

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО – ХИМИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА СИСТЕМЫ $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Cu}_2\text{Te}_{0,5}\text{S}_{0,5}$

З.М.ЗЕЙНАЛОВ

Гянджинский Государственный Университет

Для изучения физико-химических свойств исследованной системы в первую очередь определен предел растворения Cu_2Se в сплаве $\text{Cu}_2\text{Te}_{0,5}\text{S}_{0,5}$.

Исследована зависимость термоэлектрических параметров (α, σ, χ) от содержания Cu_2Se в системе. Кроме того, для рассматриваемой системы рассчитаны параметры $y = \alpha^2 \sigma$ и $z = \frac{\alpha^2 \delta}{\chi}$ в зависимости от содержания Cu_2Se .

Проведенный анализ показал, что эффективность системы с содержанием 50% Cu_2Se принимает самые высокие значения в интервале температур 300-800°С. Таким образом, исследуемая система может быть применена в качестве высокотемпературного и среднетемпературного термоэлектрического материала.

Основной задачей физико-химического исследования сплавов системы $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Cu}_2\text{Te}_{0,5}\text{S}_{0,5}$ было определение пределов растворимости Cu_2Se в сплаве $\text{Cu}_2\text{Te}_{0,5}\text{S}_{0,5}$. Как известно, система $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Cu}_2\text{Te}$ образует ряд твердых растворов с ограниченной растворимостью в области 70 молекулярных процентов Cu_2Te . Выбранный нами $\text{Cu}_2\text{Te}_{0,5}\text{S}_{0,5}$ является сплавом, относящимся к твердым растворам. Для оценки растворимости селенида меди в $\text{Cu}_2\text{Te}_{0,5}\text{S}_{0,5}$ нами был применен метод микротвердости с одновременным измерением концентрации носителей по эффекту Холла. Результаты измерения этих параметров сплавов приведены или показаны на рис. 1. Из графиков видно, что значение микротвердости $H\mu$ и концентрации «н» с ростом содержания в сплавах селенида меди увеличиваются и достигают максимума при Cu_2Se . Нужно отметить, что все исследованные сплавы обладают дырочной проводимостью и отличаются очень высокими для полупроводников значениями концентрации дырок. На основании этих значений можно сделать предварительный вывод о том, что все сплавы системы находились в состоянии вырождения. Характер концентрационных зависимостей микротвердости и концентрации дырок позволяет также заключить, что все изученные сплавы образуют непрерывный ряд твердых растворов. А это позволяет классифицировать их, согласно теории А.Ф. Иоффе, как материалы, перспективные для термоэлектрического применения. Проведенный металлографический анализ сплавов системы подтвердил наличие в них непрерывного ряда твердых растворов. Для реше-

ния вопроса о практической применимости в солнечных термогенераторах сплавов системы $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Cu}_2\text{Te}_{0,5}\text{S}_{0,5}$ нами были изучены их термоэлектрические характеристики.

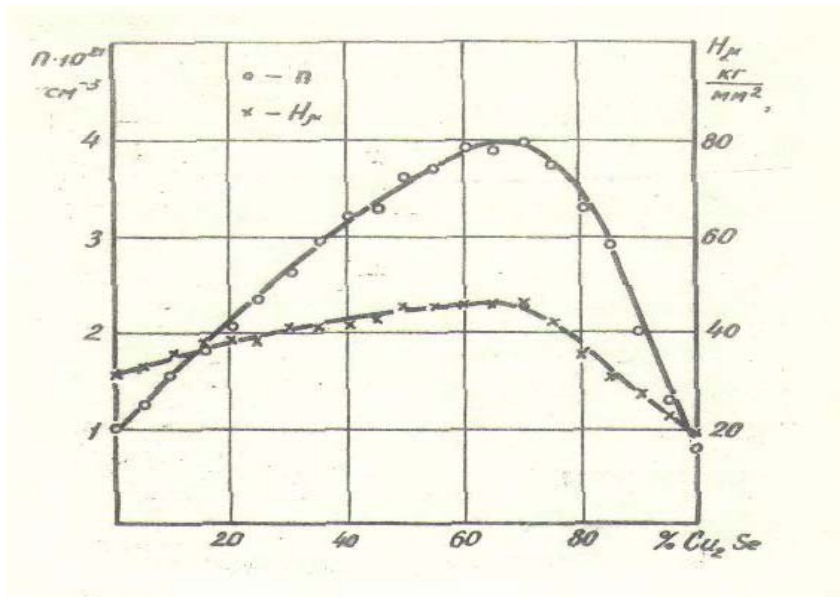


Рис.1. Зависимость микротвердости и концентрации носителей в сплавах системы $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Cu}_2\text{Te}_{0,5}\text{S}_{0,5}$ от содержания селенида меди

На первом этапе исследования термоэлектрических свойств сплавов в рассматриваемой нами системе были измерены термоэдс, электропроводность и теплопроводность образцов при комнатной температуре. Целью этих измерений было определение области составов, в которых образцы обладали бы максимальной термоэлектрической добротностью и эффективностью для более детального их изучения.

Рассмотрение концентрационных зависимостей термоэдс, электропроводности и теплопроводности показывает резкое (почти вдвое) изменение электропроводности в сплавах в зависимости от содержания селенида меди. Максимум электропроводности приходится на сплав с 70 молекулярным процентом Cu_2Se в соответствии с максимумом концентрации дырок и она достигает значений около $1000 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Характерно, что при этом термоэдс изменяется, как и следует из теории, по кривой с минимумом, но значение минимума термоэдс приходится на 40 молекулярных процентов селенида меди.

Такой сдвиг экстремальных точек в значениях термоэдс и электропроводности свидетельствует о возможной сложной структуре валентной зоны в этих сплавах с подзонами легких и тяжелых дырок, что уже предполагалось для материалов этого типа. Минимум теплопроводности приходится также на сплавы с содержанием селенида меди около 40 молеку-

лярных процентов. Поскольку уменьшение термоэдс и теплопроводности в этих сплавах было не столь значительным по сравнению с ростом электропроводности, то значение эффективности в этих сплавах должно было бы существенно возрасти.

Это действительно имеет место, как видно из графика зависимости добротности "Z" и эффективности "y", изображенным на рис. 2. Эти величины были рассчитаны по известным формулам, по значениям термоэдс, электропроводности и теплопроводности при комнатной температуре, а добротность и эффективность в сплавах системы оказались выше, чем в исходных материалах, причем добротность при комнатной температуре максимальна у сплава с 90% Cu_2Se , а эффективность максимальна у сплава с 60% Cu_2Se . Сдвиг максимумов определяется большим влиянием на эффективность теплопроводности, минимум которой находится в области сплавов с 40% Cu_2Se .

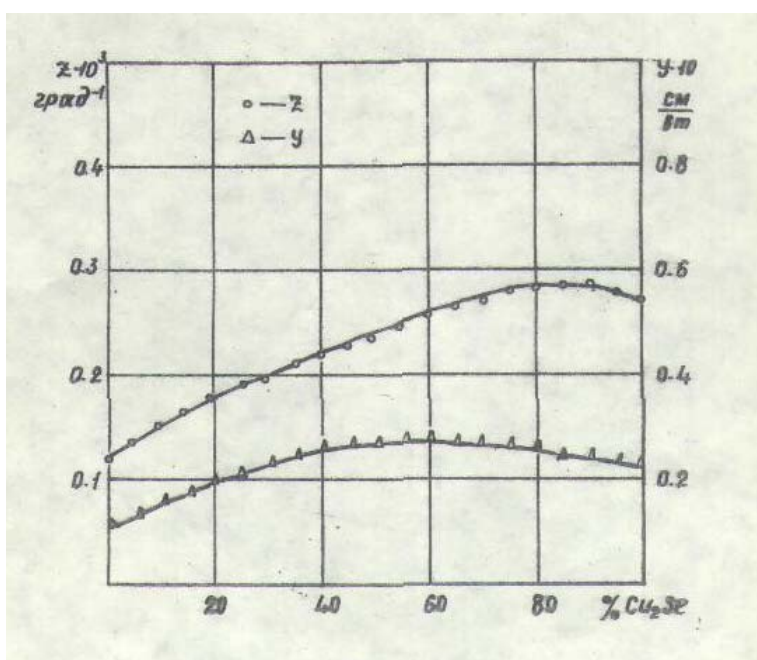


Рис.2. Добротность и эффективность сплавов системы Cu_2Se - 50% $\text{Cu}_2\text{Te}_{0.5}\text{S}_{0.5}$

При выборе эффективных материалов в области средних и высоких температур из исследованных нами сплавов приходилось учитывать не только максимальные значения добротности и эффективности при комнатной температуре, но и характер фазового изменения состава сплава с ростом температуры. Оказалось, что в сплавах, где содержание селенида меди превалирует в них, сохраняется полиморфное превращение при

110°C, при котором происходит превращение α -модификации в β -модификацию. А это в свою очередь не позволяет увеличиваться термоэдс с ростом температуры по теоретическому закону, т.е. близкому к линейному. А, следовательно, ожидать высоких термоэлектрических свойств в этих сплавах при температурах выше 400-500°C не приходится. И, действительно, изменение термоэдс в требуемом диапазоне температур показали, что только начиная со сплава с 50 молекулярными процентами Cu_2Se температурная зависимость термоэдс становится близкой к теоретической и на её характер полиморфное превращение при 110°C уже не оказывает существенного влияния. Поэтому исследование температурных зависимостей термоэлектрических свойств было проведено нами на сплаве 50% Cu_2Se - 50% $\text{Cu}_2\text{Te}_{0,5}\text{S}_{0,5}$. По нашему мнению именно этот сплав является наиболее эффективным в исследованной нами системе. Правильность этого вывода будет подтверждена при рассмотрении механизма термоэлектрических параметров в этих сплавах. На рис.3 приведены температурные зависимости термоэдс, электропроводности и теплопроводности сплава 50% Cu_2Se -50% $\text{Cu}_2\text{Te}_{0,5}\text{S}_{0,5}$. Как видно из графика, термоэдс почти линейно увеличивается с ростом температуры, а электропроводность уменьшается по такому же закону. Теплопроводность сплава незначительно растёт с увеличением температуры. При температуре выше 500°C значения термоэдс уже таковы, что позволяют судить о практической ценности данного сплава.

Действительно, рассчитанные по этим данным значения добротности и эффективности сплава? показывают достаточно высокие значения. Так, добротность достигает при 800°C, значения порядка $1,8 \cdot 10^{-3} \text{ град}^{-1}$, а эффективность при этой же температуре равна $1,9 \cdot 10^{-1} \text{ см/вт}$. Эти значения в указанной области температур являются достаточно высокими и на их основании можно рекомендовать этот сплав для практического использования в термогенераторах в качестве высокотемпературного каскада Р-типа. (рис.3).

Очевидно, что он может успешно применяться и в области температур, включающей средне- и высокотемпературный диапазоны. Так, в интервале температур 300÷800°C средняя добротность сплава составляет около $1,4 \cdot 10^{-3} \text{ град}$, что также является достаточно высокой величиной. Ещё более перспективным этот материал является для термогенераторов с максимальной удельной мощностью (к ним относятся солнечные термогенераторы), так как значение эффективности, как при 800°C, так и в указанном температурном диапазоне (300-800°C) являются максимальными среди всех известных в настоящее время термоэлектрических материалов. Это объясняется, прежде всего, низкой теплопроводностью сплава во всем исследованном интервале температур.

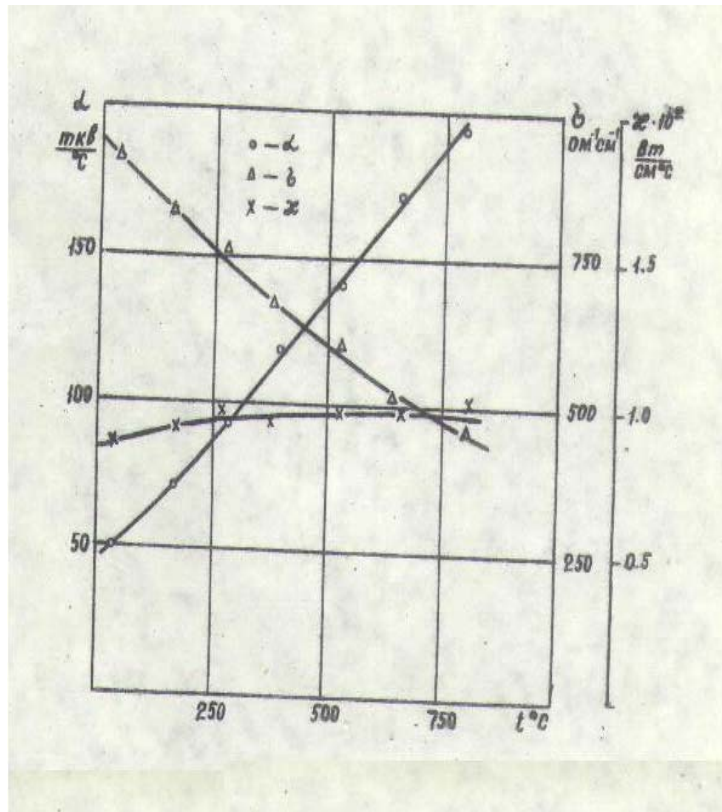


Рис.3. Температурные зависимости термоэлектрических свойств сплава 50%Cu₂Se-50%Cu₂Te_{0,5}S_{0,5}

Cu₂Se-Cu₂Te_{0,5}S_{0,5} SISTEMİNİN FİZİKİ-KİMYƏVİ VƏ TERMOELEKTRİK XASSƏLƏRİ

Z.M.ZEYNALOV

ANNOTASIYA

Tədqiq olunan sistemin fiziki-kimyəvi xassələrini öyrənmək üçün birinci növbədə Cu₂Te_{0,5}S_{0,5} ərintisində Cu₂Se-nin həll olma həddi müəyyən edilmişdir.

Termoelektrik parametrlərin (α, σ, Z) tərkibində Cu₂Se-nin miqdarından və temperaturdan asılılıqları öyrənilmişdir. Bundan əlavə, baxılan sistemdə Cu₂Se-nin miqdarından asılı olaraq $y = \alpha^2 \sigma$ və $Z = \alpha^2 \sigma / \chi$ əmsalları hesablanmışdır. Aparılan analiz göstərir ki, 50% Cu₂Se olan sistemin effektivliyi 300-800°S temperatur intervalında daha yüksək qiymət alır. Beləliklə, tədqiq olunan sistem orta və yüksək temperatur intervalında termoelektrik material kimi tətbiq oluna bilər.

**PHYSICS-CHEMICAL AND THERMOELECTRICALLY PROPERTIES
OF THE $\text{Cu}_3\text{Se-Cu}_2\text{Te}_{0.5}\text{S}_{0.5}$ SYSTEM**

Z.M.ZEYNALOV

ABSTRACT

To study physic-chemical properties of the system investigated first of all limits of solution Cu_2Se in $\text{Cu}_2\text{Te}_{0.5}\text{S}_{0.5}$ have been determined.

The dependence of thermoelectrically parameters (α, σ, χ) on Cu_2Se content in the system have been investigated. In addition, for system considered parameters $y = \alpha^2 \sigma$

and $z = \frac{\alpha^2 \delta}{\chi}$ versus Cu_2Se content have been calculated. The analyses have shown

that the system with 50% Cu_2Se content possesses higher values of efficiency 300-800°C.

Thus the system investigated can be used as high – and medium temperature thermoelektrik material