

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ТВЕРДОГО РАСТВОРА
 $\text{Bi}_{0,7}\text{Sb}_{1,3}\text{Te}_{2,93}\text{Se}_{0,07}$, ЛЕГИРОВАННОГО АТОМАМИ
 РЕДКОЗЕМЕЛЬНОГО МЕТАЛЛА ДИСПРОЗИЯ

Бархалов Б.Ш., Алиев Р.Ю., Тагиев М.М., Багиева Г.З.

Институт Физики НАН Азербайджана, Баку
 E-mail: bbarhal@mail.ru

Необходимость создания низкотемпературных термоэлектрических охладителей требует разработки термоэлектрических материалов, эффективно работающих в области низких температур вплоть до ~ 120-130 К. Анализ литературных данных показывает, что, перспективными материалами при низких температурах являются твердые растворы $p\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ с замещением атомов ($\text{Sb} \rightarrow \text{Bi}$) и ($\text{Se} \rightarrow \text{Te}$) в обеих подрешетках. Возникающие при этом искажения кристаллической решетки приводят к увеличению рассеяния фононов и снижению теплопроводности кристаллической решетки, что является одной из причин увеличения термоэлектрической эффективности в широком интервале температур от 80 до 350 К [1, 2]. В работе [2] показано, что монокристаллы твердого раствора состава $p\text{-Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ ($x=1,3$; $y=0,07$) являются перспективными материалами для низкотемпературных (< 220 К) каскадов электронных охладителей.

Однако из-за слоистой структуры прочность указанного материала оказывается низкой. Применение метода экструзии для получения термоэлектрических материалов на основе твердых растворов теллуридов висмута и сурьмы, широко применяемых в качестве материала для n - и p -ветвей для термоэлектрических преобразователей, в частности, электронных твердотельных охладителей, предназначенных для работы в интервале температур 200÷350 К, позволяет существенно повысить их прочностные характеристики, сохраняя при этом термоэлектрические параметры близкими к таковым для монокристаллических образцов [3].

Как известно, получение образцов экструдированного материала связано с проведением целого ряда технологических операций, таких как синтез твердого раствора из исходных компонентов; размельчение синтезированного сплава до состояния порошка; изготовление из полученного порошка методом холодного прессования брикетов;

экструзии брикетов (выдавливание брикетов, нагретых до пластического состояния, через отверстие диаметром 6 мм).

Экспериментально установлено, что на термоэлектрические характеристики материалов для термоэлектрических преобразователей энергии существенно влияют такие факторы, как давление и температура экструзии, размер частиц исходного порошка, температура и время отжига полученного термоэлектрического материала. Поэтому, оптимизацией технологических процессов с учетом физико-химических и технологических особенностей экструдированных материалов, можно увеличить эффективность экструдированных термоэлементов и повысить стабильность их параметров, как в процессе изготовления термоэлементов, так и в процессе эксплуатации приборов на их основе.

Одним из путей повышения термоэлектрических характеристик термоэлектрических материалов для конкретных интервалов температур, является также легирование примесями, которые могут приводить к заметному увеличению флуктуаций термоэлектрических свойств, связанных со статистическим характером распределения примесных атомов в решетке матрицы [3].

В настоящей работе представлены результаты экспериментального исследования интервале температур 80-300 К теплопроводности экструдированных образцов $\text{Bi}_{0,7}\text{Sb}_{1,3}\text{Te}_{2,93}\text{Se}_{0,07}$, легированных атомами редкоземельного металла диспрозия в количестве до 0,02 ат. %.

Для получения образцов были использованы теллур марки "ТВ-Ч", висмут - "Ви-0000", сурьма - "Су-0000", селен - "СВЧ-1", гадолиний - "ГдМ-1". Реакция синтеза проводилась в откачанном объеме с остаточным давлением ~ 10^{-2} Па. Компоненты твердых растворов и РЗЭ, взятые в расчетных соотношениях, сплавлялись при температуре 1300 К в откачанных кварцевых ампулах. Температура в объеме печи повышалась со скоростью 100 К/ч с промежуточными выдержками при 700 К и 900 К в течение получаса. При достижении 1300 К рост температуры прекращался и ампула выдерживалась в тепловом поле в течение 6 ч, при непрерывном перемешивании вещества в ней качанием.

Теплопроводность образцов измеряли в интервале температур 80-300 К.

На рис. 1 представлены температурные зависимости коэффициента теплопроводности χ для образцов $\text{Bi}_{0,7}\text{Sb}_{1,3}\text{Te}_{2,93}\text{Se}_{0,07}$, как нелегированных, так и легированных атомами диспрозия в количестве до 0,02 ат. %. Видно, что в исследованных твердых растворах коэффициент

теплопроводности в интервале температур 80-300 К уменьшается с ростом температуры как $\chi \sim T^{-1}$ (закон Эйнена).

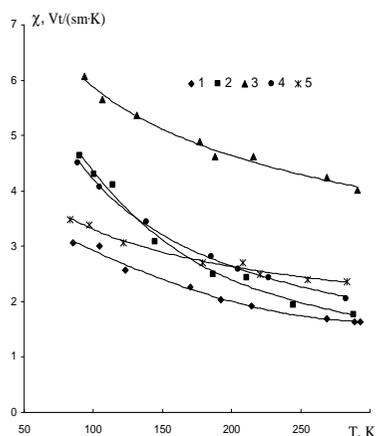


Рис.1. Зависимость коэффициента теплопроводности образцов $\text{Bi}_{0,7}\text{Sb}_{1,3}\text{Te}_{2,93}\text{Se}_{0,07}$ с различным содержанием диспрозия: 1- 0; 2 - 0,01; 3 - 0,005; 4 - 0,01; 5 - 0,02 ат.% Dy.

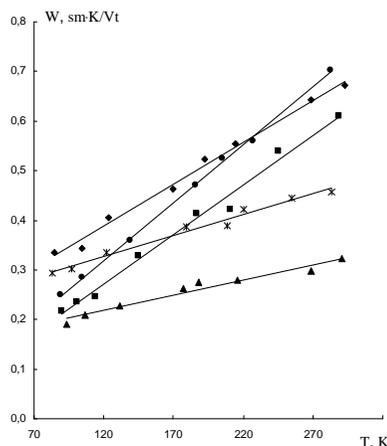


Рис. 2. Зависимость решеточного теплового сопротивления образцов $\text{Bi}_{0,7}\text{Sb}_{1,3}\text{Te}_{2,93}\text{Se}_{0,07}$ с различным содержанием диспрозия. Обозначения те же, что и на рис 1.

Для выяснения влияния на механизм теплопроводности образцов температуры и состава нами были вычислены решеточные χ_q и электронные χ_e составляющие коэффициента теплопроводности и оценены их вклады в общую теплопроводность.

При этом было использовано выражение

$$\chi_e = L\sigma T = A \left(\frac{k}{e}\right) \sigma T,$$

где σ - удельная электропроводность образца, T - абсолютная температура, L - число Лоренца, k - постоянная Больцмана, e - заряд электрона. Значение A было определено из теоретической зависимости $A=f(\alpha)$ [4, 5] с использованием экспериментальных значений коэффициента термо-эдс α и удельной электропроводности σ , полученных нами ранее в [6]. Результаты вычислений показали, для всех

исследованных образцов в интервале температур 80-300 К доля электронной составляющей коэффициента теплопроводности χ_e не превышает 15 %, и в исследованных твердых растворах тепло переносится, в основном, колебаниями решетки (фононами).

На рис. 2 показана температурная зависимость решеточного теплового сопротивления $W_p = 1/\chi_p$, вычисленного из выражения

$$\chi_p = \chi - \chi_e.$$

Видно, что с повышением температуры решеточное теплое сопротивление W_p растет по закону

$$W_p = \text{const} \cdot T,$$

т.е. в исследованных составах механизмами, ограничивающими теплопроводность в интервале температур 80-300 К являются, в основном, трехфононные процессы переброса и процессы рассеяния фононов на дефектах. Отрезки, отсекаемые на оси ординат при экстраполяции зависимостей $W_p \sim T$ к значению $T=0$ соответствуют дополнительному тепловому сопротивлению, возникающему за счет структурных дефектов в каждом составе.

Для всех исследованных образцов с увеличением температуры коэффициент теплопроводности χ уменьшается. Однако с увеличением процентного содержания Dy коэффициент теплопроводности χ изменяется немонотонно: с увеличением концентрации примеси диспрозия коэффициент теплопроводности растет, проходит через максимум при 0,005 ат.% Dy и в дальнейшем с ростом содержания диспрозия падает.

Обычно, при введении в материал в качестве примеси атомов тяжелых металлов за счет создания дополнительного механизма рассеяния общий коэффициент теплопроводности должен уменьшаться. Однако, ввиду того, что при концентрации примеси диспрозия до 0,005 ат.% Dy наблюдается обратное, можно заключить, что сначала введенные в качестве примеси атомы диспрозия в рассматриваемом интервале занимая существующие в твердом растворе вакантные центры уменьшают дефектность структуры, что приводит к росту теплопроводности. При дальнейшем росте концентрации примеси диспрозия коэффициент теплопроводности уменьшается, по-видимому, вследствие увеличения дефектности структуры. Ранее нами в [6] было выявлено, что электрические параметры указанного твердого раствора также немонотонно зависят от концентрации примесей диспрозия. Было найдено, что зависимость

удельной электропроводности от концентрации примесей диспрозия проходит через максимум при концентрации 0,005 ат.% Dy. Такая зависимость объяснялось тем, что атомы Dy в исследованном твердом растворе играют роль акцепторов и при концентрациях примеси до 0,005 ат.% Dy приводят к росту концентрации дырок и тем самым к повышению электропроводности. В то же время, при концентрациях примеси больше 0,005 ат. % Dy с ростом концентрации дефектов в образцах усиливается рассеяние носителей заряда на дефектах, и наблюдается как уменьшение коэффициента теплопроводности, так и падение электропроводности образцов за счет превалирования уменьшения подвижности зарядов, что подтверждается измерениями коэффициента Холла и подвижности носителей заряда.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лукьянова Л.Н., Кутасов В.А., Константинов П.П. Материалы IX Межгосударственного семинара "Термоэлектрики и их применение", Санкт-Петербург, 2004, с. 68-73.
2. Лукьянова Л.Н., Кутасов В.А., Константинов П.П. Материалы IX Межгосударственного семинара "Термоэлектрики и их применение", Санкт-Петербург, 2004, с. 80-85.
3. Горелик С.С., Дашевский М.Я. Материаловедение полупроводников и диэлектриков. М., Металлургия, 1988, 574 с.
4. Охотин А.С., Пушкарский А.С., Горбачев В.В. Теплофизические свойства полупроводников. М., Атомиздат, 1972, 200 с.
5. Смирнов И.А., Тамарченко В.И. Электронная теплопроводность в металлах и полупроводниках. Л., Наука, 1977, 151 с.
6. Бархалов Б.Ш., Алиев Р.Ю., Исмайлова Р.А. Материалы VI Республиканской конференции «Опто- и наноэлектроника и физика конденсированных сред», Баку, 2012, с. 63-65.