

Научная статья

УДК 621.362

DOI 10.25205/2541-9447-2023-18-2-76-82

Теплофизические свойства халькогенидных полупроводниковых соединений и влияние дефектов на их свойства

Гусейн Абакарович Мустафаев¹,
Джамиля Гусейновна Мустафаева²,
Марат Гусейнович Мустафаев³

Северо-Кавказский горно-металлургический институт
(Государственный технологический университет)
Владикавказ, Россия

¹<https://orcid.org/0000-0002-3407-3596>

²dzhamilya79@yandex.ru; <https://orcid.org/0000-0002-1694-1230>

³mshadow@inbox.ru; <https://orcid.org/0000-0002-4250-7972>

Аннотация

Для повышения эффективности преобразования термоэлектрических устройств ведется поиск и изучение новых термоэлектрических материалов. Применение таких материалов, как халькогениды металлов в технике для создания преобразователей, термоэлементов и элементов функциональной электроники вызывает интерес. В связи с этим актуальным является исследование теплофизических свойств и влияние дефектов на свойства этих материалов. Халькогениды металлов первой группы обладают сильной зависимостью свойств от собственной дефектности структур. Увеличение степени дефектности обуславливает уменьшение температуры фазового перехода, что вызывается уменьшением сил межатомного взаимодействия. Увеличение теплопроводности с увеличением содержания халькогена обусловлено преобладающим ростом электронной теплопроводности над уменьшением фононной составляющей, на величину решеточной теплопроводности оказывает влияние дефектность кристаллической решетки.

Ключевые слова

дефект, состав, свойства, электропроводность, концентрация, подвижность, теплопроводность

Для цитирования

Мустафаев Г. А., Мустафаева Д. Г., Мустафаев М. Г. Теплофизические свойства халькогенидных полупроводниковых соединений и влияние дефектов на их свойства // Сибирский физический журнал. 2023. Т. 18, № 2. С. 76–82. DOI 10.25205/2541-9447-2023-18-2-76-82

© Мустафаев Г. А., Мустафаева Д. Г., Мустафаев М. Г., 2023

ISSN 2541-9447

Сибирский физический журнал. 2023. Том 18, № 2

Siberian Journal of Physics, 2023, vol. 18, no. 2

Thermophysical Properties of Chalcogenide Semiconductor Compounds and the Effect of Defects on Their Properties

Gusein A. Mustafaev¹, Dzhamilya G. Mustafaeva²,
Marat G. Mustafaev³

North Caucasus Mining and Metallurgical Institute
(State Technological University)
Vladikavkaz, Russian Federation

¹<https://orcid.org/0000-0002-3407-3596>

²dzhamilya79@yandex.ru; <https://orcid.org/0000-0002-1694-1230>

³mshadow@inbox.ru; <https://orcid.org/0000-0002-4250-7972>

Annotation

To improve the conversion efficiency of thermoelectric devices, new thermoelectric materials are being searched and studied. The use of materials such as metal chalcogenides in engineering for the creation of converters, thermoelements, and functional electronics elements is of interest. In this regard, it is topical to study the thermophysical properties and the effect of defects on the properties of these materials. The chalcogenides of the metals of the first group have a strong dependence of their properties on the intrinsic defectiveness of the structures. An increase in the degree of imperfection causes a decrease in the phase transition temperature, which is caused by a decrease in the forces of interatomic interaction. An increase in thermal conductivity with an increase in the chalcogen content is due to the prevailing increase in the electronic thermal conductivity over a decrease in the phonon component; the value of the lattice thermal conductivity is affected by the imperfection of the crystal lattice.

Keywords

defect, composition, properties, electrical conductivity, concentration, mobility, thermal conductivity

For citation

Mustafaev G. A., Mustafaeva D. G., Mustafaev M. G. Thermophysical properties of chalcogenide semiconductor compounds and the effect of defects on their properties. *Siberian Journal of Physics*, 2023, vol. 18, no. 2, pp. 76–82 (in Russ). DOI 10.25205/2541-9447-2023-18-2-76-82

Введение

Термоэлектрические материалы стали объектами повышенного внимания исследователей, направленного на повышение эффективности термоэлектрических устройств различного назначения. Для улучшения эффективности преобразования термоэлектрических устройств ведутся исследования и поиск новых термоэлектрических материалов с высоким значением параметра добротности [1–12]. При этом учитывают, что каждый материал имеет свои теплофизические свойства, которые определяют область его применения. К термоэлектрическим материалам относятся и неорганические соединения на основе халькогенидов металлов.

Неорганические соединения на основе халькогенидов металлов, в частности халькогениды элементов первой группы $A^I B^{VI}$ (A^I – Cu, Ag; B^{VI} – S, Se, Te) имеют большой разброс по кинетическим свойствам вследствие их сильной зависимости от собственной дефектности структур, и тенденции к самокомпенсации дефектов. В связи с возможностью применения халькогенидов металлов в технике для создания преобразователей, термоэлементов и элементов функциональной электроники целью работы является исследование теплофизических свойств и влияние дефектов на их свойства.

Материалы и методы

Исследования проводились на халькогенидах металлов первой группы. При исследовании использовались методы: электрохимический метод, который обеспечивает контролируемую диффузию ионов металла; зондовый метод измерения электропроводности, термоЭДС.

По результатам измерений электропроводности и термоЭДС определяли электронную составляющую теплопроводности. При измерении теплопроводности применен статический метод, который позволяет определить тепловой поток через образец как разность между тепловым потоком, создаваемым нагревателем, и потоком, возникающим за счет ухода тепла с нагревателя, в окружающую среду.

Образцы халькогенидов получены сплавлением исходных компонентов в вакуумированных кварцевых ампулах. Для синтеза в качестве исходных материалов использовали медь, серебро, серу и селен марки ОСЧ и теллур марки ТА-1, очищенные после двукратной возгонки в вакууме. Запаянную ампулу помещали в печь. Подъем температуры производился медленно до температуры на 323–333 К выше температуры плавления соответствующего соединения (при этих температурах ампулы выдерживали в течение нескольких часов) с часовыми выдержками при температурах начала реакции между исходными компонентами. А затем охлаждали до температуры на 303–313 К ниже температуры плавления соединений. Гомогенизация осуществлялась отжигом в запаянных ампулах в течение 873–1073 К в течение 6–8 часов.

При исследовании температурной зависимости кинетических свойств полупроводниковых соединений халькогенидов меди при определенных температурах наблюдается скачок электропроводности и термоЭДС. Эта аномалия наблюдается при температурах фазового перехода.

Теплофизические свойства и влияние дефектов на процессы в халькогенидах элементов первой группы

Анализ диаграмм состояния систем $A^I - B^{VI}$ показывает, что соединения A_2B^{VI} кристаллизуются с отклонением от стехиометрии, в системах образуются фазы переменного состава [13; 14].

Особенностями халькогенидов металлов являются наличие ряда полиморфных превращений и множество различных модификаций при незначительно отличающихся составах.

Халькогениды металлов первой группы обладают сильной зависимостью свойств от собственной дефектности структур. Проведенные исследования показали, что кинетические свойства зависят от состава соединений, так электропроводность ($0,5 \cdot 10^2 - 8 \cdot 10^3$, $3 \cdot 10^2 - 4,5 \cdot 10^3$, $2 \cdot 10^3 - 6 \cdot 10^3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) и концентрация носителей заряда ($1 \cdot 10^{18} - 1,7 \cdot 10^{21}$, $6 \cdot 10^{18} - 2 \cdot 10^{21}$, $3 \cdot 10^{18} - 1 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$) с отклонением от стехиометрии растут, а подвижность носителей ($1,05 \cdot 10^2 - 0,5$, $9,5 \cdot 10^2 - 0,05 \cdot 10^2$, $1,5 \cdot 10^3 - 2 \cdot 10^1 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$), и коэффициент термоЭДС (175–22, 160–24, 190–6,2 мкВ/К) уменьшаются соответственно для сульфида Cu_{2-x}S , селенида Cu_{2-x}Se и теллурида Cu_{2-x}Te меди, где $0 \leq x \leq 0,2$. Уменьшение коэффициента термоЭДС с составом связано с увеличением степени вырождения при отклонении от стехиометрии.

Изменения концентрации носителей заряда с изменением состава соединений обусловлены изменением концентрации собственных дефектов и пустых узлов в подрешетке металла. Изменение электропроводности, коэффициента термоЭДС и подвижности носителей заряда коррелируют с изменением концентрации носителей. Поэтому можно считать, что в проводимости халькогенидов меди основную роль играют вакансии в подрешетке меди. С увеличением содержания халькогена концентрация вакансий металла увеличивается и приводит к резкому росту концентрации свободных носителей заряда.

Халькогениды меди представляют собой твердые растворы, содержащие дефекты вычитания. Наличие такого твердого раствора согласуется с тем, что с отклонением состава от стехиометрии параметры кристаллической решетки уменьшаются.

Проведенные исследования температурных зависимостей электрофизических свойств халькогенидов меди показывают, что температура фазового перехода при увеличении отклонений состава от стехиометрического уменьшается (рис. 1), а уменьшение содержания меди усиливает металлический характер проводимости.

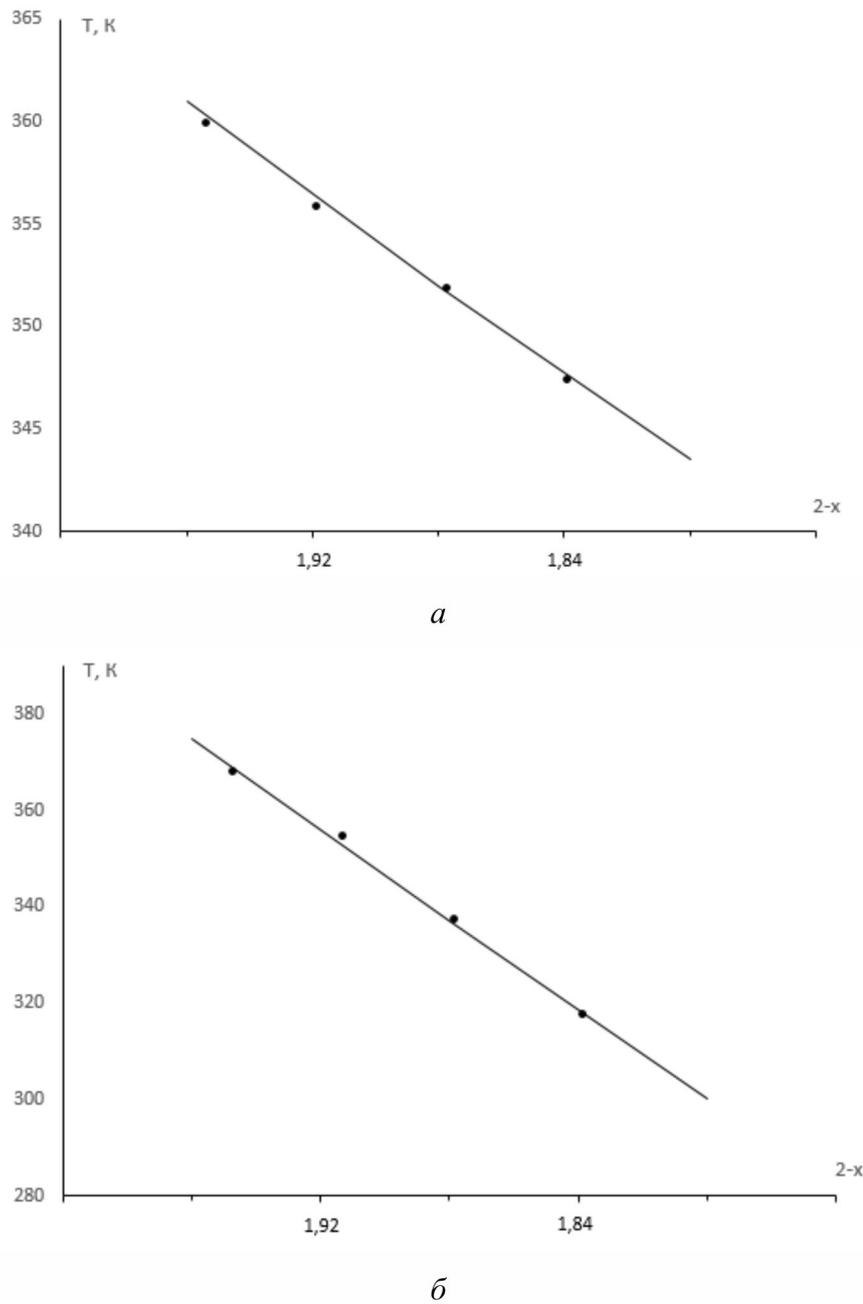


Рис. 1. Зависимость температуры фазового перехода от состава: $a - \text{Cu}_{2-x}\text{S}$; $b - \text{Cu}_{2-x}\text{Se}$
 Fig. 1. Dependence of the phase transition temperature on the composition: $a - \text{Cu}_{2-x}\text{S}$; $b - \text{Cu}_{2-x}\text{Se}$

Смещение температуры фазового перехода под влиянием дефектов можно описать в рамках теории фазовых переходов из условия термодинамического равновесия выражением:

$$T_c = \frac{\Delta E(T_c) + p\Delta V(T_c)}{\Delta S_p(T_c)},$$

где ΔE – энтальпия; ΔS_p – энтропия; p – давление; ΔV – объем.

При изменении дефектности кристалла его термодинамические параметры изменяются. Увеличение степени дефектности при отклонении состава от стехиометрического приводит к увеличению внутренней энергии кристалла, которая компенсируется приростом энтропии, обусловленным повышением степени разупорядочивания структуры. Изменение термодинамического потенциала системы приводит к изменению температуры фазового перехода.

Фазовый переход происходит при равенстве химических потенциалов соответствующих фаз. Это имеет место при определенных значениях температуры и давления. Необходимо отметить также, что изменение химического потенциала, обуславливающее фазовый переход, происходит по достижении определенной степени дефектности кристалла. Кроме того, энергия образования дефектов уменьшается с повышением их концентрации. Уменьшение температуры фазового перехода с увеличением отклонений от стехиометрии объясняется уменьшением сил межатомного взаимодействия, поскольку число связей атомов с соседями уменьшается при увеличении концентрации вакансий.

Изменение модификаций соединений $A_2^I B^{VII}$ с ростом температуры, согласно диаграммам состояния, показывает переход от низкосимметричных к высокосимметричным кубическим при высоких температурах. Этот переход сопровождается повышением точечной симметрии и уменьшением координационного числа, что связано с увеличением энтропии, а, следовательно, беспорядка и расположении атомов.

Чувствительность теплопроводности к составу в области гомогенности значительно меньше, чем электропроводность и термоЭДС. Это связано с уменьшением фоновой составляющей теплопроводности при увеличении концентрации дефектов. Перенос тепла в халькогенидах осуществляется в основном носителями заряда. Увеличение теплопроводности $(1-4) \cdot 10^{-2}$, $(2-12) \cdot 10^{-2}$, $(3-16) \cdot 10^{-2}$ Вт \cdot см $^{-1}$ \cdot К $^{-1}$ соответственно для сульфида, селенида и теллурида меди с отклонением от стехиометрии связано с превалирующим увеличением электронной теплопроводности над уменьшением фоновой составляющей, так как при этом число Лоренца увеличивается с возрастанием приведенного химического потенциала и уменьшением термоЭДС. Это происходит потому, что число Лоренца максимально для металлов, термоЭДС которых мала. На величину решеточной теплопроводности сказывается дефектность кристаллической решетки, которая приводит к снижению роли направленной составляющей связи между анионами и катионами, а, следовательно, к росту ангармонизма колебаний решетки и снижению фоновой составляющей теплопроводности по сравнению с электронной при отклонении от стехиометрии.

Заключение

Проведенные исследования свидетельствуют, что халькогениды металлов первой группы обладают сильной зависимостью свойств от собственной дефектности структур, электропроводность и концентрация носителей заряда с отклонением от стехиометрии растут, а подвижность носителей и коэффициент термоЭДС уменьшаются. Увеличение степени дефектности при отклонении состава от стехиометрического приводит к увеличению внутренней энергии кристалла, которая компенсируется приростом энтропии, обусловленным повышением степени разупорядочивания структуры. Уменьшение температуры фазового перехода с увеличением отклонений от стехиометрии порождается уменьшением сил межатомного взаимодействия, поскольку число связей атомов с соседями уменьшается при увеличении концентрации вакансий. Увеличение теплопроводности с отклонением от стехиометрии связано с превалирующим ростом электронной теплопроводности над уменьшением фоновой составляющей, на величину решеточной теплопроводности оказывает влияние дефектность кристаллической решетки.

Список литературы

1. **Zhang X., Zhao L.-D.** Thermoelectric Materials: Energy Conversion between Heat and Electricity // *Journal of Materiomics*. 2015. Vol. 1. P. 92-105.
2. **Zheng J.-C.** Recent Advances on Thermoelectric Materials // *Front. Phys. China*. 2008. Vol. 3. № 5. P. 269-279.
3. **Govardhan N., Dilip K. B., Meda K. K.** State of the Art Review on Thermoelectric Materials // *Int. J. Sci. Res.* 2016. Vol. 5, № 10. P. 1833-1844.
4. **Chen J., Li K., Liu C., Li M., Lv Y., Jia L., Jiang S.** Enhanced Efficiency of Thermoelectric Generator by Optimizing Mechanical and Electrical Structures // *Energies*. 2017. Vol. 10. P. 1329-1-1329-15.
5. **Sharma A., Lee J. H., Kim K. H., Jung J. P.** Recent Advances in Thermoelectric Power Generation Technology // *J. Microelectron. Packag. Soc.* 2017. Vol. 24, № 1. P. 9-16.
6. **Patidar S.** Applications of thermoelectric energy: a review // *Int. J. Res. Appl. Sci. Eng. Technol.* 2018. Vol. 6, № 5. P. 1992-1996.
7. **Petsagkourakis I., Tybrandt K., Crispin X., Ohkubo I., Satoh N., Mori T.** Thermoelectric materials and applications for energy harvesting power generation // *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2018. Vol. 19, № 1. P. 836-862.
8. **Riffat S., Ma X.** Thermoelectric: A review of present and potential applications // *Appl. Therm. Eng.* 2003. Vol. 23, № 8. P. 913-935.
9. **Dughaish Z. H.** Lead Telluride as a Thermoelectric Material for Thermoelectric Power Generation // *Physica B: Condensed Matter*. 2002. Vol. 322. P. 205-223.
10. **Liu W., Hu J., Zhang S., Deng M., Han C.-G., Liu Y.** New trends, strategies and opportunities in thermoelectric materials: A perspective // *Materials Today Physics*. 2017. Vol. 1. P. 50-60.
11. **Snyder G. J., Toberer E. S.** Complex thermoelectric materials // *Nat. Mater.* 2008. Vol. 7. P. 105-114.
12. **Sofa J. O., Mahan G. D.** Optimum band gap of a thermoelectric material // *Phys. Rev. B*. 1994. Vol. 49, № 7. P. 4565-4570.
13. **Новоселова А. В., Медведева З. С., Лужная Н. П.** Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. М.: Наука, 1979. С. 339.
14. **Stevels L. N., Jellinek F.** Phase transformations in copper chalcogenides: I. The copper-selenium system // *Rec. trav. Chim.* 1971. Vol. 90, № 3. P. 273-283.

References

1. **Zhang X., Zhao L.-D.** Thermoelectric Materials: Energy Conversion between Heat and Electricity // *Journal of Materiomics*. 2015. Vol. 1. P. 92-105.
2. **Zheng J.-C.** Recent Advances on Thermoelectric Materials // *Front. Phys. China*. 2008. Vol. 3. № 5. P. 269-279.
3. **Govardhan N., Dilip K. B., Meda K. K.** State of the Art Review on Thermoelectric Materials // *Int. J. Sci. Res.* 2016. Vol. 5, № 10. P. 1833-1844.
4. **Chen J., Li K., Liu C., Li M., Lv Y., Jia L., Jiang S.** Enhanced Efficiency of Thermoelectric Generator by Optimizing Mechanical and Electrical Structures // *Energies*. 2017. Vol. 10. P. 1329-1-1329-15.
5. **Sharma A., Lee J. H., Kim K. H., Jung J. P.** Recent Advances in Thermoelectric Power Generation Technology // *J. Microelectron. Packag. Soc.* 2017. Vol. 24, № 1. P. 9-16.
6. **Patidar S.** Applications of thermoelectric energy: a review // *Int. J. Res. Appl. Sci. Eng. Technol.* 2018. Vol. 6, № 5. P. 1992-1996.
7. **Petsagkourakis I., Tybrandt K., Crispin X., Ohkubo I., Satoh N., Mori T.** Thermoelectric materials and applications for energy harvesting power generation // *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2018. Vol. 19, № 1. P. 836-862.

8. **Riffat S., Ma X.** Thermoelectric: A review of present and potential applications // Appl. Therm. Eng. 2003. Vol. 23, № 8. P. 913-935.
9. **Dughaish Z. H.** Lead Telluride as a Thermoelectric Material for Thermoelectric Power Generation // Physica B: Condensed Matter. 2002. Vol. 322. P. 205-223.
10. **Liu W., Hu J., Zhang S., Deng M., Han C.-G., Liu Y.** New trends, strategies and opportunities in thermoelectric materials: A perspective // Materials Today Physics. 2017. Vol. 1. P. 50-60.
11. **Snyder G. J., Toberer E. S.** Complex thermoelectric materials // Nat. Mater. 2008. Vol. 7. P. 105-114.
12. **Sofo J. O., Mahan G. D.** Optimum band gap of a thermoelectric material // Phys. Rev. B. 1994. Vol. 49, № 7. P. 4565-4570.
13. **Novoselova A. V., Medvedeva Z. S., Luzhnaya N. P.** Physical and chemical properties of semiconductor substances. Moscow: Nauka, 1979.
14. **Stevens L. N., Jellinek F.** Phase transformations in copper chalcogenides: I. The copper–selenium system // Rec. trav. Chim. 1971. Vol. 90, № 3. P. 273-283.

Сведения об авторах

Гусейн Абакарович Мустафаев, доктор технических наук

Джамиля Гусейновна Мустафаева, кандидат технических наук

Марат Гусейнович Мустафаев, кандидат технических наук

Information about the Authors

Gusein A. Mustafaev, Doctor of Technical Sciences

Dzhamilya G. Mustafaeva, Candidate of Technical Sciences

Marat G. Mustafaev, Candidate of Technical Sciences

*Статья поступила в редакцию 04.08.2023; одобрена после рецензирования 31.08.2023;
принята к публикации 11.09.2023*

*The article was submitted 04.08.2023; approved after reviewing 31.08.2023;
accepted for publication 11.09.2023*