

Д. ф.-м. н. М. М. ЗАРБАЛИЕВ, д. ф.-м. н. Н. Ф. ГАХРАМАНОВ,  
Н. С. САРДАРОВА, Г. А. ГЕЙДАРОВА

Азербайджан, Сумгаитский государственный университет  
E-mail: ssddb@azerin.com

Дата поступления в редакцию  
27.10 2003 г.

Оппоненты к. ф.-м. н. В. Д. ФОТИЙ  
(КТБ "Фотон-Кварц", г. Черновцы),  
к. ф.-м. н. В. Б. ОРЛЕЦКИЙ  
(ЧО ИПМ, г. Черновцы)

## ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ СИСТЕМЫ $TlInTe_2—TlYbTe_2$

*Сплавы представляют практический интерес с точки зрения использования в качестве p-ветви термопар в термогенераторах.*

Глубокое охлаждение объектов небольших размеров с использованием термоэлектрических или термомагнитных устройств представляет важную задачу. Обычно для этих целей используют термоэлектрическую пару сплава висмута с сурьмой (для отрицательной ветви) и твердые растворы на основе теллурида висмута и сурьмы (p-ветвь).

В работах [1—4] исследованы электрофизические свойства широкого спектра материалов, из которых следует, что твердые растворы тройных халькогенидов с лантаноидами  $TlIn_{1-x}Ln_xTe_2$  обладают высоким коэффициентом термоэффективности в области средних температур (500—1000 К) и могут служить в качестве p-ветви термопар в термогенераторах. Представляет интерес и исследование твердых растворов  $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$ , в некоторой степени близких к теллуриду висмута.

В настоящей работе исследуются электропроводность, термо-эдс, теплопроводность сплавов системы  $TlInTe_2—TlYbTe_2$  и зависимость термоэффективности твердых растворов этой системы от состава и температуры.

### Методика эксперимента

Объектами исследования являются монокристаллы твердых растворов  $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$ , где  $0 \leq x \leq 0,11$ , и полукристаллы тройного  $TlYbTe_2$ - и четверного  $Tl_2InYbTe_4$ -соединений. Взаимодействие в системе  $TlInTe_2—TlYbTe_2$  подробно рассмотрено в работе [1], из которой следует, что данная система является квазибинарным сечением четверной системы  $Tl—In—Yb—Te_2$ . При соотношении исходных компонентов 1:1 образуется четверное соединение  $Tl_2InYbTe_4$ , а область растворимости простирается до 11 мол.%  $TlYbTe_2$  при комнатной температуре.

Образцы получали прямым синтезом в вакуумированных до  $10^{-2}$  Па кварцевых ампулах. Печь постепенно нагревали до температуры ( $T$ ) 1200—1300 К в зависимости от состава смеси, выдерживали при этой температуре 8—10 ч (чем выше содержание иттербия в составах, тем дольше время выдержки), после чего со скоростью 10—15 К/ч охлаждали до комнатной температуры.

Для выращивания монокристаллов метод обычной зонной перекристаллизации оказался неэффективным — по той причине, что давление паров при плавлении хотя и не создает опасности взрыва кварцевых ампул, но, тем не менее, при локальном плавлении вызывает частичное испарение, а в некоторых случаях даже разложение их состава. Нарушение стехиометрии, конденсация на холодных стенках ампул и другие факторы препятствуют нормальному росту кристаллов. При кристаллизации из расплава избыточный теллур частично захватывается растущим кристаллом, а частично отгесняется в расплав [5, 6]. Захваченный твердой фазой теллур выделяется в виде включений второй фазы.

Если кристаллизация однофазная, то, пренебрегая отклонением от стехиометрии, можно считать, что весь избыточный теллур переходит в расплав, т. е. коэффициент распределения теллура в данном разрезе близок к нулю. При зонной перекристаллизации расплав постоянно подпитывается твердой фазой, в которой может содержаться избыток теллура. При допущении Пфана и предположении близости коэффициента распределения избыточного теллура в твердых растворах  $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$  к нулю можно показать, что в первом приближении концентрация теллура в расплаве зоны длиной  $L$  на расстоянии  $x$  от начала перекристаллизации слитка со стартовой концентрацией теллура  $C_0$  равна  $C=C_0(1+x/L)$ .

Состав растущего кристалла связан с составом расплава через коэффициенты распределения компонентов, определяемые солидусом, так же, как тип и концентрация дефектов в кристалле. Поэтому при исследовании распределений параметров по зонно-перекристаллизованным слиткам  $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$  фактически исследуется зависимость свойств твердых растворов от избыточного теллура в расплаве.

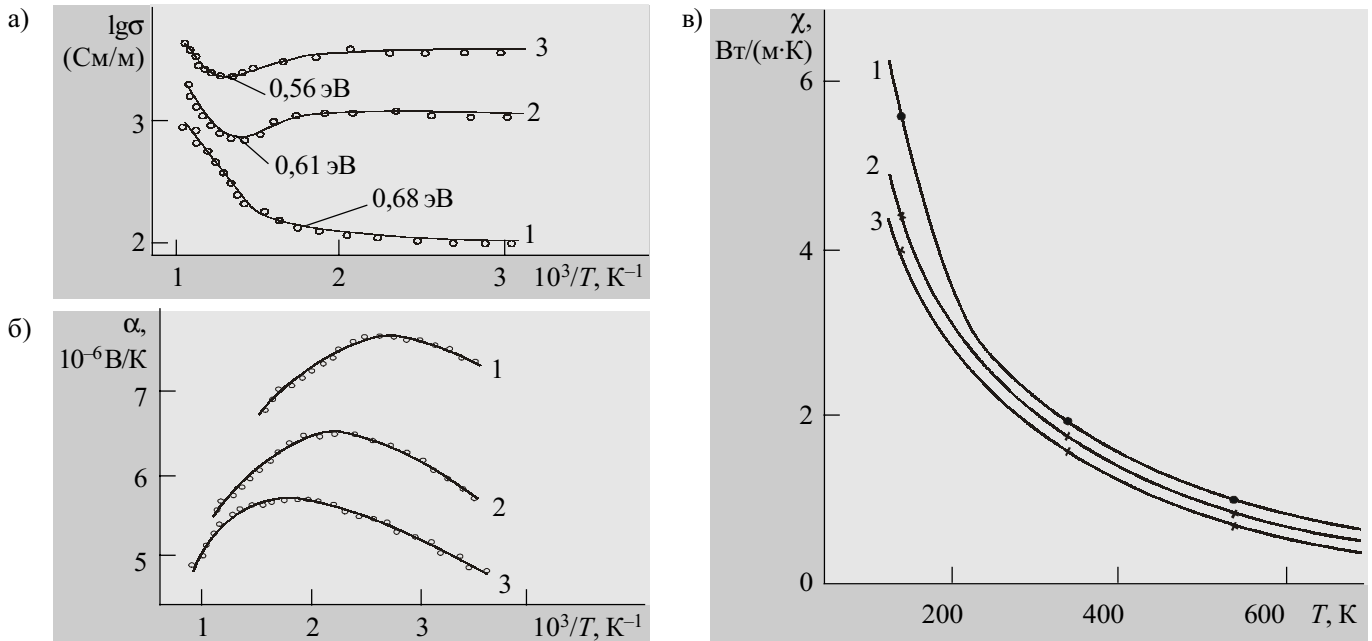
Метод направленной кристаллизации Бриджмена оказался наиболее эффективным для выращивания монокристаллов твердых растворов  $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$ . О монокристалличности выращенных кристаллов судили по снятым лауэграммам. Данные химического анализа показали, что составы полученных монокристаллов соответствуют формульным.

Измерения электропроводности ( $\sigma$ ), коэффициента термо-эдс ( $\alpha$ ) проводили на постоянном токе компенсационным методом. Теплопроводность ( $\chi$ ) измеряли стационарным методом.

Точность измерения  $\sigma$ ,  $\alpha$  и  $\chi$  составляла 1,5, 5 и 6%, соответственно.

### Результаты и их обсуждение

Как было показано в [1], данное соединение кристаллизуется в тетрагональной сингонии в решетке  $TlInTe_2$ . При частичном замещении атомов индия атомами иттербия параметры элементарных ячеек сплавов  $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$  увеличиваются аддитивно. Это вызвано тем, что в кристаллической решетке  $TlInTe_2$  трехвалентные ионы индия замещаются ионами иттербия, обладающими относительно большим радиусом.



Температурная зависимость электропроводности  $\sigma$  (а), коэффициента термо-эдс  $\alpha$  (б) и теплопроводности  $\chi$  (в) образцов твердых растворов  $\text{TlIn}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Te}_2$  с  $x=0,02$  (1), 0,05 (2) и 0,08 (3)

На рисунке приведены температурные зависимости  $\sigma$  и  $\alpha$  твердых растворов системы  $\text{TlInTe}_2$ — $\text{TlYbTe}_2$ . Исследованные образцы во всем температурном интервале обладают  $p$ -типом проводимости.

Отличия температурных зависимостей, связанные с увеличением содержания иттербия в составе сплавов, объясняются тем, что в  $\text{TlInTe}_2$  валентная зона образована, в основном, расщепляющимися  $5p$ -уровнями теллура, частично  $5p$ -,  $5s$ -уровнями индия и  $6p$ -уровнями таллия, а зона проводимости —  $5p$ -,  $5s$ -уровнями индия и  $6p$ -уровнями таллия. При частичном замещении атомов индия атомами иттербия в зону проводимости попадают и  $d$ -состояния атомов иттербия, которые энергетически расположены несколько выше. В твердых растворах  $\text{TlIn}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Te}_2$  валентные электроны иттербия частично переходят в коллективизированные состояния (за счет стремления к образованию  $f^{14}$ -состояния), что вызывает сильные электронные взаимодействия и разрыхление решетки.

На рисунке приведены также температурные зависимости теплопроводности исследованных образцов. Измеренная величина теплопроводности обусловлена решеточным вкладом, т. к. ее электронная составляющая, рассчитанная по соотношению Видемана—Франца, не превышает 1% от общей теплопроводности.

В твердых растворах  $\text{TlIn}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Te}_2$  наблюдается слабая зависимость  $\chi \sim T^{-n}$  ( $n < 1$ ) во всем исследованном интервале температур, что указывает на преобладание процессов рассеяния на дефектах кристаллической решетки. Значительное уменьшение теплопроводности в зависимости от состава твердых растворов  $\text{TlIn}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Te}_2$  объясняется тем, что с переходом от соединения  $\text{TlInTe}_2$  с упорядоченным расположением атомов к твердым растворам на его основе наблюдается отклонение от обычной закономерности изменения теплопроводности от атомного веса. Данное обстоятельство вызвано тем, что для смешанных кристаллов переменного состава  $\text{TlIn}_{1-x}\text{Ln}_x\text{X}_2$  пре-

валирует рассеяние фононов от локальных точечных дефектов, и основным фактором, влияющим на тепловое сопротивление, является локальное изменение плотности и упругих свойств среды. Локальное изменение плотности, в основном, зависит от разности средних атомных весов, а локальное изменение упругих свойств — от разности атомных радиусов растворителя ( $\text{TlInTe}_2$ ) и растворенного вещества ( $\text{TlYbTe}_2$ ).

Кристаллы твердых растворов  $\text{TlIn}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Te}_2$  представляют нам следствием частичного замещения разноименных элементов катионов на базе решетки тройного соединения  $\text{TlInTe}_2$ , что подкрепляется также результатами структурных и электрофизических исследований. В результате частичного замещения атомов индия атомами иттербия в соединении  $\text{TlInTe}_2$  природа межатомных связей остается совершенно без изменения, т. к. атомы замещения изовалентны между собой, но существенно различаются по массе.

Результаты интерпретированы в рамках теории, учитывающей роль трехфононных процессов переброса ( $U$ -процессов) и нормальных процессов ( $N$ -процессов), а также точечных дефектов в рассеянии фононов. Установлено, что в твердых растворах  $\text{TlIn}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Te}_2$  в рассеянии фононов одновременно с  $U$ -процессами активную роль играют нормальные процессы и рассеяние на точечных дефектах.

Из экспериментальных данных видно, что в твердых растворах  $\text{TlIn}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Te}_2$  с ростом содержания иттербия электропроводность возрастает почти на два порядка, а теплопроводность убывает. Поэтому можно было ожидать, что в определенных составах и температурном интервале термоэлектрическая эффективность ( $z$ ) достигнет величины, представляющей практический интерес.

Расчеты показывают, что при температурах 500—1000 К в некоторых составах термоэффективность составляет  $(2,55 \dots 3,26) \cdot 10^{-3}$  К. Наибольшим значением термоэффективности в указанном интервале температур обладает твердый раствор  $\text{TlIn}_{0,9}\text{Yb}_{0,1}\text{Te}_2$  (см. таблицу).

Термоэлектрическая эффективность твердых растворов  $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$  при различной температуре

x	При 500 К				При 700 К				При 900 К			
	$\alpha, 10^{-6}$ В/К	$\sigma,$ См/м	$\chi,$ $\frac{Вт}{м \cdot К}$	$z, 10^{-3}$ К <sup>-1</sup>	$\alpha, 10^{-6}$ В/К	$\sigma,$ См/м	$\chi,$ $\frac{Вт}{м \cdot К}$	$z, 10^{-3}$ К <sup>-1</sup>	$\alpha, 10^{-6}$ В/К	$\sigma,$ См/м	$\chi,$ $\frac{Вт}{м \cdot К}$	$z, 10^{-3}$ К <sup>-1</sup>
0,05	670	1445	0,79	0,92	780	832	0,59	0,86	560	920	0,56	0,52
0,09	650	1786	0,74	2,73	760	2630	0,57	2,67	540	2870	0,54	1,55
0,10	620	2630	0,60	1,68	690	3700	0,54	3,26	530	3340	0,51	1,84

**Выводы**

Таким образом, исследованием коэффициентов электропроводности, термоэлектродвижущей силы и теплопроводности твердых растворов системы  $TlInTe_2-TlYbTe_2$  установлено, что с ростом содержания иттербия в растворах термоэффективность увеличивается и при температурах 500—1000 К достигает величины, представляющей практический интерес —  $(2...3)10^{-3} К^{-1}$  — и могут служить в качестве *p*-ветви термопар в термогенераторах.

**ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ**

1. Зарбалиев М. М. Твердые растворы замещения в системе  $TlInTe_2-TlYbTe_2$  // Доклады РАН. Неорганич. материалы.— 1999.— Т. 35, № 5.— С. 560—564.

2. Зейналов Г. И., Зарбалиев М. М., Сардарова Н. С. Электрофизические свойства сплавов системы  $TlInS_2-TlYbS_2$  // Там же.— 1999.— Т. 35, № 8.— С. 913—916.  
 3. Зарбалиев М. М. Твердые растворы  $TlIn_{1-x}Yb_xS_2$  // Там же.— 2000.— Т. 36, № 5.— С. 619—623.  
 4. Зарбалиев М. М. Особенности электрических свойств твердых растворов  $TlIn_{1-x}Yb_xS_2 (Te_2)$  // Физика. (АН Азерб. респуб.)— 1999.— Т. 35, № 3.— С. 26—29.  
 5. Абрикосов Н. Х., Банкина В. Д., Порецкая Л. В. и др. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе.— М.: Наука, 1975.  
 6. Yim W. M., Rost F. D. Compound telluride's and their alloys for peltier cooling // Solid- State Electron.— 1972.— Vol. 15.— P. 1121—1140.

**ВЫСТАВКИ. КОНФЕРЕНЦИИ**

**14-я МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ  
«СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии»  
13—17 сентября 2004 года, г. Севастополь**

Черноморский филиал Московского государственного университета  
и Севастопольский национальный технический университет

**ТЕМАТИЧЕСКИЕ НАПРАВЛЕНИЯ**

1. Твердотельные приборы и устройства СВЧ (в том числе интегрированные устройства для средств связи и локации, а также для сопряжения с оптоволоконными и цифровыми устройствами).
2. Электроракуумные и микровакуумные приборы СВЧ.
3. Системы СВЧ-связи, вещания и спутниковой навигации (в том числе методики оценки эффективности сетей связи).
4. Антенны и антенные элементы (в том числе оптические технологии в антенной технике).
5. Пассивные компоненты, материалы, технология изготовления СВЧ-приборов и нано-

- технология (в том числе устройства на магнитостатических волнах).
6. СВЧ-электроника сверхбольших мощностей и эффекты.
7. СВЧ-измерения.
8. СВЧ-техника в промышленности и на транспорте.
9. Радиоастрономия, дистанционное зондирование и распространение радиоволн.
- Н. История СВЧ-техники и телекоммуникаций (доклады о юбилеях университетов, НИИ, КБ, журналов, исторических событий, выдающихся ученых).

14-я Международная Крымская конференция "СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии"  
13-17 сентября 2004 г., Севастополь, Украина



September 13-17, 2004, Sebastopol, Ukraine  
14th International Crimean Conference "Microwave & Telecommunication Technology"

Для получения более детальной информации:  
 тел.: +380-692-440982;  
 +380-692-424287;  
 e-mail: crimico\_2004@optima.com.ua  
<http://ieee.orbita.ru/aps/crim04r.htm>