

УДК 621. 315. 592

DOI 10.36910/6775-2313-5352-2020-17-27

Новосад О. В., Божко В. В., Федосов С. А., Шигорін П. П.

Волинський національний університет імені Лесі Українки

**ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ  $\text{AgSbSe}_2\text{-PbSe}$** 

В роботі дослідженні термоелектричні властивості твердих розчинів  $\text{AgSbSe}_2\text{-PbSe}$ . Показано, що електричні та термоелектричні властивості залежать від складу твердого розчину  $\text{AgSbSe}_2\text{-PbSe}$ . Змінюючи склад твердих розчинів  $\text{AgSbSe}_2\text{-PbSe}$  можна плавно змінювати їх електричні та термоелектричні властивості. Більшість досліджуваних сполук виявились напівпровідниками р-типу провідності. Питома електропровідність кристалів на основі  $\text{AgSbSe}_2$  із збільшенням  $\text{PbSe}$  зменшувалась від  $1,4 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ , для монокристалів  $\text{AgSbSe}_2$ , до  $10^2 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ , для монокристалів  $\text{AgSbSe}_2\text{-PbSe}$  з вмістом 40 мол. %  $\text{PbSe}$ . Також зменшення питомої електропровідності спостерігалось і для монокристалів на основі  $\text{PbSe}$  із збільшенням вмісту  $\text{AgSbSe}_2$ . В  $\text{AgSbSe}_2\text{-PbSe}$  на основі  $\text{AgSbSe}_2$  збільшенням вмісту  $\text{PbSe}$  призводить до зростання коефіцієнта Зеебека від 530 мкВ/К до 1100 мкВ/К для  $\text{AgSbSe}_2$  та монокристалів складу 60%  $\text{AgSbSe}_2\text{-}40\% \text{ PbSe}$ . Досліджувані в роботі монокристали, маючи високе значення  $\alpha$ , можуть використовуватися як матеріали чутливих термодатчиків.

**Ключові слова:** монокристали, коефіцієнт Зеебека, електропровідність, термоелектрична потужність, коефіцієнт теплопровідності, термодатчики.

**Постановка наукової проблеми.** Потрійні напівпровідникові сполуки типу  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{V}}\text{C}_2^{\text{VI}}$ , завдяки їх високому коефіцієнту термоелектричної добротності ZT, досить відомі, як матеріали для приладів термоелектрики. Так, наприклад, сполука  $\text{AgSbSe}_2$  – перспективний термоелектричний матеріал для високотемпературного інтервалу [1].

В представленій роботі з метою пошуку нових матеріалів для напівпровідникової електроніки проведені дослідження монокристалічних твердих розчинів  $\text{AgSbSe}_2\text{-PbSe}$ . Значна увага приділяється термоелектричним властивостям твердих розчинів на основі  $\text{AgSbSe}_2$ .

Поряд із застосуванням  $\text{AgSbSe}_2$  як матеріалів для термоелектричних перетворювачів, останнім часом зріс інтерес до  $\text{AgSbSe}_2$  та твердих розчинів на їх основі, як до матеріалів, що можуть виконувати функції перемикаючого середовища систем оптичної пам'яті [2]. Також слід відмітити, що одним із методів покращення діючих термоелектричних перетворювачів енергії є включення нанорозмірних частинок у їх склад. Такими матеріалами для  $\text{AgSbSe}_2$  можуть бути тверді розчини на її основі.

$\text{AgSbSe}_2$  утворюється у системі  $\text{Ag}_2\text{Se-Sb}_2\text{Se}_3$  і має область гомогенності 50-62 мол. %  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ . Сполука плавиться конгруентно при 908 К, кристалізується у кубічній сингонії, просторова група  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ , структурний тип  $\text{NaCl}$  з періодом елементарної комірки  $a=0,578$  нм [3].

Халькогеніди свинцю  $\text{PbX}$ , де ( $\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ), набули широкого використання як матеріали для створення термоелектричних перетворювачів енергії та елементів оптоелектронних приладів, що функціонують в інфрачервоній області електромагнітного спектру [4; 5]. Високі термоелектричні параметри халькогенідів свинцю спричинені їх специфічними фізичними властивостями: низькими значеннями фононної теплопровідності при порівняно високій рухливості вільних носіїв заряду. Також слід відмітити, що халькогеніди свинцю належать до вузькозонних напівпровідників. Тому при більш високих температурах стає суттєвим ще один фундаментальний параметр – ширина забороненої зони, яка визначає початок власної провідності. У нових галузях напівпровідникового матеріалознавства  $\text{PbX}$  ( $\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) знаходять застосування як матеріали для створення гетеропереходів [6], надрешіток [7, 8] нанодротів [9] та квантових точок [10].

З [5; 11] відомо, що одним зі способів підвищення термоелектричної добротності електрогенераторів на основі  $\text{PbX}$  ( $\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) є використання твердих розчинів на їх основі. Тому в роботі досліджувались тверді розчини  $\text{PbSe-AgSbSe}_2$  на основі  $\text{PbSe}$ , які відповідали компонентному складу 0, 5 і 8 мол.%  $\text{AgSbSe}_2$ .

$\text{PbSe}$  утворюється у системі  $\text{Pb-Se}$ , плавиться конгруентно при 1353 К, кристалізується у кубічній сингонії, просторова група  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ , структурний тип  $\text{NaCl}$  з періодом елементарної комірки  $a=0,61243$  нм [12].

**Мета і завдання.**

Термоелектричними методами встановити тип провідності твердих розчинів  $\text{AgSbSe}_2\text{-PbSe}$ . Визначити питому електропровідність, коефіцієнт Зеебека. Дослідити залежність електричних та термоелектричних властивостей сплавів  $\text{AgSbSe}_2\text{-PbSe}$  від вмісту  $\text{PbSe}$ .

**Методика та техніка експерименту.**

Для дослідження фізичних властивостей твердих розчинів  $\text{PbSe-AgSbSe}_2$  шляхом шліфування й полірування алмазними пастами різної зернистості виготовлялися зразки у формі правильних паралелепіпедів зі злитків, отриманих при вирощуванні. Середні розміри зразків становили  $\sim 8 \times 3 \times 1 \text{ мм}^3$ . Зі шліфів цих зразків зняті дифрактограми, на яких виявилось по одному рефлексу, що підтверджує їх монокристалічність.

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

**Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження.**

Згідно з даними, представленими в табл. 1., всі тверді розчини  $\text{AgSbSe}_2\text{-PbSe}$  на основі  $\text{AgSbSe}_2$  належать до напівпровідників діркового типу провідності. В [2] повідомлялося, що р-тип провідності в монокристалах  $\text{AgSbSe}_2$  може обумовлюватись присутністю в кристалічній структурі  $\text{AgSbSe}_2$  точкових дефектів, обумовлених вакансіями  $\text{Ag}$  ( $V_{\text{Ag}}$ ), які виконують роль акцепторних центрів, або, у випадку неоднорідних зразків, мікроструктурними дефектами.

Наявність великої концентрації  $V_{\text{Ag}}$  може обумовлюватись механізмом утворення твердого розчину. Згідно з яким тверді розчини на основі  $\text{AgSbSe}_2$  утворюються шляхом заміщення атомів  $\text{Ag}^+$  та  $\text{Sb}^+$  двома атомами  $\text{Pb}^{2+}$ . А саме, ймовірністю часткового заповнення атомами  $\text{Pb}^{2+}$  кристалографічних позицій атомів  $\text{Ag}^+$  через більші розміри атомів  $\text{Pb}^{2+}$  за розміри  $\text{Ag}^+$ .

Про дірковий тип провідності монокристалів  $\text{PbSe}$  повідомлялось в [13; 14]. Крім того, відомо [15], що тип провідності холькогенідів свинцю визначається або надлишком  $\text{Pb}$  по відношенню до стехіометричного складу (n-тип провідності), або надлишком халькогеніду (р-тип провідності). Кристали складу 95 мол.%  $\text{PbSe}$  – 5 мол.%  $\text{AgSbSe}_2$  виявились сполуками n-типу провідності. Збільшення вмісту другої компоненти ( $\text{AgSbSe}_2$ ) до 8 мол.% призвело до інверсії типу провідності.

Таблиця 1.

Термоелектричні та електричні параметри твердих розчинів  $\text{AgSbSe}_2\text{-PbSe}$  при  $T=300 \text{ К}$ 

№	mol.% PbSe	Тип провідності	$\sigma$ , $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$	$\alpha$ , мкВ/К	$\alpha^2\sigma$ , $10^{-6} \text{ Вт/м}\cdot\text{К}^2$
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.

На рис. 3. представлені результати досліджень залежності питомої електропровідності від складу твердого розчину  $\text{AgSbSe}_2\text{-PbSe}$  при кімнатних температурах. В [16] повідомлялось про величину питомої електропровідності для монокристалів  $\text{AgSbSe}_2$   $5 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ , що узгоджується з нашими результатами. Концентрація дірок в монокристалах  $\text{AgSbSe}_2$ , згідно з [16], становила  $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , що обумовлювало їх стан, близький до виродженого. Зменшення питомої електропровідності зі зростанням вмісту  $\text{PbSe}$  в досліджуваних нами твердих розчинах

AgSbSe<sub>2</sub>-PbSe на основі AgSbSe<sub>2</sub>, очевидно, обумовлюється зменшенням рухливості вільних носіїв заряду внаслідок зростання дефектності кристалічної решітки, що узгоджується з раніше зробленими висновками.

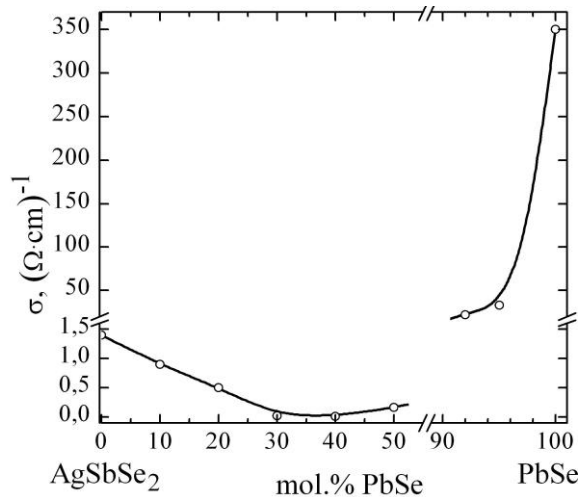


Рис.3. Залежність питомої електропровідності твердих розчинів AgSbSe<sub>2</sub>-PbSe від їх компонентного складу.

Графічно залежність коефіцієнта Зеебека (α) від складу твердого розчину зображено на рис. 4. Збільшення вмісту PbSe в твердому розчині AgSbSe<sub>2</sub>-PbSe в межах однофазної розчинності призводить до плавного зростання α. Маючи високе значення α, тверді розчини AgSbSe<sub>2</sub>-PbSe можуть використовуватися як матеріали чутливих термодатчиків.

Для визначення термоелектричної потужності твердих розчинів AgSbSe<sub>2</sub>-PbSe на основі AgSbSe<sub>2</sub>, так само, як твердих розчинів на основі PbSe, використовували співвідношення α<sup>2</sup>σ. Для порівняння результатів досліджень двох рядів твердих розчинів на рис. 5. та в табл. 1. представлена залежність α<sup>2</sup>σ від складу. З представлених даних видно, що максимальне значення α<sup>2</sup>σ властиве монокристам AgSbSe<sub>2</sub>. Збільшення вмісту PbSe в твердому розчині AgSbSe<sub>2</sub>-PbSe призводить до плавного зменшення термоелектричної потужності, очевидно, що це відбувається за рахунок зменшення σ.

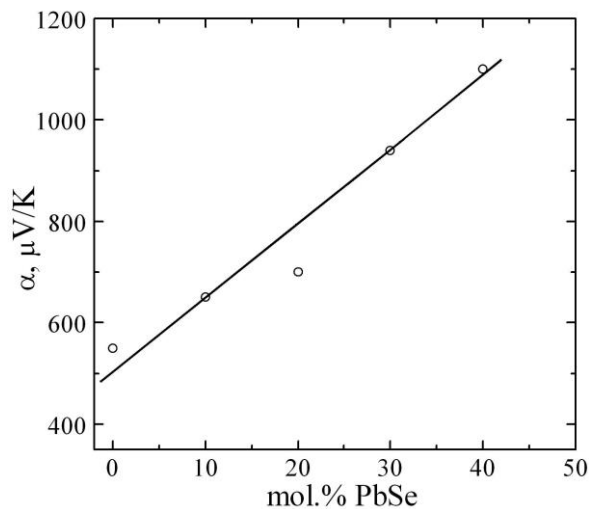


Рис. 4. Залежність коефіцієнта термо-ерс монокристалів твердого розчину AgSbSe<sub>2</sub>-PbSe від вмісту PbSe.

Ефективність роботи термоелектричних перетворювачів енергії визначається термоелектричною добротністю використаних в ньому матеріалів, яка визначається величиною [11; 17]:

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

Як слідує з формули (1), крім високого значення α та σ термоелектричні елементи повинні мати невеликий коефіцієнт теплопровідності χ<sub>tot</sub>. Також слід відмітити, що, оскільки

добротність має розмірність  $K^{-1}$ , то на практиці часто використовують безрозмірну добротність  $ZT$ , де  $T$  – абсолютна температура.

Повна питома теплопровідність ( $\chi_{tot}$ ) напівпровідника, в найбільш загальному випадку, складається з граткової теплопровідності ( $\chi_{ph}$ ) та електронної теплопровідності ( $\chi_e$ ):

$$\chi_{tot} = \chi_{ph} + \chi_e \quad (2).$$

Теплопровідність кристалічної гратки  $\chi_{ph}$  в першому наближенні не залежить від концентрації вільних носіїв заряду  $n$ ,  $\chi_e$  пропорційна  $n$ .

Для оцінки електронної складової теплопровідності, можна використати закон Відемана-Франца [18, 19]:

$$\chi_e = L \sigma T \quad (3),$$

де  $T$  – абсолютна температура,  $\sigma$  – питома електропровідність,  $L$  – число Лоренца. Для невідроджених напівпровідників та у випадку степеневої залежності часу релаксації від енергії ( $\tau \sim \epsilon^r$ ),  $L$  визначається формулою [18]

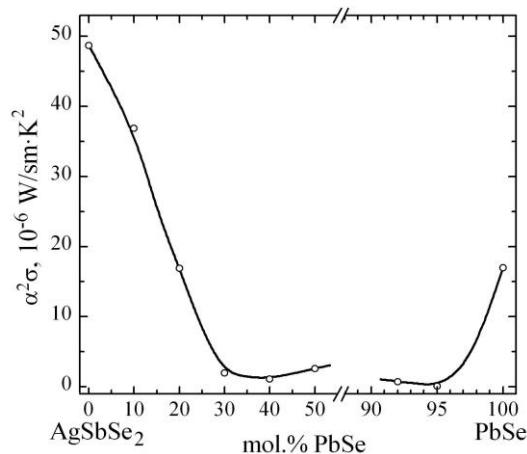


Рис. 5. Залежність термоелектричної потужності твердого розчину  $\text{AgSbSe}_2\text{-PbSe}$  від вмісту  $\text{PbSe}$ .

$$L = \left( r + \frac{5}{2} \right) \left( \frac{k}{e} \right)^2 \quad (4)$$

де  $r$  – параметр, який залежить від механізму розсіювання вільних носіїв заряду,  $k$  – стала Больцмана,  $e$  – заряд електрона.

Оскільки, як відмічалось раніше, досліджувані сполуки при кімнатних температурах проявляють властивості вироджених напівпровідників, то, згідно з [18; 19], число Лоренца не залежить від механізму розсіювання і описується виразом

$$L = \frac{\pi^2}{3} \left( \frac{k}{e} \right)^2 \quad (5).$$

Таким чином, враховуючи формули (3) та (5) отримаємо, що

$$\chi_e = \frac{\pi^2}{3} \left( \frac{k}{e} \right)^2 \sigma T \quad (6).$$

Визначити решіткову складову теплопровідності можна із виразу для коефіцієнта термоерс [5],

$$\alpha = 2 \left( \frac{k}{e} \right) \left( 1 + \frac{\chi_e}{\chi_{ph}} \right) \quad (7).$$

Одержане на основі (6) значення електронної складової теплопровідності для  $\text{PbSe}$  становило  $\chi_e = 2,6 \cdot 10^{-3} \text{ Вт/К} \cdot \text{см}$ . У твердих розчинах  $\text{PbSe-AgSbSe}_2$   $\chi_e = 0,24 \cdot 10^{-3} \text{ Вт/К} \cdot \text{см}$  та  $\chi_e = 0,16 \cdot 10^{-3} \text{ Вт/К} \cdot \text{см}$  для зразків з 5 і 8 мол.%  $\text{AgSbSe}_2$  відповідно. Коефіцієнт фононної теплопровідності для монокристалів  $\text{PbSe}$ , оцінений з формули (7), виявився  $\sim 9,3 \cdot 10^{-3} \text{ Вт/К} \cdot \text{см}$ . Слід відмітити, що згідно з даними роботи [20], фононна складову коефіцієнта теплопровідності для халькогенідів свинцю становить  $\sim 2,09 \cdot 10^{-2} \text{ Вт/К} \cdot \text{см}$ , що виявилось близьким до розрахованого нами значення.

Для сполук PbSe повна теплопровідність  $\chi_{\text{tot}} = \chi_{\text{ph}} + \chi_{\text{e}} \approx 1,2 \cdot 10^{-2}$  Вт/К·см. Отримані на основі формули (1) значення термоелектричної добротності при кімнатних температурах ( $T \approx 300$  К)  $ZT \approx 0,42$ . Високе значення термоелектричної добротності монокристалів PbSe свідчить про перспективу їх використання як матеріалів для термоелектрогенераторів. Як показали аналогічні розрахунки, для монокристалів PbSe–AgSbSe<sub>2</sub> з 5 і 8 мол.% AgSbSe<sub>2</sub>  $ZT$  зменшується до  $\sim 10^{-2}$ – $10^{-3}$ , що, згідно формули (1), є результатом зменшення  $\alpha$  і  $\sigma$ .

Отримані з використанням формули (3) значення  $\chi_{\text{e}}$  для монокристалів AgSbSe<sub>2</sub> становили  $1 \cdot 10^{-3}$  Вт·К<sup>-1</sup>·м<sup>-1</sup>. За різними даними [16; 21; 22], для монокристалів AgSbSe<sub>2</sub> коефіцієнт повної теплопровідності ( $\chi_{\text{tot}}$ ) змінювався в межах 0,3 – 0,81 Вт·К<sup>-1</sup>·м<sup>-1</sup>.

Розраховане за формулою (1) значення  $ZT$  для досліджуваних монокристалів AgSbSe<sub>2</sub> при умові, що  $\chi_{\text{tot}} = 0,6$  Вт·К<sup>-1</sup>·м<sup>-1</sup> та  $T = 300$  К, виявилось рівним  $2,2 \cdot 10^{-2}$ , що добре узгоджується з літературними даними [2]. Також враховуючи, що для монокристалів AgSbSe<sub>2</sub>  $\chi_{\text{e}}/\chi_{\text{tot}} \approx 10^{-3}$ , можна стверджувати, що:  $\chi_{\text{tot}} \approx \chi_{\text{ph}}$ . Слід відмітити, що подібні результати мають місце і для інших сильнолегованих напівпровідників [23], так, наприклад, для кремнію n-типу провідності з концентрацією донорів  $8 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup>. Для деяких твердих розчинів CuInSe<sub>2</sub>-ZnIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>, стан яких був близький до виродженого, отримані аналогічні результати в роботі [24, 25].

**Висновки.** Показано, що змінюючи склад твердих розчинів AgSbSe<sub>2</sub>–PbSe можна плавно змінювати їх електричні та термоелектричні властивості.

Питома електропровідність монокристалів на основі AgSbSe<sub>2</sub> із збільшенням PbSe зменшувалась від  $1,4$  Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>, для монокристалів AgSbSe<sub>2</sub>, до  $10^{-2}$  Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>, для монокристалів AgSbSe<sub>2</sub>–PbSe з вмістом 40 мол. % PbSe. Також зменшення питомої електропровідності спостерігалось і для монокристалів на основі PbSe із збільшенням вмісту AgSbSe<sub>2</sub>.

Важливим висновком є те, що в твердих розчинах AgSbSe<sub>2</sub>–PbSe на основі AgSbSe<sub>2</sub> збільшенням вмісту PbSe призводить до зростання коефіцієнта Зеебека від 530 мкВ/К до 1100 мкВ/К для AgSbSe<sub>2</sub> та монокристалів складу 60% AgSbSe<sub>2</sub>–40% PbSe.

Більшість досліджуваних сполук виявились напівпровідниками p-типу провідності.

Досліджувані в роботі монокристали, маючи високе значення  $\alpha$ , можуть використовуватися як матеріали чутливих термодатчиків, які використовуються в системах автоматичного управління, в основі принципу дії яких лежить перетворення величини температури в електричний сигнал. Але вони не є перспективними (за виключенням монокристалів PbSe) матеріалами терморелектрогенераторів, для яких значення  $ZT$  лежить в інтервалі 0,1–1.

#### Джерела та література

1. Influence of doping on structural and thermoelectric properties of AgSbSe<sub>2</sub> / K. Wojciechowski, M. Schmidt, J. Tobola [et al.] // J. of Electron. Mater. – 2010. – Vol. 39, No. 9. – P. 2053–2058.
2. Schmidt M. Structural and thermoelectric properties of AgSbSe<sub>2</sub>–AgSbTe<sub>2</sub> system / M. Schmidt, R. Zybala, K. T. Wojciechowski // Ceramic Materials. – 2010. – Vol. 62, № 4. – P. 465–470.
3. 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.
4. Rowe D. M. Handbook of thermoelectrics. / D. M. Rowe. – New. York : CRC Press, 1995. – 703 p.
5. Равич Ю.И. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS / Ю.И. Равич, Р.А. Ефимова, И.А. Смирнов. – М. : Наука, 1995. – 384 с.
6. Гавриков Т.А. Электрические и фотоэлектрические свойства анизотипного гетероперехода Pb<sub>0,93</sub>Sn<sub>0,07</sub>Se/PbSe // Гавриков Т.А., Зыков В.А. / ФТП. – 1997. – Т. 31, № 11. – С. 1342–1346.
7. Growth mechanism and thermoelectric properties of PbTe/SnTe/PbTe heterostructures // E.I. Rogacheva, S.N. Grigorov, O.N. Nashchekina, [at al.] / Thin Solid Films – 2005. – Vol.493, №1-2. – P. 41–48.
8. Quantum size effects in n-PbTe/p-SnTe/n-PbTe heterostructures // E.I. Rogacheva, O.N. Nashchekina, A.V. Meriuts, [at al.] / Appl. Phys. Lett. – 2005. – Vol.86, №6. – P. 238–243.
9. PbTe Nanorods by Sonochemistry // X. Qiu, Y. Lou, A.C.S. Samia, [at al.] / Angew. Chem. Int. Ed. – 2005. – Vol.44, №36. – P. 5855–5857.

10. Oscillatory behaviour of the transport properties in PbTe quantum wells // E.I. Rogacheva, O.N. Nashchekina, S.N. Grigorov, [et al.] // Nanotechnology – 2003. – Vol.14, №1. – P. 53–58.
11. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термо-электрические устройства: Справочник / Л.И. Анатычук. – К. : Наук. Думка, 1979. – 768 с.
12. 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.
13. Электрические, гальваномагнитные и термоэлектрические свойства PbSe в подрешетке пустот опала // Арутюнян Л.И., Богомолов В.Н., Курдюков Д.А., Попов В.В., Прокофьев А.В., Смирнов И.А. / ФТТ. – 1998. – Т. 40, № 4. – С. 781–783.
14. Теруков И.Е. Электронный обмен между нейтральными и ионизированными центрами германия в PbSe // Теруков И.Е., Хужакулов Э.С. / ФТП. – 2005. – Т. 39, № 12. – С. 1420–1422.
15. Теруков Е.И. Двухэлектронные центры германия с отрицательной корреляционной энергией в халькогенидах свинца // Теруков Е.И., А.В. Марченко, А.В. Зайцева, П.П. Серегин / ФТП. – 2007. – Т. 41, № 12. – С. 1434–1439.
16. High thermoelectric performance in tellurium free p-type AgSbSe<sub>2</sub> / Satya N. Guin, Arindom Chatterjee, Devendra Singh Negi [et al.] // Energy & Environmental Science – 2013. – No. 9. – P. 2603–2608.
17. Иоффе А.Ф. Полупроводниковые термоэлементы / А.Ф. Иоффе. – М. ; Л. : Изд-во АН СССР, 1960. – 188 с.
18. Ансельм А.И. Введение в теорию полупроводников / А.И. Ансельм. – М. : Мир, 1978. – 616 с.
19. Зеегер К. Физика полупроводников / К. Зеегер – М. : Мир, 1977. – 629 с.
20. Thermoelectric Figure of Merit Optimization of PbX (X =S, Se, Te) Crystals // D.M. Freik, L.I. Nykyruy, R.O. Dzumedzey [et al.] / Physics and chemistry of solid state – 2013. – Vol.14, №2. – P. 383–389.
21. Synthesis and high pressure studies of the semiconductor AgSbSe<sub>2</sub> / Ravhi S. Kumar, A. Sekar, N. Victor Jaya, S. Natarajan // J. Alloys Compd. – 1999. – Vol. 285, № 1-2. – P. 48–50.
22. Crystal structure, electronic and transport properties of AgSbSe<sub>2</sub> and AgSbTe<sub>2</sub> / K. Wojciechowski, J. Tobola, M. Schmidt, R. Zyal // J. of Phys. Chem. Solids – 2008. – Vol. 69, № 11. – P. 2748–2755.
23. Фистуль В. И. Сильно легированные полупроводники / В. И. Фистуль. - М. : Наука, 1967. – 416 с.
24. Особливості електропровідності, термо-ЕРС та оптичного поглинання твердих розчинів CuInSe<sub>2</sub>-ZnIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> та CuInS<sub>2</sub>-ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> / 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.
25. Electrical and Optical Properties of Solid Solutions Cu<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>InSe<sub>2</sub> (x = 0.05 – 0.2) / V.V. Bozhko, G.Y. Davyduyk, O.V. Parasyuk, O.V. Novosad, V.R. Kozler // Ukrainian Journal of Physics. – 2010. – Vol. 55, № 13. – P. 312–316.

**Новосад А. В., Божко В. В., Федосов С. А., Шигорин П. П.**  
 Волинский национальный университет имени Леси Украинки

### ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ AgSbSe<sub>2</sub>-PbSe

*В работе исследованы термоэлектрические свойства твердых растворов AgSbSe<sub>2</sub>-PbSe. Показано, что электрические и термоэлектрические свойства зависят от состава твердого раствора AgSbSe<sub>2</sub>-PbSe. Изменяя состав твердых растворов AgSbSe<sub>2</sub>-PbSe можно плавно изменять их электрические и термоэлектрические свойства. Большинство исследуемых соединений оказались полупроводниками p-типа проводимости. Удельная электропроводность кристаллов на основе AgSbSe<sub>2</sub> с увеличением PbSe уменьшалась от 1,4 Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>, для монокристаллов AgSbSe<sub>2</sub>, до 10<sup>-2</sup> Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>, для монокристаллов AgSbSe<sub>2</sub>-PbSe с содержанием 40 мол. % PbSe. Также уменьшение удельной электропроводности наблюдалось и для монокристаллов на основе PbSe с увеличением содержания AgSbSe<sub>2</sub>. В AgSbSe<sub>2</sub>-PbSe на основе AgSbSe<sub>2</sub> увеличением содержания PbSe приводит к росту коэффициента Зеебека от 530 мкВ / К до 1100 мкВ / К для AgSbSe<sub>2</sub> и монокристаллов состава 60% AgSbSe<sub>2</sub>-40% PbSe. Исследуемые*

в работе монокристаллы, имея высокое значение  $\alpha$ , могут использоваться как материалы чувствительных термодатчиков.

**Ключевые слова:** монокристаллы, коэффициент Зеебека, электропроводность, термоэлектрическая мощность, коэффициент теплопроводности, термодатчики.

**O.V. Novosad, V.V.Bozhko, S.A. Fedosov, P.P. Shygorin**

Lesya Ukrainka Volyn National University

### **THERMOELECTRIC PROPERTIES OF AgSbSe<sub>2</sub> – PbSe CRYSTALS**

*In the present paper the thermoelectric properties of the AgSbSe<sub>2</sub>-PbSe solid solutions has been investigated. The most of compounds have a p-type of conductivity. It was shown that both an electric and thermoelectric properties are dependent on the components ratio in AgSbSe<sub>2</sub>-PbSe solid solutions. Hence, by tuning the percent ratio of PbSe we can change continuously the electric conductivity of samples. The specific electric conductivity of compounds based on AgSbSe<sub>2</sub> decreases from value 1,4 Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup> to the value 10<sup>-2</sup> Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup> with increasing the percent of PbSe in compounds from zero to 40% respectively. In the paper we also obtained the empirical values of the Seebeck coefficient for the AgSbSe<sub>2</sub>-PbSe solid solutions. The values of the Seebeck coefficient are within 530 мкВ/К - 1100 мкВ/К for the AgSbSe<sub>2</sub> monocrystals with 60% AgSbSe<sub>2</sub>-40% PbSe percent range. The high value of Seebeck coefficient for AgSbSe<sub>2</sub>-PbSe solid solutions gives possibility of using these compounds as sensitive thermometers.*

**Key words:** monocrystals, Seebeck coefficient, electric conductivity, thermometers.