

УДК 537.323

Годжаев Э.М., Джафарова Г.С., Сафарова С.И.

Азербайджанский технический университет, пр. Г. Джавида, 25,
Баку, АЗ 1000, Республика Азербайджан

ЗОННАЯ СТРУКТУРА $TlInTe_2$ И ТЕРМОЭФФЕКТИВНОСТЬ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

В работе методами псевдопотенциала рассчитана зонная структура тройного соединения $TlInTe_2$, определены происхождения валентной зоны и зоны проводимости и на основании температурных зависимостей электропроводности, коэффициентов термоЭДС и теплопроводности рассчитаны термоэлектрическая эффективность твердых растворов типа $TlIn_{1-x}Ln_xTe_2$, где Ln -Ce, Nd, Pr, Sm, Eu в интервале температур 300 – 700 К.

Ключевые слова: твердые растворы $TlIn_{1-x}A_x^{III}Te_2$, зонная структура, термоэффективность, теоретико-групповой анализ.

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.

Введение

В современной технике широко применяются термоэлектрические материалы, имеющие высокие коэффициенты термоэффективности. Известно, что термоэффективность полупроводниковых материалов пропорциональна отношению подвижности носителей электричества к теплопроводности кристаллической решетки.

Эффективность достигает максимального значения при определенной концентрации носителей. Для повышения термоэффективности необходимо отыскание материалов с максимальным отношением подвижности носителей к теплопроводности, создания в этих материалах концентрации носителей обеспечивающей оптимальную термоэлектродвижущую силу, разработка методов дальнейшего увеличения отношения подвижности носителей к теплопроводности решетки.

Эти задачи решаются следующим путем. В кристаллическую решетку материала вводится другое вещество, кристаллизующееся в той же сингонии. В таких системах образуются твердые растворы замещения. В этом случае искажения оказываются достаточно эффективными для рассеяния тепловых колебаний, длина волны которых при обычных температурах не намного превышают постоянную решетки и в результате теплопроводность решетки значительно уменьшается, а подвижность снижается незначительно. С другой стороны, наиболее эффективные термоэлектрические материалы получаются на основе многокомпонентных

полупроводниковых соединений или твердых растворов, содержащих тяжелые элементы, обладающие сложной или дефектной кристаллической и сложной электронной структурой. Этим требованиям удовлетворяют твердые растворы типа $TlIn_{1-x}A_x^{III}Te_2$, полученные при частичном замещении атомов индия атомами третьей группы, в том числе лантаноидов в решетке $TlInTe_2$. В литературе имеются сведения о том, что твердые растворы $TlIn_{1-x}Ga_xTe_2$ обладают высокими коэффициентами термоэффективности [1]. Однако, сведения по исследованию термоэффективности твердых растворов типа $TlIn_{1-x}Ln_xTe_2$ отсутствуют. В этой связи целью настоящей работы является исследование термоэлектрических свойств твердых растворов типа $TlIn_{1-x}Ln_xTe_2$, где – $Ln-Ce, Pr, Nd, Sm, Eu$.

Электропроводность (σ), коэффициенты термоЭДС (α) и тепло-проводности (χ) измеряли компенсационным методом, погрешности измерения σ, α, χ составляли 5, 7, и 4 % соответственно.

Сплавы синтезировали сплавлением исходных компонентов, взятых в стехиометрическом соотношении, в откачанных до 0.0133 Па и запаянных кварцевых ампулах. Для синтеза сплавов $TlIn_{1-x}Ln_xTe_2$ в качестве исходных веществ использовали $Tl - 99.99$ мас.%, $In - 99.99$ мас.%, Pr , содержащей РЗЭ-0.5, $Ca-0.01, Cu-0.04, Fe-0.03, Ce$, содержащей РЗЭ – 0.6, $Ca - 0.01, Cu-0.02, Fe-0.01, Nd$ -содержащей РЗЭ-0.31, $Ca-0.01, Cu-0.01, Tl-0.017, Sm$ -содержащей РЗЭ 0.05, $Fe-0.01, Cu-0.01, Eu$ -содержащей РЗЭ-0.03, $Cu-0.016$ и теллур $A-1$. Температуру нагревателя, содержащего кварцевые ампулы с веществом, повышали до 750 – 900 К со скоростью 20 – 30 К/ч в зависимости от состава. При этой температуре образцы выдерживали в течение 2 – 3 ч, а затем нагревали до 1150 – 1250 К и выдерживали еще 4 – 5 ч. Затем образцы охлаждались до комнатной температуры со скоростью 10 К/ч.

Тройное соединение $TlInTe_2$ принадлежит к цепочечным полупроводникам типа $TlSe$, кристаллизуется в структуре с объемно-центрированной тетрагональной решеткой с группой симметрии $D_{4h}^{18} (I4/mcm)$.

Исходя из соображений химической связи формулу соединения $TlInTe_2$ записывают как $Tl^+(In^+Te_2)^-$. В этом соединении ионы In^{3+} и их ближайшее тетраэдрическое окружение из четырех ионов Tl_2^+ образуют отрицательно заряженные цепи $-Tl_2^{2-} - In^{3+} - Te_2^{2-}$ – вдоль тетрагональной оси \bar{c} . Одновалентные ионы Tl^+ локализуются между четырьмя цепочками и при этом имеют октаэдрическое окружение из восьми ионов Te^{2-} . $TlInTe_2$ кристаллизуется в тетрагональной сингонии с параметрами решетки $a = 8.482 \text{ \AA}, c = 7.792 \text{ \AA}$. Зонная структура $TlInTe_2$ вычислена методами псевдопотенциала [2-4]. Максимальная кинетическая энергия плоских волн была 20 ридберг. Параметры решетки были $a = 8.494 \text{ \AA}, c = 7.181 \text{ \AA}$, параметр халькогена $x = 0.181$.

Использовано около 2700 плоских волн в разложении волновой функции. Результаты расчета зонной структуры $TlInTe_2$ приводятся на рисунке 1. По полученным данным можно сделать следующие выводы.

1. Потолок валентной зоны находится в высокосимметричной точке $T(0, 2\pi/a, 0)$ на поверхности зоны Бриллюэна и соответствует неприводимому представлению T_3 , а дно зоны проводимости на линии $D(\pi/a, \pi/a, k)$, также расположенной на поверхности зоны Бриллюэна посередине между точками $P(\pi/a, \pi/a, \pi/c)$ и $N(\pi/a, \pi/a, 0)$, отвечает неприводимому представлению D . Ширина запрещенной зоны 0.66 эВ, полученная из расчетов, хорошо согласуется с экспериментальными данными [5-9].

2. Наименьший по энергии прямой переход осуществляется приблизительно в точке T между состояниями T_3 и T_4 . Согласно правилам отбора, переход $T_3 - T_4$ запрещен в дипольном приближении. Дно зоны проводимости в точке T является седловой точкой. Минимум

расположен недалеко от точки $\Gamma'(0, 0, 2\pi/c)$, являющейся эквивалентном Γ вне зоны Бриллюэна, а именно в точке $A(0, 0, \pi/c) [1+(c/a)]^2$ на границе зона Бриллюэна по линии A_1 и соответствует неприводимому представлению A_2 .

3. Третий по величине минимум зоны проводимости также расположен на линии A в точке $A(0, 0, \pi/c)$ и отвечает неприводимому представлению A_4 .

4. Валентные зоны по составу и природе можно разделить на три группы. Согласно теоретико-групповому анализу, самая нижняя, состоящая из четырех зон группа около -11 эВ своим происхождением обязана $5s$ состояниям Te . Средняя группа из четырех зон в области -3.5 до -6 эВ в основном происходит из $6s$ состояний атомов Tl и $5s$ состояний атомов In . Верхняя группа, наиболее сложная по структуре, состоящая из 10-и перекрывающихся зон в области от 0 до -3.5 эВ, в основном, образована из $5p$ состояний атомов Te , $5p$ состояний атомов In . Следует отметить, что в окрестности вершины валентной зоны начинает проявляться также и состояния одновалентного иона Tl^+ , основной вклад которых наблюдается в точке Γ . В формировании двух нижних зон проводимости основной вклад вносит трехвалентный ион In^{3+} , участвующий в образовании ионно-ковалентной связи с ионами Te^{2-} .

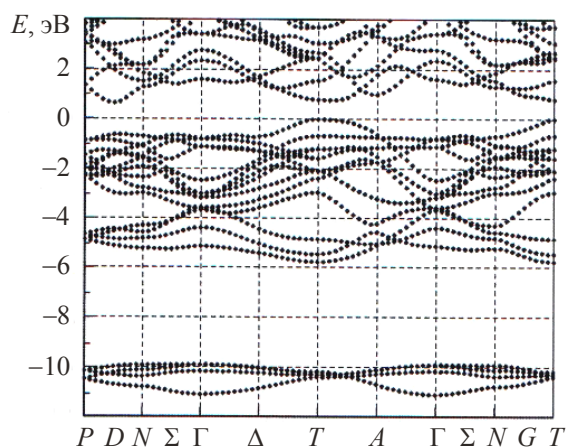


Рис. 1. Зонная структура соединения $TlInTe_2$.

Эти результаты показывают, что зонная структура $TlInTe_2$ является сложной. В работах [10-12] на основе дифференциально-термического, микроструктурного, рентгенофазового анализов выявлено, что в системах $TlInTe_2-TlLnTe_2$ наблюдается область растворимости на основе $TlInTe_2$. В работах [5-7] исследовались электрофизические и тепловые свойства твердых растворов типа $TlIn_{1-x}Ln_xTe_2$. Эти кристаллы удовлетворяют требованиям эффективных термоэлектрических материалов, т.е. они являются много-компонентными, содержат тяжелые элементы и обладают сложной кристаллической и зонной структурами.

Исследования температурных зависимостей электропроводности, коэффициентов термоЭДС и теплопроводности сплавов $TlIn_{1-x}Ln_xTe_2$ проводились в температурном интервале $300 - 700$ К.

Экспериментальные данные показывают, что в твердых растворах на основе $TlInTe_2$ с ростом содержания лантаноидов в сплавах электропроводность возрастает на 2 порядка, теплопроводность убывает. Поэтому можно было ожидать, что в системах $TlInTe_2-TlLnTe_2$ в определенных составах и в определенном температурном интервале термоэлектрическая добротность достигает величины, представляющей практическое значения.

Нами были анализированы термоэлектрические особенности твердых растворов $TlInTe_2-TlLnTe_2$ в температурном интервале $300 - 700$ К. Результаты расчета коэффициента термоэффективности сплавов $TlInTe_2-TlLnTe_2, Ln-Ce, Pr, Nd, Sm, Eu$ приводятся в таблице.

Таблица

Термоэлектрические параметры сплавов систем $TlIn_{1-x}Ln_xTe_2$

Составы	300 К				500 К				700 К			
	$\alpha \cdot 10^6$, В/К	σ , См/м	χ , Вт/м·К	$Z \cdot 10^{-3}$, К ⁻¹	$\alpha \cdot 10^6$, В/К	σ , См/м	χ , Вт/м·К	$Z \cdot 10^{-3}$, К ⁻¹	$\alpha \cdot 10^6$, В/К	σ , См/м	χ , Вт/м·К	$Z \cdot 10^{-3}$, К ⁻¹
$TlIn_{0.97}Ce_{0.03}Te_2$	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

Как следует из таблицы, для всех исследованных сплавов характерно то, что с увеличением содержания лантаноидов коэффициент термоэффективности увеличивается. Увеличение Z наблюдается и с ростом температуры, особенно при температуре 700 К Z оказывается высокой. Для твердых растворов $TlIn_{1-x}Eu_xTe_2$ при 700 К Z достигает значений $2 - 2.5 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. Вероятно, увеличение Z связано с тем, что при постоянном отношении подвижности к теплопроводности кристаллической решетки в соединениях со сложной структурой происходит увеличение эффективной массы носителей заряда и с ростом концентрации носителей или температуры уровень Ферми попадает в подзону тяжелых носителей. Тогда важную роль играет не только ширина запрещенной зоны, а также энергетический зазор между подзонами. Данный факт может удовлетворяться в кристаллах $TlIn_{1-x}Ln_xTe_2$, так как в $TlInTe_2$ верхняя часть валентной зоны в основном образуется из $5p$ состояний атомов теллура и индия. При частичном замещении атомов индия атомами лантаноидов в формировании верхней части валентной зоны участвуют и $6s^2$ и $5d^1$ электроны лантаноидов, соответственно происходит уменьшение ширины запрещенной зоны, увеличивается концентрация свободных носителей и коэффициент термоэффективности кристаллов $TlIn_{1-x}Ln_xTe_2$.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что термоэффективность твердых растворов $TlIn_{1-x}Ln_xTe_2$ можно увеличить и управлять с вариацией их состава. В этом направлении следует продолжить исследовательские работы.

Заключение

В работе методами псевдопотенциала рассчитана зонная структура тройного соединения $TlInTe_2$, определены происхождения валентной зоны и зоны проводимости данной фазы и изложены результаты исследования термоэлектрических свойств сплавов $TlIn_{1-x}Ln_xTe_2$, полученные замещением трехвалентных атомов индия атомами Pr , Nd , Ce , Sm и Eu в решетке $TlInTe_2$ в температурном интервале 300 – 700 К. Выявлено, что при определенном температурном интервале эти сплавы обладают высокими коэффициентами термоэффективности и могут быть использованы в термоэлектрических преобразователях.

Литература

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. Bachelet, 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. Аллахъяров [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 ситеме $TlInTe_2$ - $TlEuTe_2$ / 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.

Поступила в редакцию 05.04.2012.