

УДК 537.323

Годжаєв Е.М., Джафарова Г.С., Сафарова С.І.

Азербайджанський технічний університет, пр. Г. Джавіда, 25,  
Баку, АЗ 1000, Республіка Азербайджан

---

## ЗОННАЯ СТРУКТУРА $TlInTe_2$ Й ТЕРМОЕФЕКТИВНІСТЬ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ НА ЙОГО ОСНОВІ

---

*У роботі методами псевдопотенціалу розраховано зонну структуру потрійного з'єднання  $TlInTe_2$ , визначено походження валентної зони й зони провідності та на підставі температурних залежностей електропровідності, коефіцієнтів термоЕРС і теплопровідності розраховано термоелектричну ефективність твердих розчинів типу  $TlIn_{1-x}Ln_xTe_2$ , де Ln- Ce, Nd, Pr, Sm, Eu в інтервалі температур 300 – 700 К.*

**Ключові слова:** тверді розчини  $TlIn_{1-x}A_x^{III}Te_2$ , зонна структура, термоелектрична ефективність, теоретико-груповий аналіз.

*In this work, using pseudopotential methods, the band structure of ternary compound  $TlInTe_2$  is calculated, the origin of valence band and conduction band is identified, and, on the basis of temperature dependences of the electrical conductivity, Seebeck coefficient and thermal conductivity, the thermoelectric figure of merit of solid solution of the type  $TlIn_{1-x}Ln_xTe_2$ , where Ln is Ce, Nd, Pr, Sm, Eu, is calculated in the temperature range of 300 – 700 K.*

**Key words:**  $TlIn_{1-x}A_x^{III}Te_2$  solid solutions, band structure, thermoelectric figure of merit, group-theoretic analysis.

### Вступ

У сучасній техніці широко застосовуються термоелектричні матеріали, що мають високі коефіцієнти термоелектричності. Відомо, що термоелектричність напівпровідникових матеріалів пропорційна відношенню рухливості носіїв електрики до теплопровідності кристалічної ґратки. Ефективність досягає максимального значення за певної концентрації носіїв. Для підвищення термоелектричності необхідно відшукати матеріали з максимальним відношенням рухливості носіїв до теплопровідності, розробити методи його подальшого збільшення та створити в цих матеріалах концентрації носіїв, що забезпечують оптимальну термоелектрорушійну силу.

Ці завдання вирішуються таким шляхом. У кристалічну ґратку матеріалу вводиться інша речовина, що кристалізується в тій же сингонії. У таких системах утворюються тверді розчини заміщення. У цьому випадку викривлення виявляються досить ефективними для розсіювання теплових коливань, довжина хвилі яких за звичайних температур не набагато перевищує постійну ґратки й у результаті теплопровідність ґратки суттєво зменшується, а рухливість незначно знижується. З іншого боку, найефективніші термоелектричні матеріали отримуються на основі багатокомпонентних напівпровідникових сполук або твердих розчинів, що містять важкі елементи, які володіють складною або дефектною кристалічною й електронною структурами. Цим вимогам задовольняють тверді розчини типу  $TlIn_{1-x}A_x^{III}Te_2$ , отримані за часткового заміщення атомів індію атомами третьої групи, у тому числі лантанодів у ґратках решітки. У літературі є відомості про те,

що тверді розчини  $TlIn_{1-x}Ga_xTe_2$  мають високі коефіцієнти термоелектричності. Однак відомості з дослідження термоелектричності твердих розчинів типу  $TlIn_{1-x}Ln_xTe_2$  відсутні. У цьому зв'язку метою пропонованої роботи є дослідження термоелектричних властивостей твердих розчинів типу  $TlIn_{1-x}Ln_xTe_2$ , де  $-Ln-Ce, Pr, Nd, Sm, Eu$ . Електропровідність ( $\sigma$ ), коефіцієнти термоЕРС ( $\alpha$ ) і теплопровідності ( $\chi$ ) вимірювали компенсаційним методом, похибки виміру  $\sigma, \alpha, \chi$  становили 5, 7 і 4% відповідно.

Сплави синтезували сплавлюванням вихідних компонентів, узятих у стехіометричному співвідношенні, у відкачаних до 0.0133 Па й запаяних кварцових ампулах. Для синтезу сплавів якості вихідних речовин використовували  $Tl-99.99$  мас.%,  $In-99.99$  мас.%,  $Pr$ , що містить РЗЕ - 0.5,  $Ca-0.01, Cu-0.04, Fe-0.03, Ce$ , що містить РЗЕ - 0.6,  $Ca-0.01, Cu-0.02, Fe-0.01, Nd$  - містить РЗЕ - 0.31,  $Ca-0.01, Cu-0.01, Tl-0.017, Sm$  - містить РЗЕ 0.05,  $Fe-0.01, Cu-0.01, Eu$  - містить РЗЕ - 0.03,  $Cu-0.016$  і телур  $A-1$  Температуру нагрівача, що утримує кварцові ампули з речовиною, підвищували до 750 - 900 К зі швидкістю 20 - 30 К/год залежно від складу сполуки. За цієї температури зразки витримували протягом 2 - 3 год, а потім нагрівали до 1150 - 1250 К й витримували ще 4 - 5 год. Потім зразки охолоджувалися до кімнатної температури зі швидкістю 10 К/год.

Потрійне з'єднання  $TlInTe_2$  належить до ланцюгових напівпровідників типу  $TlSe$ , кристалізується в структурі з об'ємно-центрованою тетрагональною ґраткою із групою симетрії  $D_{4h}^{18}(I4/mcm)$ .

Виходячи з міркувань хімічного зв'язку, формулу сполуки  $TlInTe_2$  записують як  $Tl^+(In^+Te_2)^-$ . У цій сполуці іони  $In^{3+}$  і їх найближче тетраедричне оточення із чотирьох іонів  $Te_2^{2-}$  утворюють негативно заряджені ланцюги  $Te_2^{2-}-In^{3+}-Te_2^{2-}$  уздовж тетрагональної осі  $\bar{c}$ . Одновалентні іони  $Tl^+$  локалізуються між чотирма ланцюжками й при цьому мають октаедричне оточення з восьми іонів  $Te_2^{2-}$ .  $TlInTe_2$  кристалізується в тетрагональній сингонії з параметрами ґратки  $a = 8.482 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.792 \text{ \AA}$ . Зонна структура  $TlInTe_2$  була обчислена методами псевдопотенціала [2-4]. Максимальна кінетична енергія плоских хвиль була 20 ридберг. Параметри ґратки були  $a = 8.494 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.181 \text{ \AA}$ , параметр халькогена  $x = 0.181$ .

Використано майже 2700 плоских хвиль у розкладанні хвильової функції. Результати розрахунків зонної структури  $TlInTe_2$  наводяться на рисунку 1. За отриманими даними можна зробити такі висновки.

1. Степя валентної зони перебуває у високосиметричній точці  $T(0, 2\pi/a, 0)$  на поверхні зони Бріллюена й відповідає незвідному представленню  $T_3$ , а дно зони провідності на лінії  $D(\pi/a, \pi/a, k)$ , також розташований на поверхні зони Бріллюена посередині між точками  $P(\pi/a, \pi/a, \pi/c)$  й  $N(\pi/a, \pi/a, 0)$ , відповідає незвідному представленню  $D$ . Ширина забороненої зони 0.66 еВ, отримана з розрахунків, добре узгоджується з експериментальними даними [5-9].

2. Найменший за енергією прямий перехід здійснюється приблизно в точці  $T$  між станами  $T_3$  і  $T_4$ . Згідно із правилами відбору перехід  $T_3-T_4$  заборонений у дипольному наближенні. Дно зони провідності в точці  $T$  є сідловою точкою. Мінімум розташований недалеко від точки  $T'(0, 0, 2\pi/c)$ , що є еквівалентно  $T$  поза зоною Бріллюена, а саме в точці  $A(0, 0, \pi/c) [1+(c/a)]^2$  на границі зони Бріллюена по лінії  $A1$  і відповідає незвідному представленню  $A_2$ .

3. Третій за величиною мінімум зони провідності також розташований на лінії  $A$  в точці  $A(0, 0, \pi/c)$  й відповідає незвідному представленню  $A_4$ .

4. Валентні зони за складом й природі можна розділити на три групи. Згідно з теоретико-груповим аналізом сама нижня група, що складається із чотирьох зон, близько 11 еВ, своїм походженням зобов'язана  $5s$  станам  $Te$ . Середня група із чотирьох зон в області 3.5 до  $-6$  еВ в основному походить з  $6s$  станів атомів  $Tl$  і  $5s$  станів атомів  $In$ . Верхня група, найбільш складна за структурою, що складається з 10 зон, які перекриваються в області від 0 до  $-3.5$  еВ, в основному утворена з  $5p$  станів атомів  $Te$ ,  $5p$  станів атомів  $In$ . Слід зазначити, що в околі вершини валентної зони починає проявлятися стан одновалентного іона  $Tl^+$ , основний внесок якого спостерігається в точці  $T$ . У формуванні двох нижніх зон провідності основний внесок вносить тривалентний іон  $In^{3+}$ , що бере участь в утворенні іонно-ковалентного зв'язку з іонами  $Te^{2-}$ .

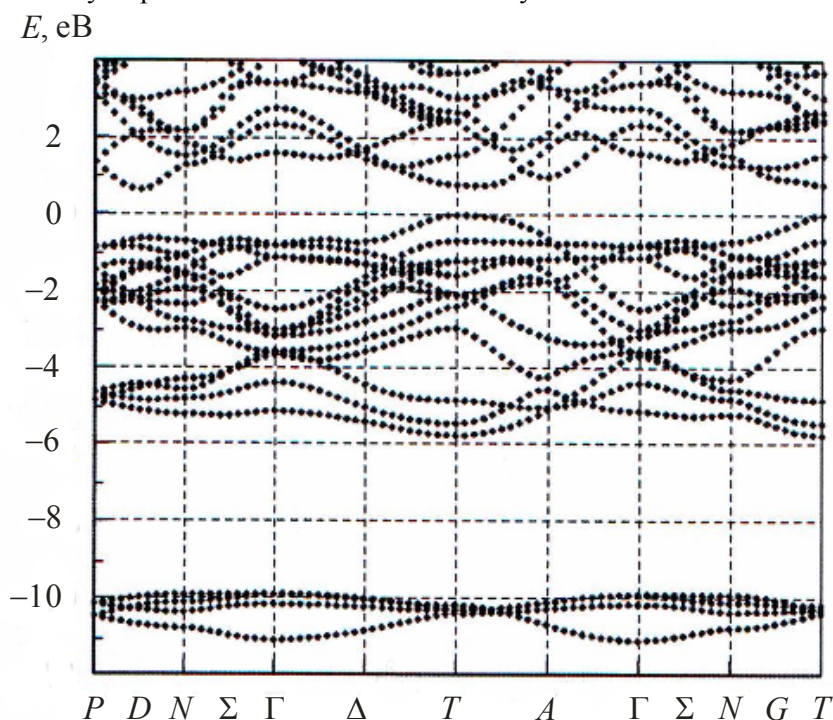


Рис. 1. Зонна структура сполуки  $TlInTe_2$ .

Ці результати показують, що зонна структура  $TlInTe_2$  являється складною. У роботах [10-12] на основі диференційно – термічного, мікроструктурного, рентгенофазового аналізів виявлено, що в системах  $TlInTe_2 - TlLnTe_2$  спостерігається область розчинності на основі  $TlInTe_2$ . У роботах [5 – 7] досліджувалися електрофізичні й теплові властивості твердих розчинів типу  $TlIn_{1-x}Ln_xTe_2$ . Ці кристали задовольняють вимогам ефективних термоелектричних матеріалів, тобто вони є багатокомпонентними, містять важкі елементи й мають складну кристалічну й зонну структури.

Дослідження температурних залежностей електропровідності,  $TlInTe_2$  коефіцієнтів термоЕРС і теплопровідності сплавів проводилися в температурному інтервалі 300 – 700 К. Експериментальні дані показують, що у твердих розчинів на основі  $TlInTe_2 - TlLnTe_2$  з ростом лантаноїдів у сплавах електропровідність зростає на 2 порядки, теплопровідність убуває. Тому можна було очікувати, що в системах у певних сполук і в певному температурному інтервалі термоелектрична добротність досягає величини, що мають практичне значення.

Таблиця

Термоелектричні параметри сплавів систем  $TlIn_{1-x}Ln_xTe_2$

Склади	300 К				500 К				700 К			
	$\alpha \cdot 10^6$ , В/К	$\sigma$ , См/м	$\gamma$ , ВТ/м·К	$Z \cdot 10^{-3}$ , К <sup>-1</sup>	$\alpha \cdot 10^6$ , В/К	$\sigma$ , См/м	$\gamma$ , ВТ/м·К	$Z \cdot 10^{-3}$ , К <sup>-1</sup>	$\alpha \cdot 10^6$ , В/К	$\sigma$ , См/м	$\gamma$ , ВТ/м·К	$Z \cdot 10^{-3}$ , К <sup>-1</sup>
$TlIn_{0.97}Ce_{0.03}Te_2$	800	1214	0.973	0.80	766	1116	0.96	0.65	750	1220	0.807	0.85
$TlIn_{0.95}Ce_{0.05}Te_2$	780	1360	0.87	0.95	684	1360	0.85	0.75	670	1403	0.70	0.90
$TlIn_{0.93}Ce_{0.07}Te_2$	720	1480	0.74	1.04	592	1782	0.79	0.79	583	1516	0.69	1.75
$TlIn_{0.97}Pr_{0.03}Te_2$	790	1290	0.77	1.05	760	1230	0.91	0.78	732	1310	0.78	0.89
$TlIn_{0.95}Pr_{0.05}Te_2$	770	1360	0.84	1.25	780	1600	0.82	1.04	708	1510	0.76	1.0
$TlIn_{0.93}Pr_{0.07}Te_2$	760	1580	0.82	1.11	682	1860	0.76	1.14	650	1920	0.71	1.14
$TlIn_{0.97}Nd_{0.03}Te_2$	700	1390	0.86	0.79	700	1590	0.90	0.87	680	1800	0.71	1.712
$TlIn_{0.95}Nd_{0.05}Te_2$	710	1580	0.84	0.95	690	1790	0.80	1.06	660	2600	0.65	1.74
$TlIn_{0.93}Nd_{0.07}Te_2$	680	1774	0.82	1.01	670	1980	0.74	1.2	590	2930	0.60	1.69
$TlIn_{0.97}Sm_{0.03}Te_2$	740	1400	0.92	0.84	720	1520	0.87	0.90	700	2200	0.68	1.58
$TlIn_{0.95}Sm_{0.05}Te_2$	710	1620	0.80	1.02	680	1760	0.86	0.95	640	2700	0.64	1.73
$TlIn_{0.93}Sm_{0.07}Te_2$	680	1910	0.76	1.19	640	1890	0.82	0.95	610	3000	0.62	1.8
$TlIn_{0.97}Eu_{0.03}Te_2$	743	1490	0.91	1.63	716	1610	0.85	0.97	790	2460	0.66	1.89
$TlIn_{0.95}Eu_{0.05}Te_2$	710	1689	0.76	1.14	684	2092	0.8	1.22	690	2900	0.63	2.19
$TlIn_{0.93}Eu_{0.07}Te_2$	680	2100	0.65	1.50	666	2864	0.7	1.81	660	3300	0.59	2.44

Нами було проаналізовано термоелектричні особливості твердих розчинів  $TlInTe_2 - TlInTe_2$  у температурному інтервалі 300 – 700 К. Результати розрахунків коефіцієнта термоелектричності сплавів  $TlInTe_2 - TlInTe_2, Ln - Ce, Pr, Nd, Sm, Eu$  наводяться в таблиці. Як випливає із таблиці, для всіх досліджених сплавів характерно те, що зі збільшенням вмісту лантанодів коефіцієнт термоелектричності збільшується. Його збільшення спостерігається й зі зростанням температури, особливо за температури 700 К, еоди він виявляється високим. Так, для твердих розчинів  $TlIn_{1-x}Eu_xTe_2$  при 700 К він досягає порядку  $2 - 2.5 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ . Ймовірно, зростання коефіцієнта пов'язане з тим, що з постійним відношенням рухливості до теплопровідності кристалічних ґраток у сполуках зі складною структурою відбувається збільшення ефективної маси носіїв заряду і з ростом концентрації носіїв або температури рівень Фермі потрапляє в підзону важких носіїв. Тоді важливу роль відіграє не тільки ширина забороненої зони, а також енергетична щільність між підзонами. Цей факт може задовільнятися в кристалах  $TlIn_{1-x}Ln_xTe_2$ , тому що в  $TlInTe_2$  верхня частина валентної зони в основному утворюється з  $5p$  станів атомів телуру й індію. За часткового заміщення атомів індію атомами лантанодів у формуванні верхньої частини валентної зони беруть участь  $6s^2$  і  $5d^1$  електрони лантанодів, відповідно термоелектричності кристалів  $TlIn_{1-x}Ln_xTe_2$ . Отримані результати свідчать, що термоелектричність твердих розчинів  $TlIn_{1-x}Ln_xTe_2$  можна збільшити, керуючи їх способом. У цьому напрямку слід продовжити дослідницькі роботи.

## Висновок

У роботі методами псевдопотенціалу розраховано зонну структуру потрійної сполуки  $TlInTe_2$ , визначено положення валентної зони і зони провідності даної фази й викладені результати дослідження термоелектричних властивостей сплавів  $TlIn_{1-x}Ln_xTe_2$ , отриманих заміщенням тривалентних атомів індію атомами  $Pr, Nd, Ce, Sm$  і  $Eu$  у ґратках  $TlIn_{1-x}Ln_xTe_2$  в температурному інтервалі 300 – 700 К. Виявлено, що за певного температурного інтервалу ці сплави мають високі коефіцієнти термоелектричності й можуть бути використані в термоелектричних перетворювачах.

## Література

1. Годжаев Э.М. Электрофизические свойства твердых растворов системы  $TlInTe_2-TlGaTe_2$  / Э.М. Годжаев, М.М. Зарбалиев, С.А. Алиев // Изв.АН СССР, Неорганические материалы. – 1983. – Т. 19, №1. – С. 159 – 161.
2. F.D. Murnaghan, The Compressibility of Media Under Extreme Pressures, *Proceedings of the National Academy of Sciences* 30, 244-247 (1944).
3. G.B. Vachelet, D.R. Heman, V. Shlüter, Pseudopotentials That Work: From H to Pu, *Physical Review B* 26(8), 4199-4228 (1982).
4. Хейне В. Теория псевдопотенциалов. / В. Хейне, М.Л. Коэн, Д. Уейр – М.: Мир, 1973. – 557 с.
5. Годжаев Э.М. Электрофизические и рентгенографические исследования сплавов систем  $TlInX_2-TlLnX_2$ , где  $X-Se, Te, Ln-Nd, Pr$  / Э.М. Годжаев, К.Д. Оруджев // Изв.АН СССР, Неорганические материалы. – 1980. – Т. 16, №3. – С. 429 – 433.
6. Годжаев Э.М. Исследование электрофизических свойств твердых растворов замещения в системе  $TlInTe_2-TlPrTe_2$  / Э.М. Годжаев, М.М. Зарбалиев // Изв.АН СССР,

- Неорганические материалы. – 1980. – Т. 16, №4. – С. 1296 – 1298.
7. Годжаев Э.М. Электропроводность монокристалла  $TlInTe_2$  в сильных электрофизических полях / Э.М. Годжаев, М.М. Зарбалиев, В.А. Гаджиев // Изв.АН СССР, Неорганические материалы. – 1980. – Т. 16, № 11. – С. 1929 – 1931.
  8. Годжаев Э.М. Теплофизические свойства  $TlInTe_2$  / Э.М. Годжаев, Р.А. Керимова, Г.Г. Биннатли // Инженерно-Физический Журнал. – 2003. – Т. 76, №2. – С. 92 – 97.
  9. Акустофотовольтаический эффект в монокристаллах  $TlInSe_2$ ,  $TlInTe_2$  и  $TlGaTe_2$  / Э.М. Годжаев, А.М. Назаров, Э.А. Аллахьяров [и др.] // Неорганические материалы. – 2007. – Т. 43, № 10. – С. 1184 – 1189.
  10. Годжаев Э.М. Исследование систем  $TlNdSe_2$ - $TlInSe_2$  и  $TlInTe_2$ - $TlNdTe_2$  / Э.М. Годжаев, К.Д. Оруджев, В.А. Мамедов // Изв.АН СССР, Неорганические материалы. – 1981. – Т. 17, № 8, – С. 1388 – 1391.
  11. Годжаев Э.М. Взаимодействие в системе  $TlInTe_2$ - $TlEuTe_2$  / Э.М. Годжаев, М.М. Зарбалиев, В.А. Мамедов // Изв.АН СССР, Неорганические материалы. – 1981. – Т. 17, № 10. – С. 1767 – 1769.
  12. Годжаев Э.М. Диаграмма состояния и исследования электрофизических свойств сплавов системы  $TlInTe_2$ - $TlSmTe_2$  / Э.М. Годжаев, В.А. Мамедов, Ш.М. Гусейнова // Изв. АН СССР, Неорганические материалы. – 1983. – Т. 19, № 11. – С. 1813 – 1815.

Надійшла до редакції 05.04.2012.