напылением нано - слоев и т. д. [2- 6]. Однако в ряде случаев фазы ФСЭК ТЭМ образуются также естественным путем в процессе кристаллизации и фазовых переходов (образование сверхструктур, распад пересыщенных твердых растворов и др.) [3, 7]. Для определения принадлежности к фазе ФСЭК ($a \sim \lambda_{ph} < \lambda_e$), ранее был развит метод λ - диагностики ТЭМ, основанный на сравнении средних длин свободного пробега фононов λ_{ph} и электронов λ_e в образцах

$$\lambda_{ph} = 3 \kappa_{ph} / C V, \quad (1)$$

$$\lambda_e = v \tau = (2E_F / m_d)^{1/2} m_c \mu / e = \hbar (3\pi^2 n / N^2)^{1/3} \mu / e, \quad (2)$$

здесь $C = C_{mol} d / M$ - теплоемкость единицы объема, C_{mol} - молярная теплоемкость, d - плотность, M - молекулярная масса, V - скорость звука; n ,

ν и $\tau = \tau_0 E^{r-1/2}$ - концентрация, скорость и среднее по энергии E время релаксации электронов или дырок, r - параметр рассеяния, τ_0 - не зависящий от энергии множитель, E_F - энергия Ферми, e - элементарный заряд, μ - подвижность носителей тока, $N = m_d / m_c$ - число экстремумов в зоне, m_c и m_d - эффективные массы проводимости и плотности состояний электронов (дырок) в образцах [5, 8]. Результаты λ - диагностики различных образцов ТЭМ приведены на рис. 1 [8]. Согласно рис.1, ТЭМ имеют пониженные значения $\lambda_{ph} \ll \lambda_e$, что существенно отличает их от обычных вырожденных полупроводниковых материалов $a \ll \lambda_{ph}, \lambda_e$ (здесь $a \sim 0.3$ нм - межатомное расстояние) (11, рис.1).

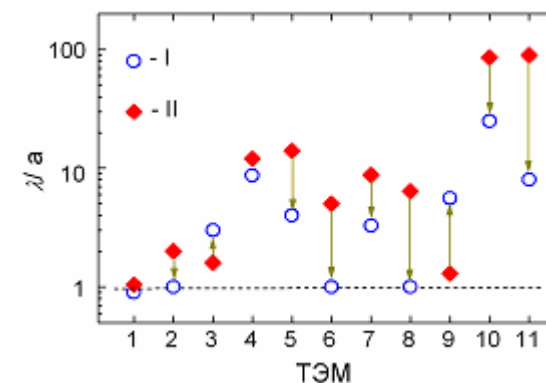


Рис.1. Длины свободного пробега фононов λ_{ph}/a (I) и электронов λ_e/a (II) в ТЭМ: 1- $Cu_{1.99}Se$; 2 - TAGS- 85; 3, 4 - $GeTe$; 5 - $PbTe$; 6 - $PbTe/PbSeTe$; 7 - Bi_2Te_3 ; 8 - Bi_2Te_3/Bi_2Se_3 ; 9 - $SiGe$; 10 - p- Mg_2Sn ; 11 - обычные полупроводники. Состояние образцов: 1 - квази - аморфное; 2, 6, 8 - фаза ФСЭК; 3, 9 - «инверсное» ($\lambda_{ph}/a > \lambda_e/a$). Температура, T , К: 1- 3 - 700; 4 - 8, 10, 11 - 300; 9 - 1000 [5, 8].

Пониженные значения λ_{ph} ТЭМ связаны с тем, что эти материалы отбирались по критерию минимума κ_L , соответственно они оказываются находящимися ближе к переходам $\lambda_{ph} \rightarrow a$ и $\lambda_e \rightarrow a$, чем обычные вырожденные полупроводники (образцы 1- 9, рис.2). В результате получение фазы ФСЭК в ТЭМ существенно облегчается, учитывая, что переход $\lambda_e \rightarrow a$ в кристаллическом состоянии, как правило, не завершен ($a \sim \lambda_{ph} < \lambda_e$) (рис.1) [5]. Однако, в суперионном $Cu_{1.99}Se$ из-за сильного рассеяния фононов и электронов, оба перехода $\lambda_{ph} \rightarrow a$ и $\lambda_e \rightarrow a$

завершаются раньше, чем в других ТЭМ, что соответствует случаю квази – аморфных материалов (стекла) (1, рис.1) [6, 8]. Причиной такого поведения сплавов Cu_{2-x}Se является сильное разупорядочение подвижной меди в суперионной β - фазе соединения ($T > T_c = 291\text{--}413\text{ K}$), превышающее степень ее разупорядочения в расплаве (рис.2) [9].

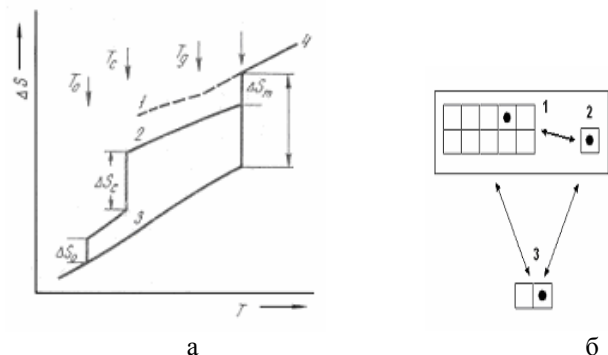


Рис.2. а - Температурная зависимость энтропии ΔS : 1- расплав; 2- Cu_{2-x}Se ; 3- обычный кристалл. (T_0 ; T_c ; T_g и T_m – температуры полиморфных и суперионных переходов, стеклования и плавления соответственно); б - конфигурационные пространства различных состояний меди в Cu_{2-x}Se (1- «расплавленная» подрешетка меди; 2-кристалл; 3- расплав) [9].

Суперионная проводимость (по катионам) наблюдается также во всех других полупроводниковых соединениях группы $\text{A}_{2-x}\text{B}^{\text{VI}}$ ($\text{A} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}; \text{B} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) [10]. Целью настоящей работы было провести λ -диагностику всех полупроводниковых соединений группы $\text{A}_{2-x}\text{B}^{\text{VI}}$ ($\text{A} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}; \text{B} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$), находящихся применение в высокотемпературных термоэлектрических генераторах энергии.

А- диагностика соединений $\text{A}_{2-x}\text{B}^{\text{VI}}$. Термоэлектрические характеристики сплавов $\text{A}_{2-x}\text{B}^{\text{VI}}$ ($\text{A} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}; \text{B} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$), а также результаты их λ -диагностики, приведены в табл.1 и на рис. 3- 5. Значения Z_{max} и $(ZT)_{\text{max}}$, приведенные в табл.1, соответствуют термоэлектрическим характеристикам сплавов при температуре $T_{\text{max}} = T(Z_{\text{max}})$ [10, 11]. На рис. 3 представлены зависимости средней длины свободного пробега электронов λ_e/a (1) и фононов λ_{ph}/a (2) от ширины запрещенной зоны E_g сплавов при температуре T_{max} . Согласно рис.3 для Ag_2Se ; Ag_2Te ; Ag_2S выполняется соотношение $2-4 < \lambda_{\text{ph}}/a < \lambda_e/a = 4-8$ (кривые 1 и 2), при этом $(ZT)_{\text{max}}$ имеет достаточно высокую величину (табл.1). С ростом E_g величины λ_e/a (1) и λ_{ph}/a (2) понижаются, в результате для сплава Cu_2Te наблюдается

переход в фазу ФСЭК ($1 = \lambda_{\text{ph}}/a < \lambda_e/a = 3$) (рис.3). При этом величина $(ZT)_{\text{max}}$ образцов достигает наибольшей величины (табл.1). При дальнейшем увеличении E_g наблюдается вырождение фазы ФСЭК в образцах и их переход в квази - аморфное состояние ($a \sim \lambda_{\text{ph}} \sim \lambda_e$) (сплавы Cu_2S и Cu_2Se , рис.3). Переход $\lambda_e/a \rightarrow \lambda_{\text{ph}}/a \rightarrow 1$ сопровождается ухудшением термоэлектрических характеристик сплавов (табл.1) [9].

Таблица 1

Термоэлектрические характеристики и результаты λ -диагностики кристаллических сплавов $\text{A}_{2-x}\text{B}^{\text{VI}}$ [10, 11]

Сплав	E_g , эВ	$Z_{\text{max}} 10^3$, 1/K	T_{max} , K	$(ZT)_{\text{max}}$	λ_{ph}/a	λ_e/a
Ag_2S	0,75	0,8	573	0,46	2,6	4,5
Ag_2Se	0,58	1,6	475	0,76	3,8	7,5
Ag_2Te	0,67	1,5	525	0,78	2,3	5,9
Cu_2S	1,1	1,5	673	1,0	1,6	1,2
Cu_2Se	1,2	1,3	573	0,75	1,05	1,2
Cu_2Te	1,0	1,6	1000	1,0	1,04	3,0

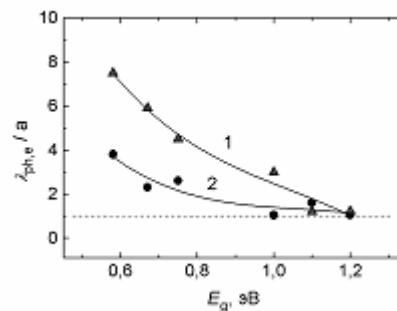


Рис.3. Зависимости средней длины свободного пробега электронов λ_e/a (1) и фононов λ_{ph}/a (2) от ширины запрещенной зоны E_g при температуре T_{max} . Образцы (в порядке роста E_g): Ag_2Se ; Ag_2Te ; Ag_2S ; Cu_2Te ; Cu_2S и Cu_2Se .

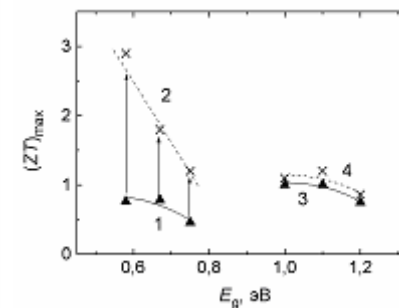


Рис.4. Зависимость $(ZT)_{\text{max}}$ (1-4) от ширины запрещенной зоны E_g $\text{A}_{2-x}\text{B}^{\text{VI}}$ при температуре T_{max} . 1, 3 – экспериментальные значения для кристаллических образцов [11]; 2-4 - значения для нано – структур, рассчитанные при условии $\lambda_{\text{ph}}/a \rightarrow 1$. Обозначения: см. рис.3.

Пределы повышения $(ZT)_{\text{max}}$ нано - структур $\text{A}_{2-x}\text{B}^{\text{VI}}$. На рис.4 показаны зависимости $(ZT)_{\text{max}}$ от E_g для кристаллических образцов $\text{A}_{2-x}\text{B}^{\text{VI}}$ (кривые 1 и 3) и даны оценки возможного роста $(ZT)_{\text{max}}$ при переходе

от кристаллов к нано – структурам тех же составов (кривые 2 и 4). При расчете кривых 2 и 4 использовались зависимости 1 и 2 (рис.4) и условие $\lambda_{ph}/a \rightarrow 1$. Из рис.4 видно, что только в случаях Ag_2Se ; Ag_2Te ; Ag_2S нано - структурирование образцов и образование фазы ФСЭК может быть эффективным (1 \rightarrow 2). В то же время, в случае сплава Cu_2Te , уже находящегося в фазе ФСЭК ($1 = \lambda_{ph}/a < \lambda_e/a = 3$), а также в случае сплавов Cu_2S и Cu_2Se , находящихся в вырожденном квази - аморфном состоянии ($a \sim \lambda_{ph} \sim \lambda_e$), нано – структурирование не приведет к повышению $(ZT)_{max}$ образцов (3 \rightarrow 4).

На рис.5 приведены зависимости от E_g температуры T_{max} (1, 6), а также температур плавления T_m (3, 4) и Таммана $T_T = 0,6 T_m$ (2, 5), последняя температура определяет границы термодинамической устойчивости прессованной нано – дробленки, полученной путем измельчения кристаллических образцов $A_{2-x}^I B^{VI}$. Из рис. 5 видно, что, поскольку $T_{max} < T_T$ (кривые 1 и 2, рис.5), прессованная нано – дробленка сплавов Ag_2Se ; Ag_2Te ; Ag_2S может оказаться устойчивой при работе в интервале температур вблизи T_{max} .

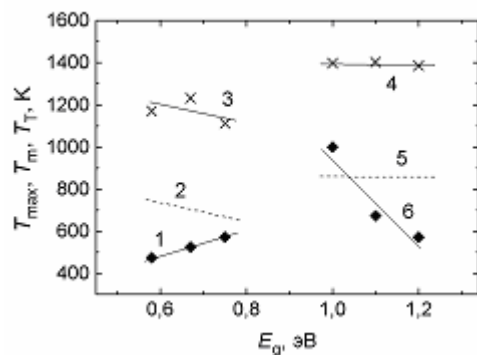


Рис.5. Зависимости температур T_{max} (1, 6), плавления T_m (3, 4) и Таммана $T_T = 0,6 T_m$ (2, 5) от ширины запрещенной зоны E_g сплавов $A_{2-x}^I B^{VI}$. Обозначения: см. рис.3.

Выводы

1. Вблизи температуры $T_{max} = T(Z_{max})$ отмечено нано - подобное поведение и близость к фазе ФСЭК термоэлектрических свойств полупроводников группы $A_{2-x}^I B^{VI}$ ($A = Cu, Ag, Au; B = S, Se, Te$), что связано с сильным разупорядочением кристаллической решетки соединений при высокой температуре.

2. В кристаллических сплавах Cu_2Te при температуре T_{max} фаза ФСЭК образуется естественным путем ($1 = \lambda_{ph}/a < \lambda_e/a = 3$), в сплавах Ag_2Se ; Ag_2Te ; Ag_2S она может быть получена путем нано -

структурирования образцов, что может повысить величину $(ZT)_{max}$ сплавов в 2 – 3 раза.

3. Рассеяние дырок в Cu_2S и Cu_2Se при температуре T_{max} оказывается столь существенным, что фаза ФСЭК вырождается в квази - аморфное состояние ($a \sim \lambda_{ph} \sim \lambda_e$), что ухудшает термоэлектрические свойства сплавов. Ближайшей целью дальнейших работ по увеличению $(ZT)_{max}$ сплавов Cu_2S и Cu_2Se представляется увеличение λ_e , то есть повышение подвижности μ электронных носителей тока в образцах.

ЛИТЕРАТУРА

- Slack. G. New materials and performance limits for thermoelectric cooling. CRC Handbook of Thermoelectrics. Ed.: Rowe D.M. N.Y., Boca Raton, 1995, p. 407.
- Nolas G.S., Sharp J., Goldsmid H.J. Thermoelectrics. Basic Principles and New Materials Developments. Berlin, Springer, 2001, 293 p.
- Chung D.Y., Sootsman J., Kanatzidis M.G. Angew. Chem. Int. Ed., 2009. v. 48. p. 8616- 8639.
- Дмитриев А.В., Звягин И.П. УФН, 2010. т. 180. №8. с.821- 838.
- Коржуев М.А. Термоэлектричество, 2013. №5. с.11- 24.
- Korzhuev M.A., Katin I.V. Nano-like effects in crystalline thermoelectric materials at high temperatures. Physics, chemistry and application of nanostructures. Nanomeeting – 2013. Ed. V.E. Borisenko, New Jersey, Word Scientific, 2013, p. 569 - 572.
- Коржуев М.А. Сверхпластичность суперионной фазы и «нано - подобное» поведение термоэлектрических свойств кристаллов $Cu_{2-x}Se$ в области высоких температур. Механические свойства конструкционных материалов. Научные чтения им. И.А.Одинга, 4 -5 октября 2014, М., ИМЕТ РАН, 2014, с. 158- 160.
- Коржуев М.А., Катин И.В. Л- диагностика нано - структур термоэлектрических материалов. Актуальные проблемы физики твердого тела. ФТТ-2013. Минск, Ковчег, 2013, т.2., с.118-120.
- Коржуев М.А. Избыточная энтропия разупорядочения «расплавленной» подрешетки меди в суперионном селениде меди. Хаос и структуры в нелинейных системах. Теория и эксперимент. Астана, Госуниверситет им. Л.Н. Гумилева, 2008, с.110- 115.
- Горбачев В.В. Полупроводниковые соединения $A_2^I B^{VI}$. М., Металлургия, 1980, 132 с.
- Физико- химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник. Под ред. А.В. Новоселовой. М., Наука, 1979, 340 с.