

# ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА ОБРАЗЦОВ СИСТЕМЫ Ag-Sb-Te

С.С. РАГИМОВ

Институт Физики АН Азербайджана  
370143, Баку, пр. Г. Джавида, 33

Проведены исследования температурных зависимостей коэффициентов Холла ( $R$ ), термоэдс ( $\alpha$ ), электропроводности ( $\sigma$ ), теплопроводности ( $\kappa$ ) монофазных ( $Ag_{0.82}Sb_{1.18}Te_{2.18}$ ) и двухфазных ( $AgSbTe_2$ ) образцов системы  $Ag$ - $Sb$ - $Te$  в температурном интервале 4,2-350 К.

Экспериментальные результаты интерпретированы в рамках теории явлений переноса для многофазных систем.

Установлено, что обнаруженные аномалии электрических свойств образцов  $AgSbTe_2$  обусловлены наличием в них второй фазы  $p$ - $Ag_2Te$ .

Тройное соединение  $AgSbTe_2$ , получаемое на основе двух бинарных соединений типа  $Ag_2Te$  и  $Sb_2Te_3$  известно как термоэлектрический материал с очень низкой решеточной теплопроводностью. Из-за большого значения удельной чувствительности ( $\alpha/\kappa$ ) это соединение может быть использовано в качестве чувствительного материала в различных преобразователях ИК-излучения.

Согласно фазовой диаграммы  $Ag_2Te$  и  $Sb_2Te_3$ ,  $AgSbTe_2$  при комнатной температуре попадает в двухфазную область [1]. Монофазный состав на основе этих соединений получается при 41 %  $Ag_2Te$  и 59 %  $Sb_2Te_3$ , что соответствует соединению  $Ag_{0.82}Sb_{1.18}Te_{2.18}$ . Наличие второй фазы приводит к некоторым аномальным зависимостям электрофизических параметров [2]. В частности в образцах  $AgSbTe_2$  обнаружено, что знаки термоэдс ( $+\alpha$ ) и коэффициента Холла ( $-R$ ) не совпадают.  $R$  с понижением температуры до 180 К растет, а, проходя через максимум, - уменьшается. Качественно это объясняется двухфазностью полученных образцов. Исследование гальваномагнитных, тепловых и термоэлектрических свойств в широком интервале температур, магнитных полей и составов могут объяснить наблюденные аномалии, определить объемное содержание фаз, выявить оптимальные составы, пригодные к практическому применению.

Исследованные образцы получены: обычным сплавлением исходных компонентов, взятых в стехиометрическом соотношении, с последующим медленным охлаждением, с отклонением от стехиометрии в соотношении  $Ag_{0.82}Sb_{1.18}Te_{2.18}$  и зонной плавкой с 20-кратным проходом. Измерения проводились при постоянном токе, стандартным четырех-зондовым методом в температурном интервале 4,2-350 К при магнитных полях до 22 Тл.

## Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис.1,2 представлены температурные зависимости  $\sigma$  и  $\alpha$  исследованных образцов. Как видно на зависимостях  $\alpha(T)$   $AgSbTe_2$  в интервале 100-200 К имеет место характерное замедление роста  $\alpha(T)$ . Образцы из середины зонноплавленного слитка имеют подобный же ход  $\alpha(T)$ . Температурный ход  $\alpha(T)$  для  $Ag_{0.82}Sb_{1.18}Te_{2.18}$  и образца из начала слитка почти совпадают и соответствуют температурным зависимостям вырожденных полупроводников с одним типом носителей заряда. Для образца из конца слитка в интервале 50-240 К  $\alpha$  от температуры не зависит.

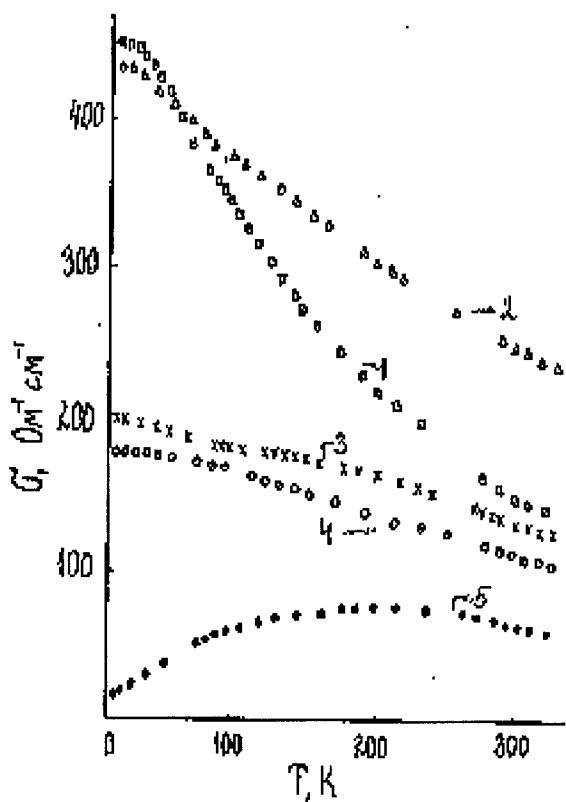


Рис.1. Температурные зависимости электропроводности:

- 1 -  $Ag_{0.82}Sb_{1.18}Te_{2.18}$ , 2 - образец из начала слитка,
- 3 -  $AgSbTe_2$ , 4 - образец из середины слитка,
- 5 - образец из конца слитка.

Температурная зависимость  $R$  (рис.3)  $AgSbTe_2$  имеет три характерной области: постоянство  $R$  от 4,2 до 40 К, инверсия знака  $R$  при ~60 К и прохождение через максимум при ~200 К. На  $R(T)$   $Ag_{0.82}Sb_{1.18}Te_{2.18}$  и образца из начала слитка никаких аномалий не наблюдается и  $R$ , имея положительный знак, от температуры не зависит.

Начиная с середины слитка, температурная зависимость  $R$  аналогична зависимости  $R(T)$  для образцов полученных в стехиометрическом соотношении компонентов. На  $R(T)$  образцов из конца слитка с понижением температуры смена знака  $R$  не происходит, температура максимума смешается в сторону низких температур.

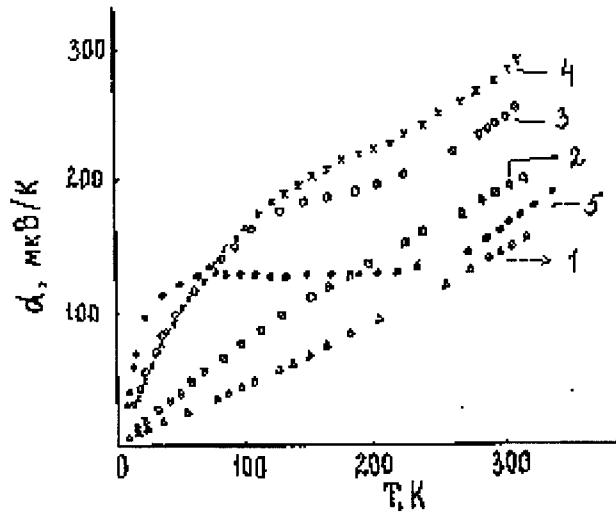


Рис.2. Температурные зависимости термоэдс:

- 1 - образец из начала слитка, 2 -  $\text{Ag}_{0.82}\text{Sb}_{1.18}\text{Te}_{2.18}$ ,  
3 -  $\text{AgSbTe}_2$ , 4 - образец из середины слитка,  
5 - образец из конца слитка.

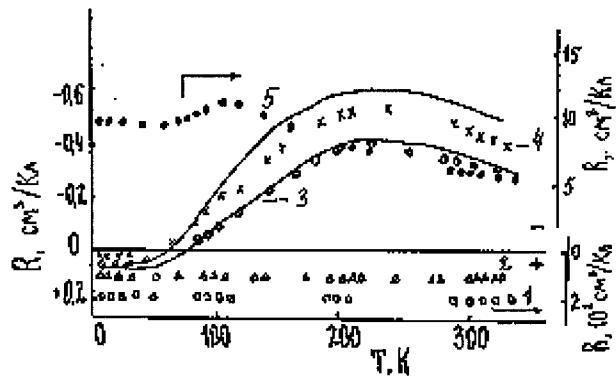


Рис.3. Температурные зависимости коэффициента Холла:

- 1 -  $\text{Ag}_{0.82}\text{Sb}_{1.18}\text{Te}_{2.18}$ , 2 - образец из начала слитка,  
3 -  $\text{AgSbTe}_2$ , 4 - образец из середины слитка,  
5 - образец из конца слитка.  
Сплошные линии - расчет.

На рис.4 представлены температурные зависимости теплопроводности исследованных образцов.

Сопоставляя экспериментальные данные  $\alpha(T)$  и  $R(T)$  образцов зоннотекущего слитка и  $\text{AgSbTe}_2$ , можно утверждать, что аномальные зависимости обусловлены наличием в них второй фазы, причем с приближением к концу слитка, объемное содержание второй фазы растет. Как отмечалось, в данной системе в качестве второй фазы выпадает  $\text{Ag}_2\text{Te}$ .

В [3] показано, что  $\text{Ag}_2\text{Te}$  обладает дефектной структурой и в нем всегда имеет место незначительное отклонение от стехиометрии, которое сильно влияет на его электрические свойства. Небольшой избыток Ag приво-

дит к росту концентрации электронов и электрические свойства  $n\text{-Ag}_2\text{Te}$  соответствуют вырожденным полупроводникам. При избытке Te зависимость кинетических коэффициентов от температуры имеет сложный характер: при низких температурах  $\text{Ag}_2\text{Te}$  обладает р-типа проводимости с  $P=10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Вследствие большой подвижности  $\mu$  и узкой запрещенной зоны ( $\epsilon_g=0.06 \text{ эВ}$ ),  $R$  и  $\alpha$ , меняя знак проводимости при 50-60 K проходят через нуль и при 70-80 K через максимум. Безусловно вторая фаза ( $\text{Ag}_2\text{Te}$ ) в системе  $\text{Ag-Sb-Te}$  может находиться в любой из этих форм, но вероятность нахождения  $\text{Ag}_2\text{Te}$  с избытком Te больше, чем с избытком Ag.

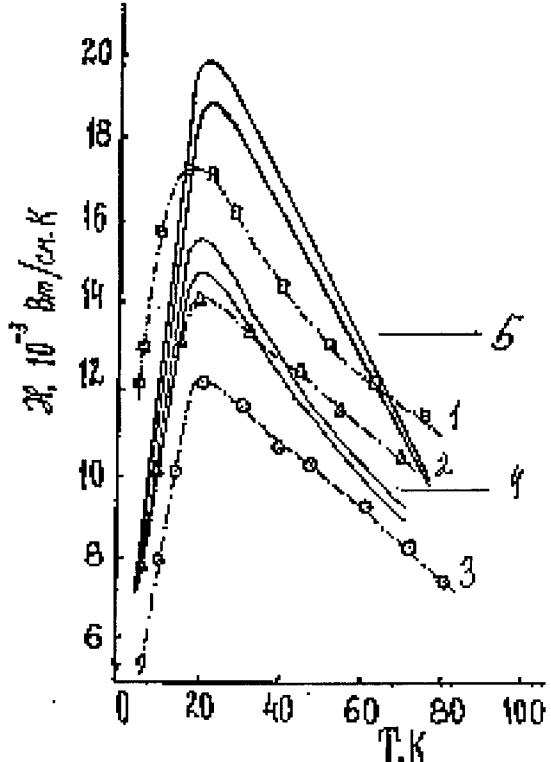


Рис.4. Температурные зависимости теплопроводности:

- 1 -  $\text{Ag}_{0.82}\text{Sb}_{1.18}\text{Te}_{2.18}$ , 2 - образец из середины слитка,  
3 -  $\text{AgSbTe}_2$ ,  
Сплошные линии - расчет: 4 - по [4], 5 - по [6].

С целью подтверждения сделанных качественных выводов и определения объемного содержания второй фазы необходимо количественное сопоставление данных с существующими теоретическими представлениями явлений переноса в неоднородных системах. Эти вопросы анализируются в частности в работах [4,5]. В [5] рассмотрен случай малых отклонений проводимости фаз и рассчитаны кинетические коэффициенты для двухфазной системы в предположении малых размеров второй фазы по сравнению с общими размерами образца и несильно отличающимися значениями проводимостей. В частности:

$$R = \frac{\langle \sigma^2 R \rangle}{\langle \sigma \rangle^2} \left\{ 1 + \frac{2}{3} \sum_{i=1,2} X_i \left[ \frac{(\sigma_i - \langle \sigma \rangle)^2}{\langle \sigma \rangle^2} - \frac{(\sigma_i^2 R_i - \langle \sigma^2 R \rangle)(\sigma_i - \langle \sigma \rangle)}{\langle \sigma^2 R \rangle \langle \sigma \rangle} \right] \right\}$$

где для свойства  $P$  усредненное значение каждого коэффициента  $\langle P \rangle$  ( $P=\alpha, \sigma, \omega, \rho, \sigma^2 R$ ) определяется как  $\langle P_i \rangle = X_1 P_1 + X_2 P_2$  ( $P_1$  и  $P_2$  - свойства отдельных фаз,  $X_1$  и  $X_2$  - объемное содержание фаз). При расчете в качестве основной фазы использованы данные для  $\text{Ag}_{0.82}\text{Sb}_{1.18}\text{Te}_{2.18}$  и данные второй фазы p-Ag<sub>2</sub>Te. Результаты расчета приведены на рис.2 в виде сплошных линий. Как видно, наличие в объеме 11-13 % p-Ag<sub>2</sub>Te хорошо подтверждает экспериментальные данные.

Следует отметить, что в системе Ag-Sb-Te коэффициенты теплопроводности основной фазы  $\omega_0$  и второй фазы  $\omega_1$  сильно отличаются. Поэтому теория, учитывающая малофлуктуационные процессы для ее описания не пригодна. В [4] используется приближение геометрических включений отдельных фаз. Она пригодна, в основном, при значительных различиях проводимостей фаз. Согласно [4] во всей области концентраций ( $X=0\div 1$ ) результатирующая теплопроводность выражается формулой:

$$\omega = \omega_0 [1 + X ((1-X)/3 + \omega_0 / (\omega_1 - \omega_0))]$$

где  $\omega_0$  - теплопроводность основной фазы,  $\omega_1$  - теплопроводность второй фазы,  $X$  - объемное содержание фазы. При расчетах были использованы данные теплопроводности  $\omega(T)$  p-Ag<sub>2</sub>Te при низких температурах [3]. На рис.4 сплошными линиями представлены результаты расчета для 11-13 об.% p-Ag<sub>2</sub>Te. Как видно, расчетные кривые также расположены выше кривой матрицы (основной фазы). Расчеты показывают, что в указанном интервале температуры это обусловлено существенно

большим значением коэффициента теплопроводности p-Ag<sub>2</sub>Te, нежели  $\text{Ag}_{0.82}\text{Sb}_{1.18}\text{Te}_{2.18}$  (в области максимумов  $\omega_0$  на порядок выше, чем  $\omega_1$ ). Поэтому, при низких температурах наличие второй фазы приводит к увеличению общей теплопроводности. Как видно, данные по теплопроводности системы Ag-Sb-Te подтверждают выводы, полученные из других исследований.

Обращает на себя внимание слабая температурная зависимость  $\omega$  как до, так и после максимума (рис.4). В области 30-80 К зависимость  $\omega_0(T)$  соответствует для основной фазы  $\omega_0 \sim T^{-0.6}$ , для двухфазных образцов -  $\omega_0 \sim T^{-0.65}$ , а в области 5-15 К  $\omega_0 \sim T^{-0.7}$ . Прохождение  $\omega_0(T)$  через максимум, как известно, обусловлено рассеянием фононов на границах кристалла: слабая температурная зависимость в области 30-80 К вероятно связана с наличием в кристаллах системы Ag-Sb-Te большого количества собственных дефектов. Эти качественные предположения подтверждены количественным сопоставлением данных с теоретической моделью Калавея [6], учитывающей рассеяние фононов на границах, на точечных дефектах и на фонах (процессами переброса и нормальными процессами). Результаты расчета, проведенные аналогично [6], представлены на рис.4 в виде сплошных линий. Как видно, расчетные кривые как для однотипных, так и для двухфазных образцов проходят выше экспериментальных. Видимо, это связано с тем, что в самом  $\text{Ag}_{0.82}\text{Sb}_{1.18}\text{Te}_{2.18}$  в дополнении к сказанному, содержится еще значительное количество собственных дефектов.

- [1] J.M. Hugh, W. Tiller, S.E. Haszko and J.H. Wernick. J. Appl. Phys., 1961, v. 32, № 9, p. 1785-1787.
- [2] R. Wolte, J.H. Wernick, S.E. Haszko. J. Appl. Phys., 1960, v. 31, № 11, p. 1959-1964.
- [3] C.A. Алиев, Ф.Ф. Алиев. Неорг. матер., 1988, т. 24,

№ 2, с. 341-343.

- [4] В.И. Одолдевский. ЖТФ, 1951, т. 21, в. 6, с. 667-677.
- [5] C. Herring. J.Appl.Phys., 1960, v.31, №11, p. 1139-1154.
- [6] J.Callaway. J.Phys.Rev., 1959, v.113, №4, p. 1045-1051.

S.S. Rəhimov

## Ag-Sb-Te SİSTEM NÜMUNƏLƏRİNİN ELEKTRİK VƏ İSTİİLİK XASSƏLƏRİ

Ag-Sb-Te sistemində birfazalı ( $\text{Ag}_{0.82}\text{Sb}_{1.18}\text{Te}_{2.18}$ ) və ikifazalı ( $\text{AgSbTe}_2$ ) nümunələrde 4,2-350 K temperatur intervalında Xoll əməsalının ( $R$ ), termoelektrik h.q. ( $\alpha$ ), elektrikkeçirmənin ( $\sigma$ ) və istilikkeçirmənin ( $\omega$ ) temperatur asılılığı tədqiq edilmişdir.

Təcrübə neticələr çoxfazalı sistemlərdə köçürmə hadisələri əsasında izah edilmişdir. Göstərilmişdir ki,  $\text{AgSbTe}_2$ -in elektrik xassələrinde müşahidə olunan anomaliya  $\text{AgSbTe}_2$ -de p-Ag<sub>2</sub>Te ikinci fazanın olması ilə əlaqədardır.

S.S. Ragimov

## THE ELECTRICAL AND THERMAL PROPERTIES OF SAMPLES OF Ag-Sb-Te SYSTEM

The temperature dependences of Hall coefficients ( $R$ ), thermal power ( $\alpha$ ), electrical conductivity ( $\sigma$ ) and thermal conductivity ( $\omega$ ) have been investigated on the singlephase ( $\text{Ag}_{0.82}\text{Sb}_{1.18}\text{Te}_{2.18}$ ) and twophase ( $\text{AgSbTe}_2$ ) samples of Ag-Sb-Te system in temperature interval 4,2-350 K.

The experimental data have been interpreted on the basis of transport theory for manyphase system.

It is established, that the observed anomaly on electrical properties of  $\text{AgSbTe}_2$  is caused by presence of second phase p-Ag<sub>2</sub>Te.

Дата поступления: 11.03.98

Редактор: Д.Ш. Абдинов