

Сергій Федосов
Неоніла Божко
Олексій Новосад
Тарас Остап'юк
Ольга Змій
Павло Торчинюк
Іван Олексеюк
Наталія Іллюшко

Взаємодія компонентів AgSbSe_2 і PbSe й термоелектричні властивості твердих розчинів на їх основі

Побудований політермічний переріз $\text{AgSbSe}_2\text{-PbSe}$, який є квазібінарною системою з перитектичним типом взаємодії між компонентами. Установлено два ряди твердих розчинів: тверді розчини на основі AgSbSe_2 сягають 53 мол. % PbSe й тверді розчини на основі PbSe сягають 8 мол. % AgSbSe_2 . З обох типів твердих розчинів вирощено монокристали восьми складів, для яких досліджені деякі електричні й термоелектричні властивості. Установлено, що кристали $\text{AgSbSe}_2\text{-PbSe}$ належать до напівпровідників p -типу провідності. Показано, що збільшення вмісту PbSe в монокристалах на основі AgSbSe_2 приводить до зростання коефіцієнта Зеебека. Проаналізована залежність термоелектричної потужності від складу твердого розчину.

Ключові слова: монокристали, політермічний переріз, коефіцієнт Зеебека, електропровідність, термоелектрична потужність.

Постановка наукової проблеми та її значення. У роботах [1; 3] представлені результати досліджень електричних, термоелектричних і гальваноманітних властивостей монокристалів PbSe-AgSbSe_2 на основі PbSe . Потрійні напівпровідникові сполуки типу $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{V}}\text{C}_2^{\text{VI}}$, завдяки їх високому коефіцієнту термоелектричної добротності ZT , досить відомі як матеріали для приладів термоелектрики. Так, наприклад, сполука AgSbSe_2 – перспективний термоелектричний матеріал для високо-температурного інтервалу [15].

У представленій роботі задля пошуку нових матеріалів для напівпровідникової електроніки продовжені дослідження системи $\text{AgSbSe}_2\text{-PbSe}$. Значну увагу приділено термоелектричним та електричним властивостям твердих розчинів системи на основі AgSbSe_2 .

Поряд із застосуванням AgSbSe_2 як матеріалів для термоелектричних перетворювачів останнім часом зріс інтерес до AgSbSe_2 і твердих розчинів на їх основі як до матеріалів, що можуть виконувати функції перемикаючого середовища систем оптичної пам'яті [12]. Також варто відзначити, що одним із методів покращення діючих термоелектричних перетворювачів енергії є включення нанорозмірних частинок у їх склад. Такими матеріалами для AgSbSe_2 можуть бути тверді розчини на її основі. AgSbSe_2 утворюється в системі $\text{Ag}_2\text{Se-Sb}_2\text{Se}_3$ і має область гомогенності 50–62 мол. % Sb_2Se_3 . Сполука плавиться конгруентно за 908 К, кристалізується в кубічній сингонії, просторова група $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, структурний тип NaCl із періодом елементарної комірки $a = 0,578$ нм [11].

Сполука PbSe , поряд з іншими халькогенідами свинцю і твердими розчинами на їх основі, – один із базових матеріалів сучасної ІЧ -спектроскопії і також використовується у термоелектричних пристроях [6]. PbSe утворюється в системі Pb-Se , плавиться конгруентно при 1353 К, кристалізується в кубічній сингонії, просторова група $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, структурний тип NaCl із періодом елементарної комірки $a = 0,61243$ нм [10].

Мета статті – експериментально виявити характер взаємодії компонентів системи $\text{AgSbSe}_2\text{-PbSe}$, побудувати діаграму фазових рівноваг і дослідити термоелектричні та деякі електричні властивості твердих розчинів на основі компонентів системи.

Завдання – термоелектричними методами встановити тип провідності твердих розчинів $\text{AgSbSe}_2\text{-PbSe}$; визначити питому електропровідність, коефіцієнт Зеебека; дослідити залежність електричних і термоелектричних властивостей сплавів $\text{AgSbSe}_2\text{-PbSe}$ залежно від вмісту PbSe ; оцінити величину термоелектричної добротності монокристалів твердого розчину на основі PbSe .

Методика й техніка експерименту. Для побудови політермічного перерізу $\text{AgSbSe}_2\text{-PbSe}$ було синтезовано 16 зразків у повному концентраційному інтервалі. Синтез здійснювали із високочистих простих речовин одното температурним методом у вакуумованих кварцових ампулах. Маса шихти становила 1 г, максимальна температура синтезу – 1370 К, гомогенізуючий відпал 600 годин за 670 К. Зразки загартовували у воді кімнатної температури. Усі зразки досліджували методами рентгеноструктурного, диференційного, термічного та мікроструктурного аналізів.

Для вивчення фізичних властивостей зразків у межах твердих розчинів досліджуваної системи ми виростили монокристалічні зразки восьми складів:

- 1) 100 % AgSbSe_2 ; 2) 90 % AgSbSe_2 –10 % PbSe ;
- 3) 80 % AgSbSe_2 –20 % PbSe ; 4) 70 % AgSbSe_2 –30 % PbSe ;
- 5) 60 % AgSbSe_2 –40 % PbSe ; 6) 92 % PbSe –8 % AgSbSe_2 ;
- 7) 95 % PbSe –5 % AgSbSe_2 ; 8) 100 % PbSe .

Монокристали вирощували горизонтальним методом Бріджмена. Синтез кожного з вихідних зразків і ріст кристалу суміщались в одному кварцовому контейнері з дном у вигляді конуса. Шихта відповідного складу, розрахована на масу сплаву 8 г, компонувалась із простих речовин: Ag –99,99 %, Sb –99,999 %, Pb –99,999 %, Se –99,999 % основного компоненту.

Синтез проводився у печі муфельного типу з автоматичним регулятором температури ПР-03 з точністю $\pm 0,2$ К за максимальної температури 1360 К (для зразків твердого розчину на основі PbSe) та за максимальної температури 1100 К (для зразків твердого розчину на основі AgSbSe_2). Зразки переносили в горизонтальну двозонну піч, де і здійснювався процес росту монокристалів. Температура зони росту для зразків, багатих на PbSe , становила 1360 К, а для зразків, багатих на AgSbSe_2 – 920 К. Температура зони відпалу – 820 К. Градієнт температур на фронті кристалізації становив 12 К/см. Процес кристалізації включав етап зародження і подальше нарощування кристалу зі швидкістю 20 мм/добу. Охолодження до кімнатної температури проходило зі швидкістю 50 К/добу.

З одержаних монокристалів через шліфування і полірування виготовляли зразки у формі правильних паралелепіпедів, середні розміри яких становили $\approx 8 \times 3 \times 1$ мм³. Зі шліфів цих зразків зняті дифрактограми, на яких виявилось по одному рефлексу, що підтверджує їх монокристалічність. З порошків вирощених монокристалів зняті дифрактограми для розрахунку періодів елементарної комірки.

Для всіх монокристалічних зразків виміряні значення питомої електропровідності за $T = 300$ К та коефіцієнта термо-ерс. Вимірювання питомого опору та дослідження термоелектричних властивостей проводили на стандартних установках на постійному сигналі. Тип провідності встановлювали термоелектричними методами. Електричні й термоелектричні вимірювання здійснювали також на зразках, виготовлених у формі правильних паралелепіпедів розмірами $8 \times 3 \times 1$ мм³, на які наносили індієві контакти або контакти з галій-індієвої евтектики. Омичність контактів перевіряли дослідженням ВАХ, які показали, що всі контакти омичні. Обробку поверхні зразків для дослідження фізичних властивостей здійснювали шліфуванням і поліруванням алмазними абразивами різної зернистості.

Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження. За результатами досліджень (табл. 1) побудовано політермічний переріз $\text{AgSbSe}_2\text{-PbSe}$ (рис. 1). Як видно з рис. 1, перитектична точка має координати 33 мол.% PbSe і 930 К і відповідає процесу $L + \beta \leftrightarrow \alpha$, де β і α – тверді розчини на основі PbSe та AgSbSe_2 – відповідно. Перитектична горизонталь лише на 32 К вище температури плавлення AgSbSe_2 (898 К). Зі зниженням температури великі області твердих розчинів дещо зменшуються і за 670 К становлять: тверді розчини на основі AgSbSe_2 – 53 мол.% PbSe , а тверді розчини на основі PbSe – 8 мол.% AgSbSe_2 . (табл. 1, рис. 2). Синусоїдальне відхилення зміни періодів елементарної комірки фази в межах цього розчину на основі AgSbSe_2 вказує на зміну сил взаємодії між атомами в межах твердих розчинів зі зміною вмісту компонентів, а тому і зміни періоду a елементарної комірки.

Оскільки в межах твердих розчинів маємо приклад гетеровалентного заміщення зі збереженням числа атомів в елементарній комірці ($[\text{Ag} + \text{Sb}] \leftrightarrow [2\text{Pb}]$), то зазвичай ізоморфне заміщення іде легше, коли більший атом заміщується на менший, однак у цьому разі – навпаки. Це можна пояснити і малою різницею у величинах електронегативностей елементів Ag , Pb , Sb , і схильністю до утворення твердих розчинів самої сполуки AgSbSe_2 [11].

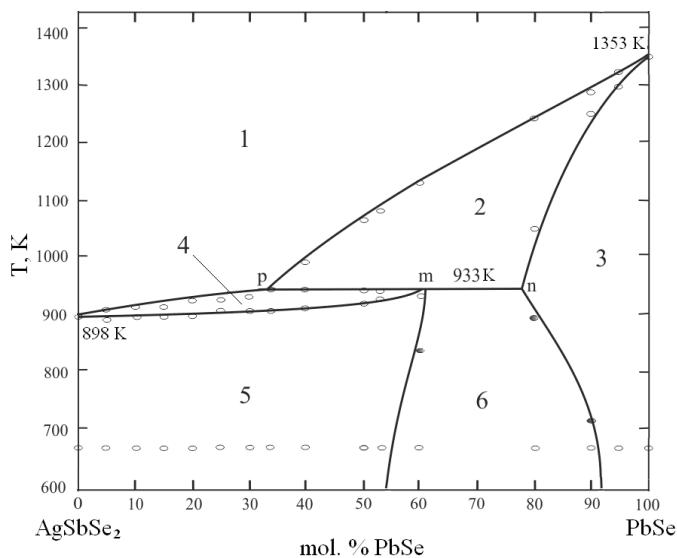


Рис. 1. Діаграма фазових рівноваг системи AgSbSe₂-PbSe: 1 – L; 2 – L + β (твердий розчин на основі PbSe); 3 – β; 4 – L + α (твердий розчин на основі AgSbSe₂); 5 – α; 6 – α + β

Таблиця 1

Склад шихти, фазовий склад та деякі властивості фаз зразків системи AgSbSe₂-PbSe

№ зразка	Склад шихти, мол. %	Фазовий склад (за 670 K)	Температури термічних ефектів, K	Період <i>a</i> елементарної комірки, нм
1	100 % AgSbSe ₂	AgSbSe ₂	900	0,57911
2	95 % AgSbSe ₂ -5 % PbSe	AgSbSe ₂	903	0,57984
			907	
3	90 % AgSbSe ₂ -10 % PbSe	AgSbSe ₂	908	0,58080
			913	
4	85 % AgSbSe ₂ -15 % PbSe	AgSbSe ₂	908	0,58190
			918	
5	80 % AgSbSe ₂ -20 % PbSe	AgSbSe ₂	910	0,58336
			923	
6	75 % AgSbSe ₂ -25 % PbSe	AgSbSe ₂	913	0,58440
			928	
7	70 % AgSbSe ₂ -30 % PbSe	AgSbSe ₂	913	0,58622
			928	
8	65 % AgSbSe ₂ -35 % PbSe	AgSbSe ₂	913	0,58692
			933	
9	60 % AgSbSe ₂ -40 % PbSe	AgSbSe ₂	913	0,58874
			933	
			983	
10	50 % AgSbSe ₂ -50 % PbSe	AgSbSe ₂	918	0,59014
			933	
			1063	
11	47 % AgSbSe ₂ -53 % PbSe	AgSbSe ₂	923	0,59042
			933	
			1085	
12	40 % AgSbSe ₂ -60 % PbSe	AgSbSe ₂ + PbSe	848	-
			933	
			1135	
13	20 % AgSbSe ₂ -80 % PbSe	AgSbSe ₂ + PbSe	885	0,61152
			1049	
			1243	
14	10 % AgSbSe ₂ -90 % PbSe	AgSbSe ₂ + PbSe	715	0,61151
			1244	
			1293	
15	5 % AgSbSe ₂ -95 % PbSe	PbSe	1297	0,61205
			1323	
16	100 % PbSe	PbSe	1353	0,61322

Згідно з даними, представленими в табл. 1, всі тверді розчини $\text{AgSbSe}_2\text{-PbSe}$ на основі AgSbSe_2 належать до напівпровідників діркового типу провідності. У [12] йдеться, що p -тип провідності в монокристалах AgSbSe_2 може зумовлюватись присутністю в кристалічній структурі AgSbSe_2 точкових дефектів, зумовлених вакансіями Ag (V_{Ag}), які виконують роль акцепторних центрів, або, у випадку неоднорідних зразків, мікроструктурними дефектами.

Наявність великої концентрації V_{Ag} може зумовлюватись механізмом утворення твердого розчину, згідно з яким тверді розчини на основі AgSbSe_2 утворюються через заміщення атомів Ag^+ та Sb^3+ двома атомами Pb^{2+} , а саме: ймовірністю часткового заповнення атомами Pb^{2+} кристалографічних позицій атомів Ag^+ через більші розміри атомів Pb^{2+} за розміри Ag^+ .

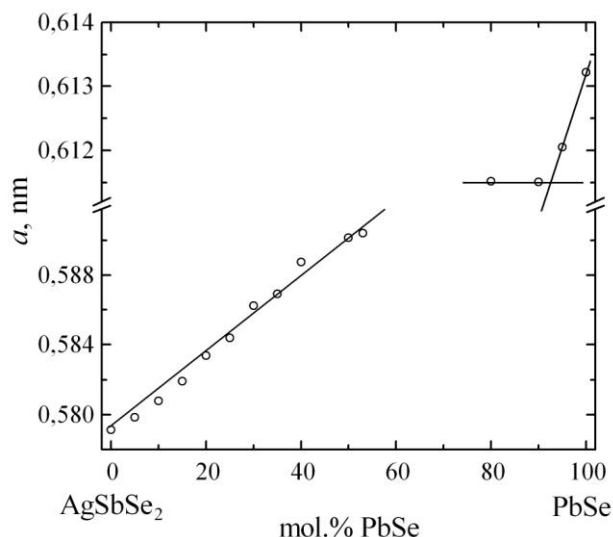


Рис. 2. Зміна періоду елементарної комірки в межах твердих розчинів у системі $\text{AgSbSe}_2\text{-PbSe}$

Таблиця 2

Електричні та термоелектричні параметри твердих розчинів $\text{AgSbSe}_2\text{-PbSe}$ при $T = 300 \text{ K}$

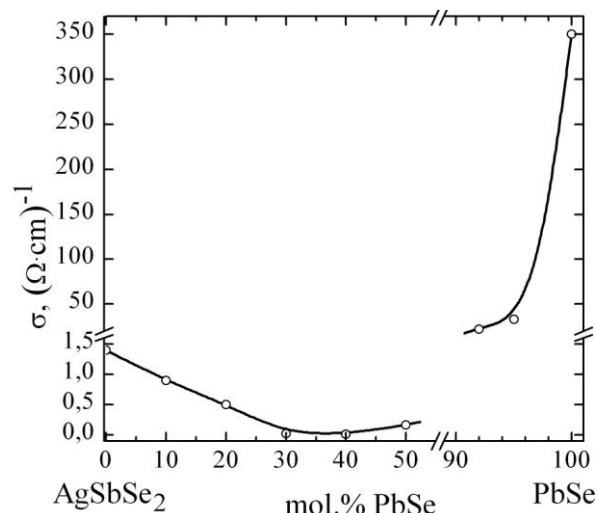
№ зразка	mol.% PbSe	Тип провідності	σ , $\text{Om}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$	α , mK/K	$\alpha^2\sigma$, $10^{-6} \text{ Bm/m}\cdot\text{K}^2$
1	0	p	1,4	530	49
2	10	p	0,9	650	37
3	20	p	0,5	700	17
4	30	p	0,02	940	2
5	40	p	0,01	1100	1,1
*6	50	p	0,16	400	2,6
**7	92	p	22	180	0,71
**8	95	n	33	60	0,12
**9	100	p	350	220	17

* – двофазні зразки; ** – дані, взяті з роботи [1].

Тип провідності монокристалів PbSe і твердих розчинів на їх основі, як вже відзначали в нашій роботі [1], може визначатись або надлишком Pb щодо до стехіометричного складу (n -тип провідності), або надлишком халькогеніду (p -тип провідності).

На рис. 3. представлені результати досліджень залежності питомої електропровідності від складу твердого розчину $\text{AgSbSe}_2\text{-PbSe}$ за кімнатних температур. У [14] йдеться про величину питомої електропровідності для монокристалів AgSbSe_2 $5 \text{ Om}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, що узгоджується з нашими результатами. Концентрація дірок у монокристалах AgSbSe_2 , згідно з [14], становила $5\cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, що зумовлювало їх стан, близький до виродженого. Зменшення питомої електропровідності зі зростанням умісту PbSe в досліджуваних нами твердих розчинах $\text{AgSbSe}_2\text{-PbSe}$ на основі AgSbSe_2 , очевидно, зумовлюється зменшенням рухливості вільних носіїв заряду внаслідок зростання дефектності кристалічної решітки, що узгоджується з раніше зробленими висновками.

Рис. 3. Залежність питомої електропровідності твердих розчинів $\text{AgSbSe}_2\text{-PbSe}$ від їх компонентного складу



Графічно залежність коефіцієнта Зеебека (α) від складу твердого розчину зображено на рис. 4. Збільшення вмісту PbSe у твердому розчині $\text{AgSbSe}_2\text{-PbSe}$ в межах однофазної розчинності приводить до плавного зростання α . Маючи високе значення α , тверді розчини $\text{AgSbSe}_2\text{-PbSe}$ можна використовувати як матеріали чутливих термодатчиків.

Для визначення термоелектричної потужності твердих розчинів $\text{AgSbSe}_2\text{-PbSe}$ на основі AgSbSe_2 , так само, як твердих розчинів на основі PbSe в [1], використовували співвідношення $\alpha^2\sigma$. Для порівняння результатів досліджень двох рядів твердих розчинів на рис. 5 та табл. 2 представлена залежність $\alpha^2\sigma$ від складу. З представлених даних видно, що максимальне значення $\alpha^2\sigma$ властиве монокристалом AgSbSe_2 . Збільшення вмісту PbSe у твердому розчині $\text{AgSbSe}_2\text{-PbSe}$ приводить до плавного зменшення термоелектричної потужності, очевидно, що це відбувається за рахунок зменшення σ .

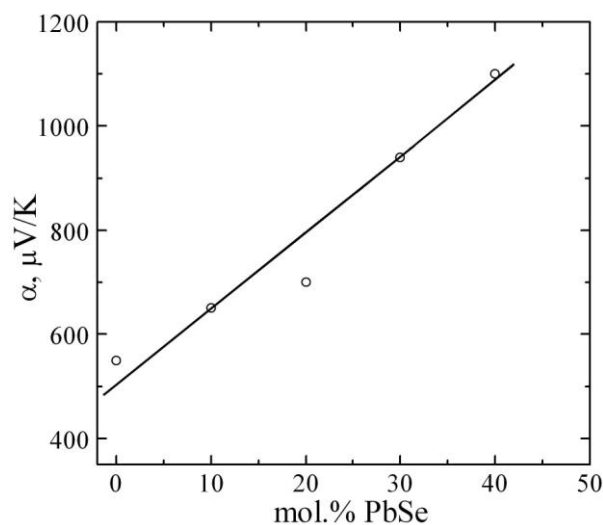


Рис. 4. Залежність коефіцієнта термо-ерс монокристалів твердого розчину $\text{AgSbSe}_2\text{-PbSe}$ від вмісту PbSe

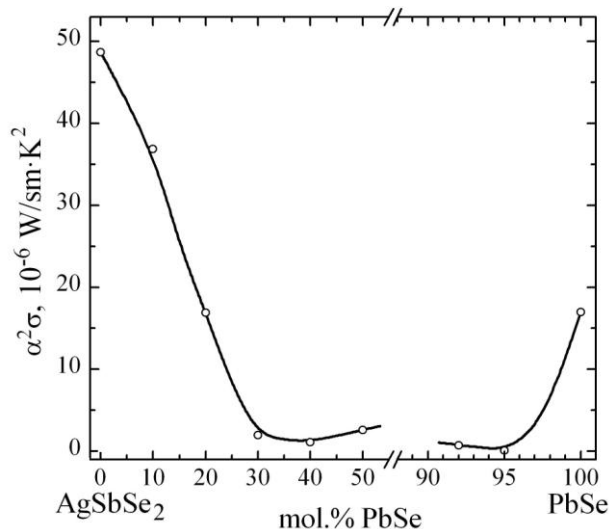


Рис. 5. Залежність термоелектричної потужності твердого розчину $\text{AgSbSe}_2\text{-PbSe}$ від вмісту PbSe

Для характеристики напівпровідникових матеріалів для приладів термоелектрики використовують коефіцієнт термоелектричної добротності ZT . З [4; 8] відомо, що коефіцієнт термоелектричної добротності речовини визначається формулою:

$$ZT = \frac{\alpha^2 \sigma}{\chi_{tot}} T, \quad (1)$$

де T – абсолютна температура; χ_{tot} – коефіцієнт теплопровідності матеріалу, який визначається сумою решіткової (χ_{ph}) та електронної (χ_e) теплопровідностей – $\chi_{tot} = \chi_{ph} + \chi_e$. Електронну складову

коефіцієнта теплопровідності для вироджених напівпровідників можна визначити за формулою Відемана–Франца [5; 7]:

$$\chi_e = L \sigma T, \quad (2)$$

де $L = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k}{e} \right)^2$ – число Лоренца. Отримані з використанням формули (2) значення χ_e для монокристалів AgSbSe_2 становили $1 \cdot 10^{-3} \text{ Вт} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. За різними даними [13; 14; 16], для монокристалів AgSbSe_2 коефіцієнт повної теплопровідності (χ_{tot}) змінювався в межах $0,3\text{--}0,81 \text{ Вт} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$.

Розраховане за формулою (1) значення ZT для досліджуваних монокристалів AgSbSe_2 за умови, що $\chi_{tot} = 0,6 \text{ Вт} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ та $T = 300 \text{ К}$, дорівнювало $2,2 \cdot 10^{-2}$, що добре узгоджується з літературними даними [12]. Також ураховуючи, що для монокристалів AgSbSe_2 $\chi_e/\chi_{tot} \approx 10^{-3}$ можна стверджувати, що $\chi_{tot} \approx \chi_{ph}$. Варто відзначити, що подібні результати мають місце і для інших сильнолегованих напівпровідників [9], так, наприклад, для кремнію *n*-типу провідності з концентрацією донорів $8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Для деяких твердих розчинів $\text{CuInSe}_2\text{--ZnIn}_2\text{Se}_4$, стан яких був близький до виродженого, отримані аналогічні результати в роботі [2].

Висновки та перспективи подальшого дослідження. Отже, у роботі продовжені дослідження твердих розчинів $\text{AgSbSe}_2\text{--PbSe}$, зокрема увагу приділено твердим розчинам на основі AgSbSe_2 . Побудовано політермічний переріз $\text{AgSbSe}_2\text{--PbSe}$. Установлено, що тверді розчини на основі AgSbSe_2 сягають 53 мол. % PbSe . З обох типів твердих розчинів вирощені монокристали. Показано, що збільшення вмісту PbSe в монокристалах $\text{AgSbSe}_2\text{--PbSe}$ приводить до зростання параметрів елементарної комірки.

Показано, що, змінюючи склад твердих розчинів $\text{AgSbSe}_2\text{--PbSe}$ на основі AgSbSe_2 , можна плавно змінювати їх електричні й термоелектричні властивості. Питома електропровідність зі збільшенням PbSe зменшувалась від $1,4 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ – для монокристалів AgSbSe_2 , до $10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ – для монокристалів $\text{AgSbSe}_2\text{--PbSe}$ з вмістом 40 мол.% PbSe . Збільшенням вмісту PbSe приводить до зростання коефіцієнта Зеебека від 530 мкВ/К до 1100 мкВ/К для AgSbSe_2 та монокристалів складу 60 % $\text{AgSbSe}_2\text{--}40 \%$ PbSe . Досліджувані сполуки виявились напівпровідниками діркового типу провідності. Максимальне значення термоелектричної добротності ($ZT = 2,2 \cdot 10^{-2}$) властиве монокристалом AgSbSe_2 .

Джерела та література

1. Електричні, гальваноманітні та термоелектричні властивості твердих розчинів PbSe--AgSbSe_2 / Олексій Новосад, Неоніла Божко, Ольга Змій [та ін.] // Наук. вісн. Східноєвроп. нац. ун-ту ім. Лесі Українки. Сер. : Фізичні науки. – 2013. – №. 26. – С. 21–26.
2. Особливості електропровідності, термо-ЕРС та оптичного поглинання твердих розчинів $\text{CuInSe}_2\text{--ZnIn}_2\text{Se}_4$ та $\text{CuInS}_2\text{--ZnIn}_2\text{S}_4$ / В. В. Божко, Г. Є. Давидюк, О. В. Новосад [та ін.] // Наук. вісн. Волин. нац. ун-ту ім. Лесі Українки. Фізичні науки. – 2008. – №. 18. – С. 3–10.
3. Термоелектричні властивості твердих розчинів PbSe--AgSbSe_2 / Неоніла Божко, Сергій Федосов, Олексій Новосад // Релаксаційні, нелінійні й акустооптичні процеси та матеріали : матеріали доп. VII Міжнар. наук. конф., 8–12 черв. 2014 р. – Луцьк : [б. в.], 2012. – С. 97–100.
4. Анатычук Л. И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства : справочник / Л. И. Анатычук. – Киев : Наук. думка, 1979. – 768 с.
5. Ансельм А. И. Введение в теорию полупроводников / А. И. Ансельм. – М. : Мир, 1978. – 616 с.
6. Блецкан Д. И. Кристаллические и стеклообразные халькогениды Si, Ge, Sn и сплавы на их основе : монография. – Т. 1 / Д. И. Блецкан. – Ужгород : Закарпаття, 2004. – 292 с.
7. Зеегер К. Физика полупроводников / К. Зеегер. – М. : Мир, 1977. – 629 с.
8. Иоффе А. Ф. Полупроводниковые термоэлементы / А. Ф. Иоффе. – М. ; Л. : Изд-во АН СССР, 1960. – 188 с.
9. Фистуль В. И. Сильно легированные полупроводники / В. И. Фистуль. – М. : Наука, 1967. – 416 с.
10. Шелимова Л. Е. Диаграммы состояния в полупроводниковом материаловедении: системы на основе халькогенидов Si, Ge, Sn, Pb / Л. Е. Шелимова, В. Н. Томашик, В. И. Грыцив. – М. : Наука, 1991. – 386 с.
11. Description du systeme ternaire Ag–Sb–Se / Aïcha Boutserri, Rolande Ollitrault-Fichet, Jacques Rivet, Jérôme Dugué // J. Alloys Compd. – 1993. – Vol. 191, № 2. – P. 223–232.
12. Schmidt M. Structural and thermoelectric properties of $\text{AgSbSe}_2\text{--AgSbTe}_2$ system / M. Schmidt, R. Zybala, K. T. Wojciechowski // Ceramic Materials. – 2010. – Vol. 62, № 4. – P. 465–470.
13. Synthesis and high pressure studies of the semiconductor AgSbSe_2 / Ravhi S. Kumar, A. Sekar, N. Victor Jaya, S. Natarajan // J. Alloys Compd. – 1999. – Vol. 285, № 1–2. – P. 48–50.

14. High thermoelectric performance in tellurium free *p*-type AgSbSe₂ / Satya N. Guin, Arindom Chatterjee, Devendra Singh Negi [et al.] // Energy & Environmental Science – 2013. – No. 9. – P. 2603–2608.
15. Influence of doping on structural and thermoelectric properties of AgSbSe₂ / K. Wojciechowski, M. Schmidt, J. Tobola [et al.] // J. of Electron. Mater. – 2010. – Vol. 39, No. 9. – P. 2053–2058.
16. Crystal structure, electronic and transport properties of AgSbSe₂ and AgSbTe₂ / K. Wojciechowski, J. Tobola, M. Schmidt, R. Zybala // J. of Phys. Chem. Solids. – 2008. – Vol. 69, № 11. – P. 2748–2755.

Федосов Сергей, Божко Неонила, Новосад Алексей, Змий Ольга, Остапюк Тарас, Торчинюк Павел, Олексеюк Иван, Иллюшко Наталия. Взаимодействие компонентов AgSbSe₂ и PbSe, термоэлектрические свойства твердых растворов на их основе. Построено политермическое сечение AgSbSe₂–PbSe, которое является квазибинарной системой с перитектическим типом взаимодействия между компонентами. Установлены два ряда твердых растворов: твердые растворы на основе AgSbSe₂ достигают 53 мол. % PbSe и твердые растворы на основе PbSe достигают 8 мол.% AgSbSe₂. С обоих типов твердых растворов выращены монокристаллы восьми составов, для которых исследованы термоэлектрические и некоторые электрические свойства. Установлено, что кристаллы AgSbSe₂–PbSe принадлежат к полупроводникам *p*-типа проводимости. Показано, что увеличение содержания PbSe в монокристаллах на основе AgSbSe₂ приводит к росту коэффициента термоэдс и уменьшению удельной электропроводности. Проанализирована зависимость термоэлектрической мощности от состава твердого раствора. Рассчитана термоэлектрическая добротность (*ZT*) для AgSbSe₂ составила $2,2 \cdot 10^{-2}$. При расчетах коэффициент теплопроводности принимался равным $\chi_{tot} \approx 0,6 \cdot 10^{-2}$ Вт/(К·см).

Ключевые слова: монокристаллы, политермическое сечение, коэффициент Зеебека, электропроводность, термоэлектрическая мощность.

Fedosov Sergiy, Bozhko Neonila, Novosad Oleksiy, Zmiy Olga, Ostapjuk Taras, Olekseyuk Ivan, Torchynuk Pavlo, Ilyushko Natalya. Interaction of Components AgSbSe₂ and PbSe, Thermoelectric Properties of Solid Solutions Based on Them. A polytermic section AgSbSe₂–PbSe, which is a quasi-binary system with peritectic type of interaction between the components is built. Two rows of solid solutions: based on AgSbSe₂ that reach 53 mol. % PbSe and solid solutions based on PbSe that reach 8 mol.% AgSbSe₂ have been established to exist. Single crystals of eight syllables from both types of solid solutions have been grown and their thermoelectric and some electrical properties investigated. It is found, that the crystals AgSbSe₂–PbSe belong to semiconductors of *p*-type conductivity. It is shown, that an increase of PbSe content in single crystals based on AgSbSe₂ would cause an increase of thermoelectric coefficient and decrease of electrical conductivity. A dependence of the thermoelectric power on the solid solution composition has been analyzed. An estimated thermoelectric merit (*ZT*) for AgSbSe₂ was $2,2 \cdot 10^{-2}$, wherein thermal conductivity is assumed to be $\chi_{tot} \approx 0,6 \cdot 10^{-2}$ W/(K·cm).

Key words: crystals, polythermic section, Seebeck coefficient, electrical conductivity, thermoelectric power.

Стаття надійшла до редколегії
03.12.2014 р.

УДК 621.315.592

**Вайдотас Кажукаускас
Олексій Новосад
Володимир Божко
Олег Парасюк
Неоніла Божко
Вілюс Вертеліс
Ганна Махновець
Аугустас Некрошюс**

Механізми проходження струму в монокристалах CuInX₂–ZnIn₂X₄ (X–S, Se) за низьких температур

Досліджена низькотемпературна електропровідність монокристалів CuInSe₂–ZnIn₂Se₄ та CuInS₂–ZnIn₂S₄ *n*-типу провідності. Установлено, що при пониженні температури до ~120–27 К домінуючим стає стрибковий механізм провідності зі змінною довжиною стрибка по локалізованих станах, розміщених у вузькій смузі

© Кажукаускас В., Новосад О., Божко В., Парасюк О., Божко Н., Вертеліс В., Махновець Г., Некрошюс А., 2014