

Алієв Ф.Ф.¹, Юзбашов Є.Р.¹, Махаррамов А.Б.¹, Агаєва У.М.²,
Зарбалієв М.М.², Велієва Б.А.²

¹Інститут фізики НАН Азербайджану, Баку, проспект Гусейна Джавіда 131,
AZ1143, Азербайджан;

²Сумгаїтський державний університет, Махалла 43, Сумгаїт, AZ5008, Азербайджан

ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНА ДОБРОТНІСТЬ $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$ ($0 \leq x \leq 0.10$)

Виходячи з температурних залежностей електропровідності σ , коефіцієнта термоЕРС α і загальної теплопровідності $\chi_{\text{заг}}$ у твердих розчинах $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$ ($0 \leq x \leq 0.10$), термоелектрична добротність Z розрахована в температурному діапазоні 80 – 1000 К. Встановлено, що максимальна термоелектрична добротність $Z \approx 3 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ досягається при 800 К для твердого розчину $TlIn_{0,9}Yb_{0,1}Te_2$. Показано, що ріст Z викликаний головним чином збільшенням діркової рухливості й концентрації дефектів у зразках.

Ключові слова: термоелектрична добротність, термоЕРС, твердий розчин, термоелектрична ефективність, теплопровідність.

On the basis of the temperature dependences of the electrical conductivity σ , the Seebeck coefficient α and total thermal conductivity χ_{tot} in the solid solutions $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$ ($0 \leq x \leq 0.10$) thermoelectric figure of merit Z have been calculated in the temperature range of 80 – 1000 K. It was established that the maximum thermoelectric figure of merit $Z \approx 3 \text{ K}^{-1}$ reaches at 800 K for the solid solution of $TlIn_{0,9}Yb_{0,1}Te_2$. It is shown that the growth of Z is mainly due to increasing of the hole mobility and concentration of defects in the samples.

Key words: thermoelectric figure of merit, thermopower, solid solution, thermoelectric efficiency, thermal conductivity.

Вступ

Досить інтенсивні дослідження електричних і термоелектричних властивостей твердих розчинів $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$ [1 – 6] пов'язані, насамперед, із застосуванням цих матеріалів у цілому ряді перетворювачів енергії й, зокрема, при виготовленні термоелектричних перетворювачів, що працюють при високих температурах.

Згідно [1], область розчинності $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$ в $TlInTe_2$ при кімнатній температурі становить до 10 %. Перехід від $TlInTe_2$ до $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$ супроводжується збільшенням концентрації дірок. Збільшення концентрації дірок пов'язане з виникненням різних дефектів структури, вакансій і антиструктурних дефектів у цих сплавах; нові власні дефекти, головним чином, вакансії, є електроактивними.

Синтез зразків

Синтез твердих розчинів $TlInTe_2 - TlYbTe_2$ проводився шляхом плавлення вихідних компонентів, узятих у стехіометричному співвідношенні. Для синтезу були використані

матеріали високої чистоти (99.999 – 99.992 %). Згідно з діаграмою стану [1] незначне відхилення від стехіометрії в будь-якому напрямку може привести до гетерофазних зразків. Тому до партії матеріалу додавали до 0.05 % (по масі) телуру по стехіометричній умові. Синтез проводився в відкачаних до 10^{-2} Па й запаяних ампулах у такий спосіб: температура нагрівача з кварцовими ампулами, що містять речовину, підвищувалася зі швидкістю 20 – 25 К/год до 750 К. Зразки витримувалися протягом 3 – 4 годин при цій температурі, а потім нагрівалися до 1100 К й витримувалися протягом ще 4 годин. Після гомогенізації, що тривала 20 – 25 годин при 1250 К, ампула переміщалася зі швидкістю 2 – 3 мм/год через зону з температурним градієнтом 50 К/см.

Отримані злитки повільно охолоджувалися (2 К/год) до 1000 К, а потім до 500 К зі швидкістю 4 К/год, після чого пічка відключалася. У результаті були отримані монокристали й великоблочні полікристалічні p - $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$. Виміри проводилися на полікристалічних зразках.

Результати й обговорення

Згідно А.Іоффе [7], збільшення значення $\mu / \chi_{фон}$ ($\chi_{фон}$ – фононна частина теплопровідності, μ – рухливість носіїв заряду) приводить до росту Z . Це означає, що кількісне зниження фононного розсіювання повністю компенсується ростом розсіювання на дефектах [8]. Оскільки довжина хвилі електронів більше, ніж фононів, це приводить до загального підвищення $\mu / \chi_{фон}$. Термоелектричні особливості твердих розчинів $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$ показують, що ці матеріали можуть забезпечити досить високу термоелектричну добротність.

Відомо, що ефективність термоелектричного перетворювача визначається за наступною формулою:

$$Z = \alpha^2 \sigma / \chi_{заг}, \quad (1)$$

де $\alpha^2 \sigma$ – фактор потужності, $\chi_{заг}$ – загальна теплопровідність.

Температурні залежності вимірної електропровідності σ і коефіцієнта термоЕРС α для твердих розчинів $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$ ($0 \leq x \leq 0.10$) у діапазоні температур 80 – 1000 К показані на рис. 1 і 2, відповідно.

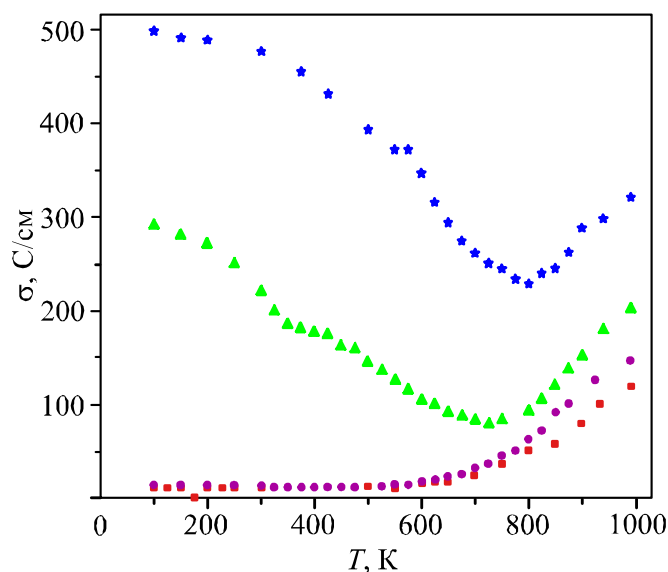


Рис. 1. Температурні залежності електропровідності в $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$
■ – ($x = 0$), ● – ($x = 0.02$), ▲ – ($x = 0.05$), ★ – ($x = 0.10$).

Як видно з рис. 1, залежності $\sigma(T)$ для різних сполук твердих розчинів суттєво відрізняються. Область власної провідності для вихідної сполуки $TlInTe_2$ починається при температурі ~ 700 К, і зміщується до більш високих температур з ростом відносного вмісту ітербія у твердих розчинах $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$

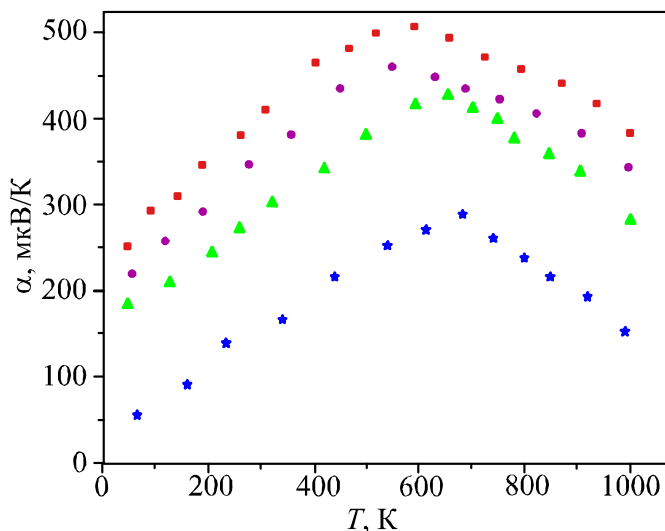


Рис. 2. Температурні залежності коефіцієнта термоЕРС в $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$.
 Маркери, що описують експериментальні точки, відповідають значенням x на рис. 1.

Як видно з рис. 2, залежності $\alpha(T)$ мають аналогічний характер. $\alpha(T)$ лінійно зростає до $T \sim 650$ К, а потім знижується в області власної провідності. Для всіх сполук знак коефіцієнтів термоЕРС у досліджуваному температурному діапазоні є позитивним, що підтверджує діркову провідність у твердих розчинах $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$.

Загальна теплопровідність визначається як сума фоновної $\chi_{фон}$ й діркової $\chi_{дip}$ теплопровідностей. Враховуючи, що $\chi_{дip} = L_0 \cdot \sigma \cdot T$, де $L_0 = (\pi^{2/3}) \cdot (k/e)^2 = 2.44 \cdot 10^{-8}$ Вт·Ом / К (ми припускаємо пружне розсіювання дірок [9]), одержимо

$$\chi_{заг} = \chi_{фон} + L_0 \sigma T. \quad (2)$$

Згідно з теоретичними розрахунками Г.І. Лейбфріда й Е. Шльоманна [10], при температурах $T > \theta$ фоновна провідність визначається як

$$\chi_{фон} = \frac{12}{5} \cdot \left(\frac{k}{h}\right)^3 \cdot \frac{\bar{M} \delta \theta^3}{\gamma_0^2 T} = 5.7 \frac{\bar{M} \delta \theta^3}{\gamma_0^2 T}, \quad (3)$$

де γ_0 – константа Грюнайзена; для більшості напівпровідникових матеріалів вона звичайно становить величину порядку 2; θ – температура Дебая, \bar{M} – середня маса складених атомів, δ – корінь кубічний з об'єму на атом. Для твердих розчинів $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$ \bar{M} можна розрахувати з $\bar{M} = [(1-x)\bar{M}_{TlInTe_2} + x\bar{M}_{TlInTe_2}] / 2$, де $\bar{M}_{TlInTe_2} = 143.60$, $\bar{M}_{TlInTe_2} = 158.15$; $\theta = 200$ К [11]; $\delta = \sqrt[3]{\Omega_0 / N}$, де $\Omega_0 = a^2 c$ – об'єм тетрагональної елементарної комірки, N – число атомів на одиницю об'єму [12]. Підставивши дані в рівняння (3), одержимо значення для $\chi_{фон}$, які представлені в таблиці. Також у таблиці представлені значення $\chi_{заг}$, розраховані на основі

рівняння (2). Маючи значення $\chi_{заг}$, можна розрахувати значення Z згідно з рівнянням (1) (див. таблицю).

Таблиця

Основні параметри, що впливають на добротність твердих розчинів $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$

Зразки	T	m_n^*	m_p^*	$\chi_{фон}$	$\chi_{заг}$	Δw_i	Γ
$x = 0$	100	0.040	0.55	0.98	0.98		
	300	0.040	0.53	0.95	0.95		
	500	0.040	0.53	0.79	0.80		
	600	0.039	0.52	0.73	0.78		
	700	0.038	0.51	0.68	0.75		
	800	0.037	0.51	0.62	0.76		
	900	0.036	0.50	0.60	0.78		
$x = 0.02$	100	0.036	0.52	0.86	0.87	14	2.9
	300	0.036	0.52	0.82	0.83	16	
	500	0.035	0.51	0.64	0.67	29	
	600	0.035	0.51	0.60	0.66	50	
	700	0.034	0.50	0.58	0.68	58	
	800	0.033	0.49	0.54	0.70	69	
	900	0.032	0.48	0.47	0.74	78	
$x = 0.05$	100	0.034	0.48	0.76	0.83	29	7.1
	300	0.034	0.47	0.63	0.78	35	
	500	0.033	0.47	0.58	0.72	49	
	600	0.032	0.46	0.56	0.70	58	
	700	0.031	0.45	0.55	0.72	69	
	800	0.030	0.45	0.51	0.74	76	
	900	0.029	0.44	0.46	0.78	84	
$x = 0.10$	100	0.031	0.47	0.66	0.78	49	12.3
	300	0.031	0.47	0.42	0.75	133	
	500	0.030	0.46	0.37	0.76	143	
	600	0.029	0.46	0.32	0.78	183	
	700	0.028	0.46	0.30	0.85	200	
	800	0.027	0.45	0.29	0.88	237	
	900	0.026	0.45	0.24	0.94	255	

Тут m_n^* і m_p^* – ефективні маси електронів і дірок, відповідно [16]; $\chi_{фон} \cdot 10^{-2}$ (Вт·см⁻¹·К⁻¹) – коефіцієнт фононої теплопровідності; $\chi_{заг} \cdot 10^{-2}$ (Вт·см⁻¹·К⁻¹) – коефіцієнт загальної теплопровідності; Δw_i (см·К·Вт⁻¹) – коефіцієнт теплового опору; $\Gamma \cdot 10^3$ – параметр розупорядкування.

Щоб взяти до уваги вплив розупорядкування в ґратковій теплопровідності, ми використовували теорію Клеменса [13], яка враховує розсіювання фононів на точкових дефектах на додаток до процесів перекидання

$$\chi_{фон} = \chi(\omega_0 / \omega_d) \arctg(\omega_d / \omega_0), \quad (4)$$

де $(\omega_0 / \omega_d) = k / (2\pi^2 \chi_v \omega_d A)$ і $A = (1/4V^2N)\Gamma$. Тут χ_v – теплопровідність стехіометричної сполуки під час відсутності впливу дефектів, $\omega_d = \theta \cdot k / \hbar$ – максимальна частота в моделі Дебая (частота Дебая), ω_0 – частота, при якій значення часів релаксації, викликані процесами перекидання й розсіюванням на дефектах, рівні, v – середня швидкість звуку в кристалі, N – число атомів в одиниці об'єму, Γ – параметр розупорядкування, який рівний

$$\Gamma = x(1-x) \left[(\Delta\bar{M} / \bar{M})^2 + \varepsilon(\Delta\delta/\delta)^2 \right], \quad (5)$$

і враховує одночасний вплив локальної зміни густини й пружних властивостей, ε – характеризує пружні властивості середовища, а $\Delta\bar{M} / \bar{M}$ – відносна зміна маси, коли основні атоми замінюються домішковими атомами, що можна виразити як:

$$\Delta\bar{M} / \bar{M} = \frac{\bar{M}_{TlYbTe_2} - \bar{M}_{TlInTe_2}}{(1-x)\bar{M}_{TlInTe_2} + x\bar{M}_{TlYbTe_2}}.$$

Згідно [14], значення $\Delta\delta/\delta$ можна обчислити з різниці параметрів елементарної комірки матриці a_{mat} і домішки $a_{дом}$ як:

$$\frac{\Delta\delta}{\delta} = \left(\frac{a_{TlInTe_2} - a_{TlYbTe_2}}{a_{TlInTe_2}} \right) \frac{\eta}{1+\eta}, \quad (6)$$

де, $\eta = (1+v) / [2(1-2v)]$, v – коефіцієнт Пуассона. Усі параметри, необхідні для розрахунків (v , ε , ν , θ , N , і т.д.) були взяті з [5, 11 – 12; 15] і лінійно екстрапольовані для твердих розчинів $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$ як $P = (1-x) P_{TlInTe_2} + x P_{TlYbTe_2}$, де P – необхідний параметр для розрахунків теплопровідності твердих розчинів.

Слід зазначити, що значення $\chi_{фон}(T)$, розраховані за допомогою рівнянь (3) і (4), різняться незначно. Значення параметра Γ для різних x в $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$ представлені в таблиці. Порівняння стехіометричної сполуки $TlYbTe_2$ із твердими розчинами $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$ показує, що параметр розупорядкування Γ змінюється майже в 4.3 рази при кімнатній температурі. Тобто, що при інших рівних параметрах тепловий опір, що виникає у твердих розчинах внаслідок розупорядкування, повинен бути набагато вищим, ніж в $TlInTe_2$. Це пояснює, що знайдені значення Γ є дійсним відображенням основних факторів, відповідальних за додаткове розсіювання фононів на точкових дефектах. Це приводить до додаткового теплового опору, як в [14]:

$$\Delta W_i = 1 / \chi_{фон} - 1 / \chi_v.$$

Обчислені дані для Δw_i також представлені в таблиці.

Необхідний набір даних у таблиці дозволяє нам точніше проаналізувати термоелектричні особливості твердих розчинів $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$ для одержання досить високої термоелектричної добротності. Залежність Z від вмісту Yb у твердих розчинах $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$ при фіксованих температурах 300, 500 і 800 К описана на рис. 3. Як видно з рисунка, Z зростає з температурою й вмістом Yb у твердих розчинах; Z має мінімальне значення для $x=0$ при $T=300$ К і максимальне значення для $x=0.1$ при 800 К.

Очевидно, що збільшення α , σ і зниження $\chi_{заг}$ приводить до росту значень термоелектричної потужності ($\alpha^2\sigma$) і термоелектричної добротності (Z). Сильний вплив вмісту атомів Yb на Z у досліджуваних твердих розчинах пов'язаний з високим вмістом власних дефектів у матеріалах [8].

Особливості температурної залежності $\chi_{фон}$, також можна пояснити високою концентрацією дефектів у матеріалах [8]. Слід зазначити, що для твердих розчинів $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$ завжди $\chi_{фон} > \chi_{дир}$, незважаючи на те, що $\chi_{дир}$ зростає, а $\chi_{фон}$ знижується з температурою в діапазоні температур, де матеріал зберігає свій твердий стан.

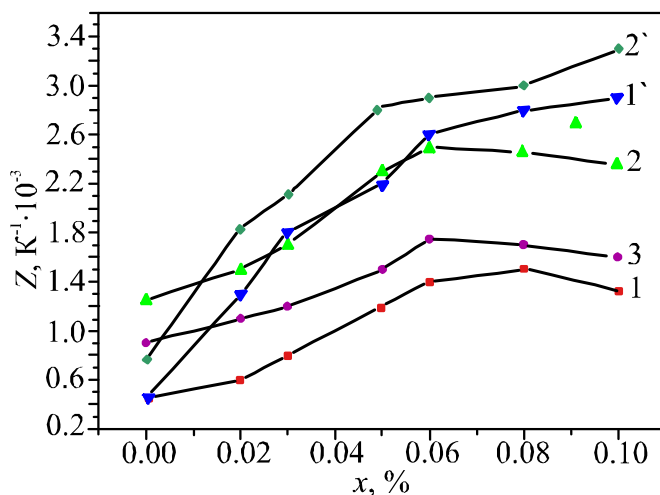


Рис. 3. Залежність термоелектричної добротності від вмісту Yb у твердих розчинах $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$ при температурі ■ – 300 К, ● – 500 К і ▲ – 800 К.

Як видно з рис. 1 і 2, σ зменшується, а α зростає в температурному діапазоні 300 – 700 К. Отже, зниження σ з температурою у вищезгаданому температурному діапазоні зв'язане зі зниженням рухливості дірок. Зниження рухливості дірок з температурою відбувається головним чином через розсіювання дірок на теплових коливаннях ґратки й на дефектах згідно $\mu_{дир} \sim T^{-0.7}$ [1, 4]. Дефекти виникають у твердих розчинах $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$ головним чином через вакансії In і Yb , і вакансії атомів Yb виявляють більш сильний ефект, ніж вакансії атомів In . Останнє зв'язане зі значним розсіюванням атомів Yb («кристалічні» іонні радіуси $R(Yb^{3+}) = 100.8$ пм, $R(In^{3+}) = 94$ пм [16]) в $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$. У той же час, ефекти фонон-фононного розсіювання й розсіювання дефектів на фонах приводять до зниження $\chi_{фон}$ з температурою у вигляді $\chi_{фон} \sim T^{-1.2}$. З ростом вмісту атомів Yb у твердих розчинах, значення $\chi_{фон}$ і індексу n у виразі для $\chi_{фон} \sim T^{-n}$ також знижуються. У результаті, для $x \geq 0.05$ ми маємо відношення $\mu_{дир}/\chi_{фон} \sim T^{0.5}$. Таким чином, збільшення Z до ~ 700 К викликане лінійним збільшенням $\alpha(T)$ (рис. 2).

Як видно з таблиці, для температур $T > 700$ К ріст x приводить до збільшення $\chi_{заг}(T)$. Це пов'язане з більшим внеском біполярної теплопровідності (χ') у загальну теплопровідність. Так, для температур $T > 700$ К її внесок у загальну теплопровідність становить більше 40 %. Таким чином, у цьому випадку вираз (2) можна переписати як $\chi_{заг} = \chi_{фон} + \chi'$, де $\chi' = (\sigma_n + \sigma_h) L_0 T$.

Висновки

Показано, що тверді розчини $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$ при $x \geq 0.05$ є перспективними матеріалами для практичного застосування в термоелектричних перетворювачах, що працюють при висо-

ких температурах. Встановлені наступні особливості цих матеріалів:

- довжина хвилі дірок більша, ніж довжина хвилі фононів, і це приводить до більш високих значень Z ;
- у зв'язку з особливою структурою дефектів твердих розчинів $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$ виконується умова $\mu_{дир}/\chi_{фон} \gg 1$ для носіїв заряду і фононів, що приводить до більш високих значень Z ;
- підвищення рівня заміщення атомів In атомами Yb приводить до підвищення значень фактора
- потужності ($\alpha^2\sigma$) і термоелектричної добротності (Z);
- максимальна термоелектрична добротність $Z \approx 3 \cdot 10^{-3} K^{-1}$ досягається при 800 К для твердого розчину $TlIn_{0,9}Yb_{0,1}Te_2$.

Література

1. Зарбалиєв М.М. Твердые растворы замещения в системе $TlInTe_2 - TlYbTe_2$. *Неорганические материалы*. 1999. №35. С. 560 – 564.
2. Оруджев Г.С., Годжаев Е.М., Керимова Р.А., Аллахиєров Р.А. Зонная структура и оптические свойства цепочечного соединения $TlInTe_2$. *ФТТ*. 2006. 48, №1. С. 40 – 43.
3. Л.Д. Иванова, Л.И. Петрова, Ю.В. Гранаткина [и др]. Материалы с градиентом концентрации носителей для термоэлектрических охладителей. *Неорганические материалы*. 2007. 43, №12. С. 1291 – 1296.
4. Зарбалиєв М.М., Теплопроводность твердых растворов системы $TlInTe_2 - TlNdTe_2$. *Физика. Известия НАН Республики Азербайджан*. 1997. 3, №3. С. 35 – 38.
5. Годжаев Е.М., Керимова Р.А. Термоэлектрические свойства кристаллов $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$ ($0.01 \leq x \leq 0.09$). *Неорганические материалы*. 2004. 40, №11. С. 1153 – 1155.
6. Зарбалиєв М.М., Ахмедова А.М., Зарбалиєва У.М. Термоэлементы на основе твердых растворов $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$. *Вестник Бакинского госуниверситета*. 2011. №1. С. 176 – 181.
7. Иоффе А.Ф. Полупроводниковые термоэлементы. Москва, 1960. 188 с.
8. Оскотский В.С., Смирнов И.И. Дефекты кристаллов и теплопроводность. *Наука*. Ленинград, 1972. 160 с.
9. Алієв Ф.Ф., Джафаров М. Б., Садінова А.А., Годжаєв Е.М. Підвищення термоелектричної ефективності за допомогою добавки Ag і Se в Ag_2Se . *Термоелектрика*. 2010. №2. С. 41 – 47.
10. Leibfried. G.I. and Schlömann, E., Wärmeleitung in elektrisch isolierenden Kristallen. *Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, Math. Physik. Klasse* 1954. II a(4). P. 71 – 74.
11. Годжаев Е.М., Зарбалиєв М.М., Курбанов М.М. [и др.]. *Сер. Неорганические материалы. Известия АН СССР*. 1987. №23. С. 163 – 166.
12. Хаджиев В.А., Курбанов М.М. [и др.]. *Неорганические материалы*. 1990. 26, №6. С. 1325 – 1328.
13. Klemens P.G. Thermal Resistance due to Point Defects at High Temperatures. *Phys. Rev.* 1960. 119 (2). P. 507 – 509.
14. Abeles B. Lattice Thermal Conductivity of Disordered Semiconductor Alloys at High Temperatures, *Phys. Rev.* 1963. 131 (5), P. 1906 – 1911.
15. Керимова Е.М. Кристаллофизика низкоразмерных халькогенидов. Баку, 2012. 708 с.
16. Shannon R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Halcogenides. *Acta Cryst.* 1979. A32. P. 751 – 767.

Надійшла до редакції 22.08.2016