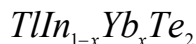


UOT 539.21:537.86

PACS 07.20.Dt, 64.75.Nx

## ТЕРМОЭЛЕМЕНТЫ НА ОСНОВЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ



М.М.ЗАРБАЛИЕВ, А.М.АХМЕДОВА, У.М.ЗАРБАЛИЕВА

Сумгаитский Государственный Университет

Ulker.567@mail.ru

*Работа посвящена исследованию термоэффективности твердых растворов системы  $TlInTe_2 - TlYbTe_2$ . Обнаружено, что в твердых растворах  $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$  по мере роста содержания иттербия в составах электропроводность возрастает почти на два порядка, а коэффициент теплопроводности значительно уменьшается за счет появления дополнительных центров рассеяния фононов, и эти обстоятельства приводят к увеличению термоэффективности указанных составов и на их основе можно изготовить термоэлементы, эффективно работающие в средних температурах.*

**Ключевые слова:** электропроводность, теплопроводность, монокристалл, термо-э.д.с., термоэлемент.

В работах [2-4] исследованы физико-химические, электро- и теплофизические свойства сплавов систем  $TlInS_2(Se_2, Te_2) - TlLnS_2(Se_2, Te_2)$ , из которых следует, что твердые растворы тройных хальколантаноидов на основе тройных соединений обладают высоким коэффициентом термоэффективности в области средних температур (500 - 900 К) и могут служить в качестве р - ветви термопар в термогенераторах, в качестве которых часто используют твердые растворы на основе теллурида висмута и сурьмы [5]. С этой точки зрения представляет интерес и исследование твердых растворов  $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$ , где  $0 < x \leq 0,09$ , в некоторой степени близких к теллуриду висмута.

В настоящей статье исследуются электропроводность, термо-эдс, теплопроводность и концентрационная зависимость термоэффективности твердых растворов  $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$  в широком интервале температур.

**Методика эксперимента.**

Объектами исследования являлись монокристаллические образцы твердых растворов  $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$ , где  $0 < x \leq 0,09$ . Взаимодействие в системе

$TlInTe_2 - TlYbTe_2$  подробно исследовано в работе [3], из которой следует, что данная система является квазибинарным сечением четверной системы  $Tl - In - Yb - Te$ . При соотношении исходных соединений  $TlInTe_2$  и  $TlYbTe_2$  1:1 образуется четверное соединение  $Tl_2InYbTe_4$  и твердые растворы на основе  $TlInTe_2$  до 11 мол.%  $TlYbTe_2$ , при комнатной температуре, причем твердые растворы  $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$  кристаллизуются в тетрагональной сингонии, как и исходное соединение  $TlInTe_2$ . Образцы получали прямым синтезом в вакуумированных до  $10^{-2}$  Па кварцевых ампулах диаметром  $12 \div 16$  мм и длиной до 160 мм. Трубочатая печь, внутри которой располагалась ампула с исходным составом, постепенно нагревали до температуры (Т) 1300 - 1400 К в зависимости от состава, выдерживали при этой температуре 10-12 ч (чем больше содержание иттербия в составе, тем дольше время выдержки при максимальной температуре), после чего со скоростью 20 К/ч охлаждали до комнатной температуры.

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.

Измерение электропроводности ( $\sigma$ ), коэффициента термо-эдс ( $\alpha$ ) проводили на постоянном токе компенсационным методом. Теплопроводность ( $\chi$ ) измеряли стационарным методом, при этом точность измерения  $\sigma$ ,  $\alpha$  и  $\chi$ , учитывая различные факторы, влияющих на определения этих параметров, составляла 2; 5 и 6 %, соответственно.

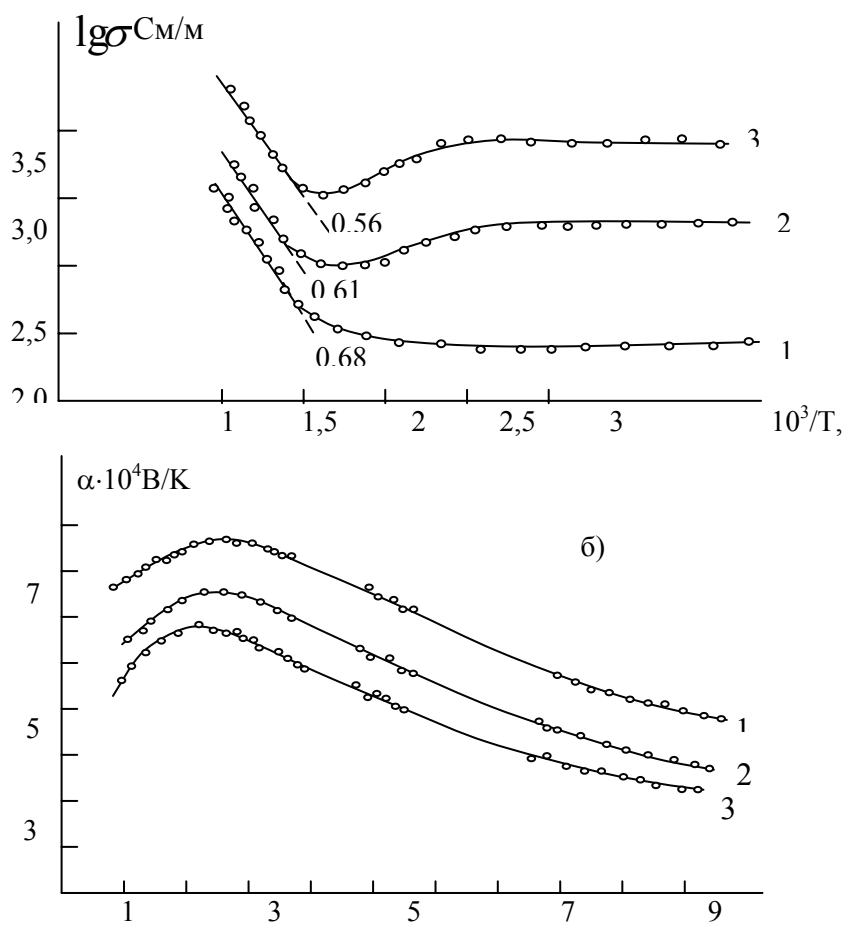
### Результаты и их обсуждение

Как было отмечено выше, твердые растворы  $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$  кристаллизуются в тетрагональной сингонии в решетке  $TlInTe_2$ . По мере роста содержания атомов иттербия в составе твердых растворов параметры элементарных ячеек увеличиваются аддитивно, согласно правилу Вегарда.

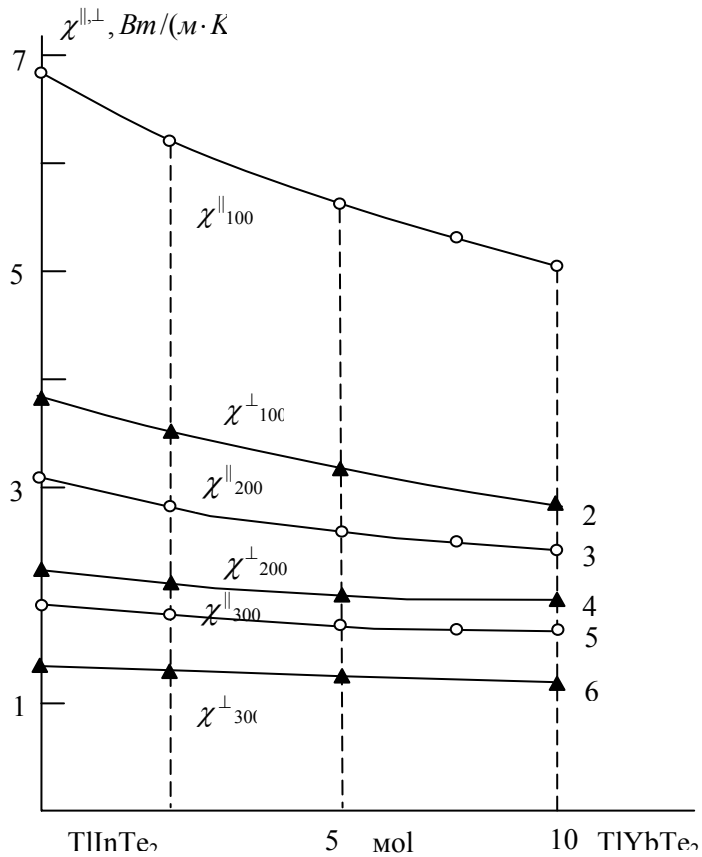
Кристаллы твердых растворов  $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$  представляются нам следствием частично замещения трехвалентных атомов индия на базе решетки тройного соединения  $TlInTe_2$  трехвалентными атомами иттербия по схеме :  $Tl^{+1}In^{+3}Te^{-2} \rightarrow Tl^{+1}In_{1-x}^{+3}Yb_x^{+3}Te_2^{-2}$ , что подкрепляется также результатами структурных и электрофизических исследований. В результате частичного замещения атомов индия атомами иттербия, из-за изovalентности этих элементов, природа межатомных связей в полученных твердых растворах  $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$  остается совершенно без изменения.

На рисунке 1 а и б приведены температурные зависимости  $\sigma$  и  $\alpha$

твердых растворов  $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$ . Исследованные образцы обладают р - типом проводимости во всем измеренном температурном интервале. Отличия электропроводностей исследуемых составов с различным содержанием иттербия, объясняется тем, что в тройном соединении  $TlInTe_2$  валентная зона образована, в основном, расщепляющимися 5 р - уровнями теллура, частично 5 р -, 5 s -уровнями индия и 6 р- уровнями таллия, а зона проводимости - 5 р-, - 5 s-уровнями индия и 6 р-уровнями таллия. По мере замещения атомов индия атомами иттербия в зону проводимости попадают и d-состояния атомов иттербия, которые энергетически расположены несколько выше. В твердых растворах  $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$  валентные электроны иттербия частично переходят в коллективизированные состояния (за счет стремления к образованию  $f^{14}$ - состояния), что вызывает сильное электронное взаимодействия и разрыхление решетки.



**Рис.1.** Температурные зависимости электропроводности (а) и термо-эдс (б) твердых растворов  $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$   
Кривые: 1- $x=0,01$ ; 2- $x=0,04$  и 3- $x=0,9$ .



**Рис. 2.** Концентрационные зависимости общей теплопроводности при параллельном (1,3,5) и перпендикулярном (2,4,6) направлениях к плоскости (001) монокристаллов твердых растворов  $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$  при температурах 100 (1,2), 200 (3,4) и 300 К (5,6).

Измеренная величина теплопроводности (рис.2) обусловлена решеточным вкладом, т.к. электронная составляющая теплопроводности, рассчитанная по соотношению Видемана-Франца, не превышает 0,5 % от общей. Во всех составах наблюдается слабая зависимость  $\chi \sim T^{-n}$  ( $n < 1$ ) во всем исследованном температурном интервале, что указывает на преобладание процессов рассеяния на дефектах кристаллической решетки. Значительное уменьшение теплопроводности в зависимости от состава твердых растворов  $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$  объясняется тем, что с переходом от тройного соединения  $TlInTe_2$  с упорядоченным расположением атомов в кристаллической решетке 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  $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$  превалирует рассеяние фононов от локальных точечных дефектов, и основным фактором, влияющим на тепловое сопротивление, являются локальное изменение плотности и упругих свойств среды. Как известно, локальное изменение плотности, в основном зависит от разности средних атомных весов, а локальное изменение упругих свойств - от разности атомных радиусов замещаемого (In) и замещающих элементов (Yb).

Подробный расчет и оценка влияния этих факторов на рассеяния фононов в твердых растворах  $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$  проведены в работах [2,4]. 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 исследуемых твердых растворах в рассеянии фононов одновременно с U-процессами активную роль играют нормальные процессы и рассеяние на точечных дефектах [6].

Из экспериментальных данных видно, что в твердых растворах  $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$  с ростом содержания иттербия электропроводность возрастает почти на два порядка, а теплопроводность сильно убывает, в результате которых термоэлектрическая эффективность (Z) достигает величины, представляющей практический интерес.

Расчеты показывают, что при температурах 500-900 К в некоторых составах термоэффективность составляет  $(2,44 \div 3,21)10^{-3} K^{-1}$ . Наибольшим значением термоэффективности в указанном интервале температур обладает состав  $TlIn_{0,91}Yb_{0,09}Te_2$  (см. таблицу).

Таблица

**Термоэлектрическая эффективность твердых растворов  $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$**

Составы	500 К				900 К			
	$\alpha, 10^{-6}$ В/К	$\sigma$ См/м	$\chi$ Вм/(м·К)	$Z, 10^{-3}$ К <sup>-1</sup>	$\alpha, 10^{-6}$ В/К	$\sigma$ См/м	$\chi$ Вм/(м·К)	$Z, 10^{-3}$ К <sup>-1</sup>
x=0,01	680	540	0.91	0.3	590	1500	0.71	1.1
x=0,05	670	1210	0.48	1.13	560	930	0.42	0.69
x=0,07	660	1400	0.46	1.32	550	910	0.40	0.69
x=0,09	650	1700	0.38	1.80	540	2850	0.34	2.44

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Зарбалиев М.М., Гахраманов Н.Ф., Ахмедова А.М., Магеррамов А.Б. Твердые растворы замещения в системе  $TlInSe_2 - TlYbSe_2$ . Известия АН Азерб. Респуб.серия физ.-мат. и тех. наук. 2010, № 5, с.117-119.
2. Зарбалиев М.М., Мамедов Э.Г., Ахмедова А.М., Зейналов Г.И. Теплопроводность твердых растворов  $TlIn_{1-x}Dy_xTe_2$ . Доклады РАН, Неорганич. материалы. 2007, т. 43, №12, с. 1432-1435.

3. Зарбалиев М.М. Твердые растворы замещения в системе  $TlInTe_2 - TlYbTe_2$ . Доклады РАН. Неорганич. материалы. 1999, т.35, № 5, с.560-564.
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. Иванова Л.Д., Петрова Ю.В., Гранаткина Ю.В. Свечникова Т.Е., Коржуев М.А., Земсков В.С. Материалы с градиентом концентрации носителей заряда для термоэлектрических охладителей. РАН, Неорганич. материалы. 2007, т. 43, №12, с. 1436-1441.
6. Зарбалиев М.М. Явление переноса заряда и тепла в системах  $TlInS_2(Se_2, Te_2)$ - $TlInS_2(Se_2, Te_2)$  / Дисс. на соиск. уч. степ. Докт. физ.-мат. наук. Баку: БГУ, 2001, 284 с.

### $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$ BƏRK MƏHLULLARININ ƏSASINDA TERMOELEMENTLƏR

M.M.ZƏRBƏLİYEV, A.M.ƏHMƏDOVA, Ü.M.ZƏRBƏLİYEVA

#### XÜLASƏ

İş  $TlInTe_2 - TlYbTe_2$  sisteminin bərk məhlullarının termoeffektivliklərinin tədqiqinə həsr olunmuşdur. Aşkar edilmişdir ki,  $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$  bərk məhlullarında itterbiumun nisbi miqdarı artdıqca elektrik keçiriciliyi, demək olar ki, iki tərtib artır, əlavə səpilmə mexanizmlərinin meydana çıxması ilə əlaqədar istilikkeçirmə əmsalı kəskin azalır, bu işə nəticədə həmin tərkiblərin termoeffektivlik əmsallarının artmasına səbəb olur və bu amil də onlar əsasında orta temperaturlarda effektiv işləyə bilən termoelementlər hazırlamağa imkan verir.

**Açar sözlər:** elektrikkeçiriciliyi, istilikkeçirmə, monokristal, termo e.h.q., termoelement.

### THE THERMO ELEMENTS ON THE BASE OF $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$ SOLID SOLUTION

M.M.ZARBALIYEV, A.M.AHMADOVA, U.M.ZARBALIYEVA

#### SUMMARY

The work has been dedicated to the research of the thermo-effects of the solid solution  $TlInTe_2 - TlYbTe_2$ . It is found out, that when the relative quantity of the itterbium in solid solution  $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$  rises, electric conducting increases. As the result of additional separation heating, conducting coefficient acutely reduces and this, in turn, causes a rise in the thermo effective coefficients of the same contents. On their base, we can prepare effective thermo elements working in the middle temperature.

**Key words:** electrical conductivity, thermal conductivity, single crystal, thermo-e.m.f., thermocouples.

*Поступила в редакцию 09.12.2010 г.*

*Принято к печати 10.03.2011 г.*