

Алиев Ф.Ф.¹, Юзбашов Е.Р.¹, Махаррамов А.Б.¹, Агаева У.М.²,
Зарбалиев М.М.², Велиева Б.А.²

¹Институт физики НАН Азербайджана, Баку, проспект Гусейна
Джавида, 131, AZ1143, Азербайджан

²Сумгаитский государственный университет, Махала, 43,
Сумгаит, AZ5008, Азербайджан

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ДОБРОТНОСТЬ $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$ ($0 \leq x \leq 0.10$)

Исходя из температурных зависимостей электропроводности σ , коэффициента термоЭДС α и общей теплопроводности $\chi_{\text{общ}}$ в твердых растворах $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$ ($0 \leq x \leq 0.10$), термоэлектрическая добротность Z рассчитана в температурном диапазоне 80 – 1000 К. Установлено, что максимальная термоэлектрическая добротность $Z \approx 3 \text{ K}^{-1}$ достигается при 800 К для твердого раствора $TlIn_{0.9}Yb_{0.1}Te_2$. Показано, что рост Z вызван главным образом увеличением дырочной подвижности и концентрации дефектов в образцах.

Ключевые слова: термоэлектрическая добротность, термоЭДС, твердый раствор, термоэлектрическая эффективность, теплопроводность.

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.

Введение

Достаточно интенсивные исследования электрических и термоэлектрических свойств твердых растворов $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$ [1 – 6] связаны, прежде всего, с применением этих материалов в целом ряде преобразователей энергии и, в частности, при изготовлении термоэлектрических преобразователей, работающих при высоких температурах.

Согласно [1], область растворимости $TlYbTe_2$ в $TlInTe_2$ при комнатной температуре составляет до 10%. Переход от $TlInTe_2$ к $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$ сопровождается увеличением концентрации дырок. Увеличение концентрации дырок связано с возникновением различных дефектов структуры, вакансий и антиструктурных дефектов в этих сплавах; новые собственные дефекты, главным образом, вакансии, являются электроактивными.

Синтез образцов

Синтез твердых растворов $TlInTe_2$ - $TlYbTe_2$ проводился путем плавления исходных компонентов, взятых в стехиометрическом соотношении. Для синтеза были использованы

материалы высокой чистоты (99.999 – 99.992%). Согласно диаграмме состояния [1] незначительное отклонение от стехиометрии в любом направлении может привести к гетерофазным образцам. Поэтому к партии материала добавляли до 0.05% (по массе) теллура для соблюдения стехиометрии состава. Синтез проводился в откачанных до 10^{-2} Па и запаянных ампулах следующим образом: температура нагревателя с кварцевыми ампулами, содержащими вещество, повышалась со скоростью 20 – 25 К/ч до 750 К. Образцы выдерживались в течение 3 – 4 часов при этой температуре, а затем нагревались до 1100 К и выдерживались в течение еще 4 часов. После гомогенизации, продолжавшейся 20 – 25 часов при 1250 К, ампула перемещалась со скоростью 2 – 3 мм/ч через зону с температурным градиентом 50 К/см.

Полученные слитки медленно охлаждались (2 К/ч) до 1000 К, а затем до 500 К со скоростью 4 К/ч, после чего печь отключалась. В результате были получены монокристаллы и крупноблочные поликристаллические $p-TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$. Измерения проводились на поликристаллических образцах.

Результаты и обсуждение

Согласно А. Иоффе [7], увеличение значения $\mu / \chi_{фон}$ ($\chi_{фон}$ – фонная часть теплопроводности, подвижность зарядовых носителей) приводит к росту Z . Это означает, что количественное снижение фонного рассеяния полностью компенсируется ростом рассеяния на дефектах [8]. Поскольку длина волны электронов больше, чем фононов, это приводит к общему повышению $\mu / \chi_{фон}$. Термоэлектрические особенности твердых растворов $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$ показывают, что эти материалы могут обеспечить довольно высокую термоэлектрическую добротность.

Известно, что эффективность термоэлектрического преобразователя определяется по следующей формуле:

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

где $\alpha^2 \sigma$ – фактор мощности, $\chi_{общ}$ – общая теплопроводность.

Температурные зависимости измеренной электропроводности σ и коэффициента термоЭДС α для твердых растворов $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$ ($0 \leq x \leq 0.10$) в диапазоне температур 80 – 1000 К показаны на рис. 1 и рис. 2, соответственно.

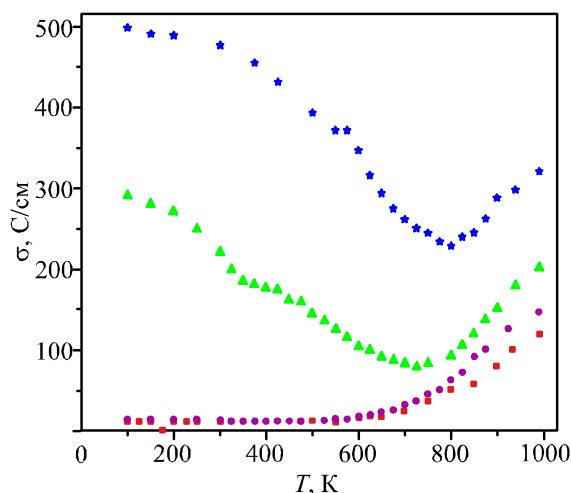


Рис. 1. Температурные зависимости электропроводности в $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$:
■ – ($x=0$), ● – ($x=0.02$), ▲ – ($x=0.05$), ★ – ($x=0.10$).

Как видно из рис. 1, зависимости $\sigma(T)$ для различных составов твердых растворов существенно отличаются. Область собственной проводимости для исходного соединения $TlInTe_2$ начинается примерно при ~ 700 К и смещается к более высоким температурам с ростом относительного содержания иттербия в твердых растворах $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$.

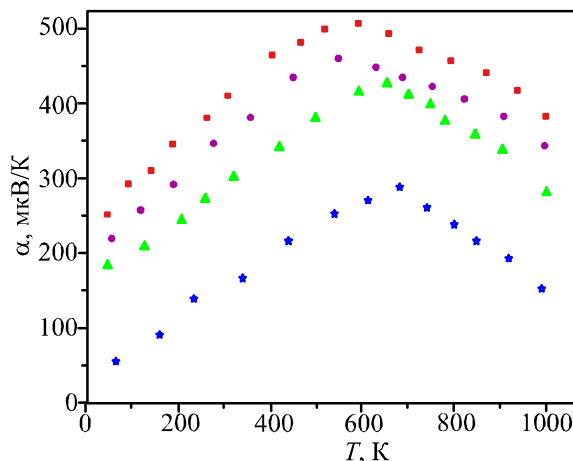


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента термоЭДС в $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$. Маркеры, описывающие экспериментальные точки, соответствуют значениям x на рис. 1.

Как видно из рис. 2, зависимости $\alpha(T)$ имеют аналогичный характер — $\alpha(T)$ линейно возрастает до $T \sim 650$ К, а затем снижается в области собственной проводимости — для всех составов знак коэффициентов термоЭДС в исследуемом температурном диапазоне является положительным, что подтверждает дырочную проводимость в твердых растворах $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$.

Общая теплопроводность определяется как сумма фоновой $\chi_{фон}$ и дырочной $\chi_{дыр}$ теплопроводностей. Учитывая, что $\chi_{дыр} = L_0 \cdot \sigma \cdot T$, где $L_0 = (\pi^2/3) \cdot (k/e)^2 = 2.44 \cdot 10^{-8}$ Вт·Ом/К (мы предполагаем упругое рассеяние дырок [9]), получим

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

Согласно теоретическим расчетам Г.И. Лейбфрида и Э. Шлёманна [10], при $T > \theta$ фоновая проводимость определяется как

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

где γ_0 — константа Грюнайзена (для большинства полупроводниковых материалов она обычно составляет величину порядка 2); θ — температура Дебая; \bar{M} — средняя масса составных атомов; δ — корень кубический из атомного объема. Для твердых растворов $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$ \bar{M} можно рассчитать из соотношения $\bar{M} = [(1-x)\bar{M}_{TlInTe_2} + x\bar{M}_{TlInYbTe_2}] / 2$, где $\bar{M}_{TlInTe_2} = 143.60$; $\bar{M}_{TlInYbTe_2} = 158.15$; $\theta = 200$ К [11]; $\delta = \sqrt[3]{\Omega_0 / N}$, здесь $\Omega_0 = a^2 c$ — объем тетрагональной элементарной ячейки; N — число атомов на единицу объема [12]. Подставив данные в уравнение (3), получим значения для $\chi_{фон}$, которые представлены в таблице. Также в таблице представлены значения $\chi_{общ}$, рассчитанные на основе уравнения (2). Имея значения $\chi_{общ}$, можно рассчитать значения Z согласно уравнению (1) (см. таблицу).

Таблица

Основные параметры, влияющие на добротность твердых растворов $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$

Образцы	T	m_n^*	m_p^*	$\chi_{фон}$	$\chi_{общ}$	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	

Здесь m_n^* и m_p^* – эффективные массы электронов и дырок, соответственно [16]; $\chi_{фон} \cdot 10^{-2}$ ($Вт \cdot см^{-1} \cdot К^{-1}$) – коэффициент фоновой теплопроводности; $\chi_{общ} \cdot 10^{-2}$ ($Вт \cdot см^{-1} \cdot К^{-1}$) – коэффициент общей теплопроводности; ΔW_i ($см \cdot К \cdot Вт^{-1}$) – коэффициент теплового сопротивления; $\Gamma \cdot 10^3$ – параметр разупорядочения.

Для учета влияния разупорядочения на решеточную теплопроводность, мы использовали теорию Клеменса [13], описывающую рассеяние фононов на точечных дефектах в процессах переброса

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

где $(\omega_0 / \omega_d) = k / (2\pi^2 \chi_\nu \omega_d A)$ и $A = (1/4V^2N)G$. Здесь χ_ν – теплопроводность стехиометрического соединения в отсутствие влияния дефектов, $\omega_d = \theta k/\hbar$ – частота Дебая; ω_0 – частота, при которой значения времен релаксации, вызванные процессами переброса и рассеянием на дефектах равны; ν – средняя скорость звука в кристалле; N – число атомов в единице объема;

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

параметр разупорядочения учитывающий одновременное влияние локального изменения плотности и упругих свойств, ε – характеризует упругие свойства среды,

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

относительное изменение массы, при замещении основных атомов примесными.

Согласно [14], величину $\Delta\delta/\delta$ можно оценить по разности параметров элементарной ячейки матрицы a_{mat} и примеси $a_{прим}$ как

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

где, $\eta = (1+\nu) / [2(1-2\nu)]$, ν – коэффициент Пуассона. Все параметры (P), необходимые для расчетов (ν , ε , ν , θ , N , и т.д.) были взяты из [5, 11–12; 15] и линейно экстраполированы для твердых растворов $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$ как $P = (1-x)P_{TlInTe_2} + xP_{TlYbTe_2}$.

Следует отметить, что значения $\chi_{ph}(T)$, рассчитанные с помощью уравнений (3) и (4), различаются незначительно. Значения параметра G для различных x в $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$ представлены в таблице. Сравнение стехиометрического соединения $TlInTe_2$ с твердыми растворами $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$ показывает, что параметр разупорядочения G изменяется почти в 4.3 раза при комнатной температуре. То есть, что при прочих равных параметрах тепловое сопротивление, возникающее в твердых растворах вследствие разупорядочения, должно быть намного выше, чем в $TlInTe_2$. Этим объясняется, то что найденные значения G являются истинным отражением основных факторов, ответственных за дополнительное рассеяние фононов на точечных дефектах. Это приводит к дополнительному тепловому сопротивлению [14]:

$$\Delta W_i = 1/\chi_{фон} - 1/\chi_\nu,$$

вычисленные значения которого также представлены в таблице.

Набор приведенных в таблице данных позволяет нам точнее проанализировать термоэлектрические особенности твердых растворов $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$ для получения довольно высокой термоэлектрической добротности. Зависимость Z от содержания Yb в твердых растворах $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$ при фиксированных температурах 300, 500 и 800 К показана на рис. 3. Как видно из рисунка, Z возрастает с температурой и содержанием Yb в твердых растворах; Z имеет минимальное значение для $x = 0$ при $T = 300$ К и максимальное значение для $x = 0.1$ при 800 К.

Очевидно, что увеличение α , σ и снижение $\chi_{общ}$ приводит к росту значений термоэлектрической мощности ($\alpha^2\sigma$) и термоэлектрической добротности (Z). Сильное влияние содержания атомов Yb на Z в исследуемых твердых растворах связано с высоким содержанием собственных дефектов в материалах [8].

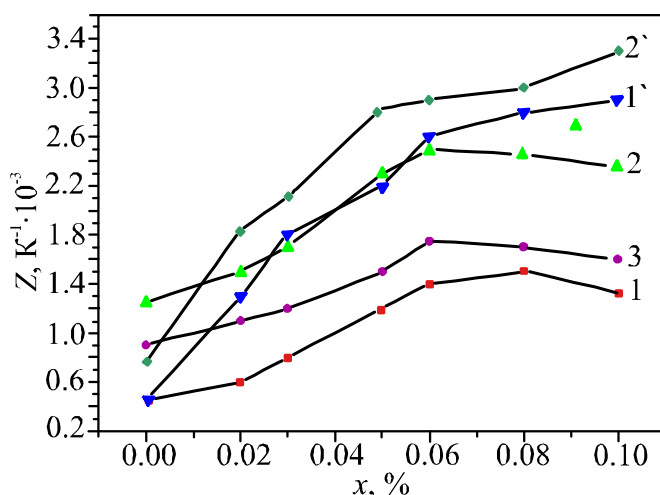


Рис. 3. Зависимость термоэлектрической добротности от содержания Yb в твердых растворах $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$ при температуре 300K (■), 500K (●) и 800K (▲).

Особенности температурной зависимости $\chi_{фон}$ также можно объяснить высокой концентрацией дефектов в материалах [8]. Следует отметить, что для твердых растворов $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$ всегда $\chi_{фон} > \chi_{дыр}$, несмотря на то, что $\chi_{дыр}$ возрастает, а $\chi_{фон}$ снижается с температурой в диапазоне температур, где материал сохраняет свое твердое состояние.

Как видно из рисунков 1 и 2, σ уменьшается, а α возрастает в температурном диапазоне 300 – 700 К. Следовательно, снижение σ с температурой в вышеупомянутом температурном диапазоне связано со снижением подвижности дырок. Снижение подвижности дырок с температурой происходит главным образом из-за рассеяния дырок на тепловых колебаниях решетки и на дефектах согласно $\mu_{дыр} \sim T^{-0.7}$ [1, 4]. Дефекты возникают в твердых растворах $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$ главным образом из-за вакансий In и Yb, и вакансии атомов Yb оказывают более сильный эффект, чем вакансии атомов In. Последнее связано со значительным рассеянием атомов Yb («кристаллические» ионные радиусы $R(Yb^{3+}) = 100.8$ пм, $R(In^{3+}) = 94$ пм [16]) в $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$. В то же время, эффекты фонон-фононного рассеяния и рассеяния дефектов на фононах приводят к снижению $\chi_{фон}$ с температурой в виде $\chi_{фон} \sim T^{-1.2}$. С ростом содержания атомов Yb в твердых растворах, значения $\chi_{фон}$ и индекса n в выражении для $\chi_{фон} \sim T^{-n}$ также снижаются. В результате, для $x \geq 0.05$ мы имеем отношение $\mu_{дыр} / \chi_{фон} \sim T^{0.5}$. Таким образом, увеличение Z до ~ 700 К вызвано линейным увеличением $\alpha(T)$ (рис. 2).

Как видно из таблицы, для температур $T > 700$ К рост x приводит к увеличению $\chi_{общ}(T)$. Это связано с большим вкладом биполярной теплопроводности (χ') в общую теплопроводность. Так, для температур $T > 700$ К ее вклад в общую теплопроводность составляет более 40%. Таким образом, в этом случае выражение (2) можно представить как $\chi_{общ} = \chi_{фон} + \chi'$, где $\chi' = (\sigma_n + \sigma_h) L_0 T$.

Выводы

Показано, что твердые растворы $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$ при $x \geq 0.05$ являются перспективным материалом для практического применения в термоэлектрических преобразователях, работающих при высоких температурах. Установлены следующие особенности этих растворов:

- длина волны дырок больше, чем длина волны фононов, и это приводит к более высоким значениям Z ;
- в связи с особой структурой дефектов твердых растворов $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$ выполняется условие

- $\mu_{дыр}/\chi_{фон} \gg 1$ для зарядовых носителей и фононов, что приводит к более высоким значениям Z ;
- повышение уровня замещения атомов In атомами Yb приводит к повышению значений термоЭДС ($\alpha^2\sigma$) и термоэлектрической добротности (Z);
 - максимальная термоэлектрическая добротность $Z \approx 3 \cdot 10^{-3} K^{-1}$ достигается при 800 К для твердого раствора $TIn_{0.9}Yb_{0.1}Te_2$.

Литература

1. Зарбалиев М.М. Твердые растворы замещения в системе $TInTe_2 - TlYbTe_2$. *Неорганические материалы*. 1999. №35. С. 560 – 564.
2. Оруджев Г.С., Годжаев Е.М., Керимова Р.А., Аллахираев Р.А. Зонная структура и оптические свойства цепочечного соединения $TInTe_2$. *ФТТ*. 2006. 48, №1. С. 40 – 43.
3. Иванова Л.Д., Петрова Л.И., Гранаткина Ю.В., Свечникова Т.Е., Коржуев М.А., Земсков В.С. Материалы с градиентом концентрации носителей для термоэлектрических охладителей. *Неорганические материалы*. 2007. 43, №12. С. 1291 – 1296.
4. Зарбалиев М.М., Теплопроводность твердых растворов системы $TInTe_2 - TlNdTe_2$. *Физика. Известия НАН Республики Азербайджан*. 1997. 3, №3. С. 35 – 38.
5. Годжаев Е.М., Керимова Р.А. Термоэлектрические свойства кристаллов $TIn_{1-x}Yb_xTe_2$ ($0.01 \leq x \leq 0.09$). *Неорганические материалы*. 2004. 40, №11. С. 1153 – 1155.
6. Зарбалиев М.М., Ахмедова А.М., Зарбалиева У.М. Термоэлементы на основе твердых растворов $TIn_{1-x}Yb_xTe_2$. *Вестник Бакинского государственного университета*. 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. Ленинград, 1972. 160 с.
9. Алиев Ф.Ф., Дзафаров М.Б., Саддинива А.А., Годжаев Е.М. Повышение термоэлектрической добротности путем добавления Ag и Se к Ag_2Se . *Термоэлектричество*. 2010. №2. С. 42 – 48.
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., Зарбалиев 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. P.G. Klemens, Thermal Resistance due to Point Defects at High Temperatures, *Phys. Rev.* **119** (2), 507 – 509 (1960).
14. V. Abeles, Lattice Thermal Conductivity of Disordered Semiconductor Alloys at High Temperatures, *Phys. Rev.* **131** (5), 1906 – 1911 (1963).
15. Керимова Е.М. Кристаллофизика низкоразмерных халькогенидов. Баку, 2012. 708 с.
16. R.D. Shannon, Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Halcogenides, *Acta Cryst.* **A32**, 751 – 767 (1976).

Поступила в редакцию 22.08.2016.