

УДК 536.21

О.С. Водорез, А.С. Бондаренко, Е.И. Рогачева

Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”

61002, Харьков, ул. Фрунзе, 21, Украина

e-mail: vodorez@kpi.kharkov.ua

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $PbTe-Bi_2Te_3$

Исследованы температурные зависимости теплопроводности свежеприготовленных образцов твердых растворов $PbTe-Bi_2Te_3$ (0 – 7 мол.% Bi_2Te_3) и образцов, которые старели в течение 25 лет при 300 К. Установлено, что на всех зависимостях наблюдается минимум при температурах 500 – 550 К. Произведена оценка вклада биполярной составляющей теплопроводности и степенного коэффициента в температурной зависимости теплопроводности.

Ключевые слова: твердые растворы $PbTe-Bi_2Te_3$, теплопроводность, температурная зависимость, биполярная составляющая, степенной коэффициент.

Вступление

Основной задачей термоэлектрического материаловедения является повышение добротности материала $Z = S^2\sigma/\lambda$ (где S – коэффициент Зеебека, σ – электропроводность, λ – теплопроводность). Одним из основных методов повышения Z является метод твердых растворов, предложенный академиком А.Ф. Иоффе [1, 2]. Теллурид свинца – перспективный термоэлектрический материал, благодаря низкой теплопроводности и достаточно высокой подвижности носителей заряда [3].

Известно, что введение висмута значительно снижает теплопроводность теллурида свинца и открывает новые пути к управлению свойствами для увеличения термоэлектрической добротности. Поэтому твердые растворы $PbTe-Bi_2Te_3$ обладают большим потенциалом для применения в термоэлектричестве [4].

Исследование температурных зависимостей теплопроводности системы $PbTe-Bi_2Te_3$ проводилось в ряде работ, например [5, 6], но внимание экспериментаторов уделялось в основном слоистым соединениям, образующимся в системе, и, соответственно, большим концентрациям легирующей примеси. Влияние малых концентраций Bi_2Te_3 (до 10 мол.% Bi_2Te_3) на теплопроводность

теллурида свинца исследовалось в работах [4, 7-10], но все измерения проводились при комнатной температуре. Насколько нам известно, детального изучения температурных зависимостей теплопроводности твердых растворов $PbTe-Bi_2Te_3$ с малой концентрацией легирующей добавки в интервале температур до наступления собственной проводимости не проводилось.

Одним из главных факторов, оказывающих влияние на эффективность работы термоэлектрического устройства, является срок его службы. Поэтому представляет интерес исследование влияния старения на параметры изучаемых объектов.

Цель настоящей работы – получение температурных зависимостей теплопроводности твердых растворов $PbTe-Bi_2Te_3$ при содержании легирующей добавки 0 – 7 мол.% в интервале температур 170 – 670 К.

Методика эксперимента

Теплопроводность измерялась методом динамического калориметра [11] в режиме монотонного нагрева в интервале температур 170 – 670 К на прессованных цилиндрических образцах высотой 5 мм и диаметром 15 мм: свежеприготовленных и образцах, которые старели в течение 25

лет при 300 К. Образцы изготовлены методом горячего прессования ($T = 670$ К, $P = 4$ т/см²) с применением последующего гомогенизирующего отжига при температуре 820 К в течение 300 часов. Для достижения хорошего теплового контакта поверхности образца использовали пасту ПФМС-4 ТУ6-02-917-74. Измерения теплопроводности проводили не менее двух раз для каждого образца. Смещение кривых $\lambda(T)$ от измерения к измерению на одном и том же образце не превышало $\sim 3\%$, что объяснялось некоторой неидентичностью установки образца в измерительной ячейке. Погрешность измерения теплопроводности составляла $\pm 5\%$.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 а и рис. 1 б приведены температурные зависимости общей теплопроводности свежеприготовленных образцов твердых растворов РbТе-Vi₂Те₃ различных составов. Видно, что λ снижается при увеличении температуры. Все кривые имеют аналогичный характер с минимумом λ при температурах 500 – 550 К. Аномальный рост теплопроводности, наблюдаемый в области температур выше 550 К, объясняется наличием биполярной диффузии носителей заряда, обусловленной появлением собственной проводимости.

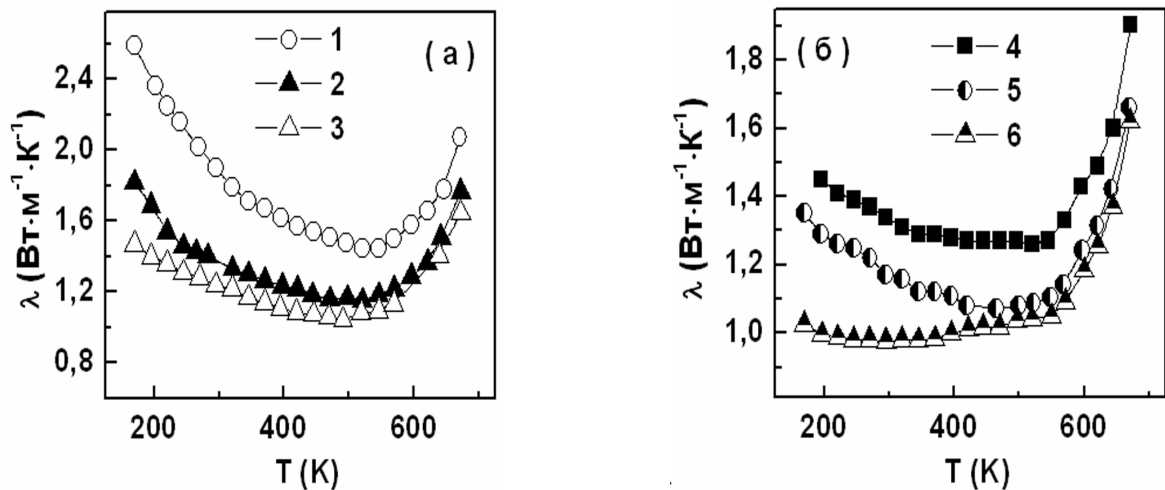


Рис. 1. Температурные зависимости общей теплопроводности твердых растворов РbТе-Vi₂Те₃ (свежеприготовленные образцы): а) 1 – РbТе; 2 – 0.5 мол.% Vi₂Те₃; 3 – 0.6 мол.% Vi₂Те₃; б) 4 – 1.0 мол.% Vi₂Те₃; 5 – 1.5 мол.% Vi₂Те₃; 6 – 4.0 мол.% Vi₂Те₃.

На рис. 2 представлены температурные зависимости общей теплопроводности образцов твердых растворов РbТе-Vi₂Те₃, которые старели в течение 25 лет при 300 К. Из рисунка видно, что они имеют аналогичный характер с зависимостями свежеприготовленных образцов. Таким образом, процесс старения не оказывает влияния на ход зависимости теплопроводности, а лишь приводит к незначительному снижению значений λ . Перенос тепла в полупроводниках, в общем случае, производится колебаниями кристаллической решетки, электронным газом, электромагнитным излучением, биполярной диффузией носителей заряда [2]:

$$\lambda = \lambda_r + \lambda_e + \lambda_{ph} + \lambda_b, \quad (1)$$

где λ_r , λ_e , λ_{ph} , λ_b – решеточная, электронная, фотонная, биполярная составляющие теплопроводности. Учитывая, что коэффициент поглощения у РbТе довольно высокий ($\alpha \sim 200$ см⁻¹) [2], фотонной составляющей можно пренебречь. Поскольку собственная проводимость в теллуриде свинца наступает при температурах выше комнатной ($\sim 500 - 550$ К), считаем, что в интервале температур до 500 К общая теплопроводность определяется решеточной и электронной составляющими.

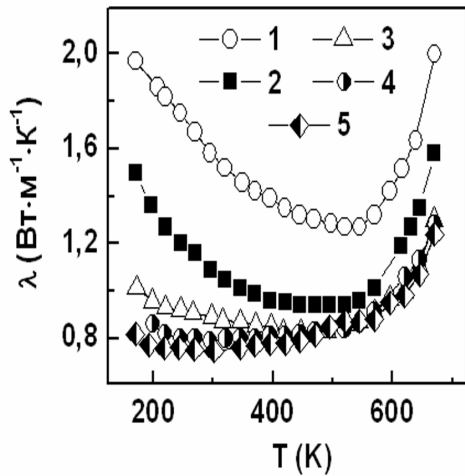


Рис. 2. Температурные зависимости общей теплопроводности твердых растворов PbTe-Bi₂Te₃ (образцы старели в течение 25 лет при 300 К): 1 – 0.2 мол.% Bi₂Te₃; 2 – 0.6 мол.% Bi₂Te₃; 3 – 3.2 мол.% Bi₂Te₃; 4 – 4.0 мол.% Bi₂Te₃; 5 – 4.6 мол.% Bi₂Te₃.

Начиная с 500 К сильное влияние на общую теплопроводность оказывает биполярная составляющая, вследствие чего, наблюдается резкое увеличение значений λ .

На рис. 3 показаны температурные зависимости теплового сопротивления твердых растворов PbTe-Bi₂Te₃, на которых наблюдаются два участка – 1) участок линейного роста и 2) участок падения теплового сопротивления. Известно [12], что при температурах выше температуры Дебая ($T \geq \theta_D$) средняя длина свободного пробега фононов ограничивается межфононным взаимодействием и взаимодействием фононов с дефектами решетки. Если учитывать только трехфононные процессы и рассеяние на дефектах в соответствии с теорией Дебая-Пайерлса, тепловое сопротивление решетки можно представить в виде:

$$W = 1/\lambda = AT+B, \quad (2)$$

где A – коэффициент, учитывающий степень ангармоничности колебаний решетки, B – коэффициент, определяющий дополнительное тепловое сопротивление, обусловленное дефектами решетки. Экстраполируя участок линейного роста на зависимостях $W(T)$ к высоким темпе-

ратурам можно определить вклад λ_b . Произведенная оценка вклада биполярной диффузии показала, что для температур ~ 670 К λ_b достигает $\sim 60 - 70\%$ от общей теплопроводности.

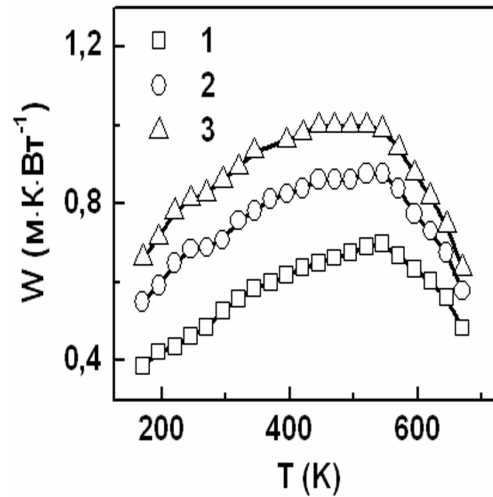


Рис. 3. Температурные зависимости теплового сопротивления твердых растворов PbTe-Bi₂Te₃: 1 – PbTe; 2 – 0.5 мол.% Bi₂Te₃; 3 – 1.25 мол.% Bi₂Te₃.

В настоящей работе была произведена оценка степенного коэффициента теплопроводности, который определялся из температурных зависимостей λ в интервале температур 170 – 500 К, когда вклад биполярной составляющей незначителен, по формуле:

$$\lambda \sim T^\alpha, \quad (3)$$

здесь T – температура, α – степенной коэффициент.

На рис. 4 представлена зависимость степенного коэффициента α в температурной зависимости теплопроводности от состава. Видно, что α снижается при увеличении концентрации Bi₂Te₃. Снижение степенного коэффициента в твердых растворах PbTe-Bi₂Te₃ связывается нами с появлением дополнительных центров рассеяния фононов при увеличении концентрации легирующей примеси.

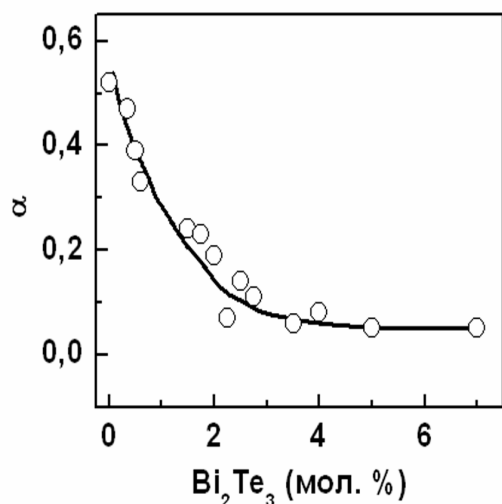


Рис. 4. Зависимость степенного коэффициента в температурной зависимости теплопроводности от содержания Bi_2Te_3 .

Согласно [13], для стехиометрического теллурида свинца общая теплопроводность до температур 400 – 500 К уменьшается по закону $\lambda \sim T^{-1}$ и полностью определяется фоновой составляющей. Как видно из рис. 4, степенной коэффициент теплопроводности, полученный нами для PbTe , отличается от значения, приведенного в [13]. Можно предположить, что отклонение $\lambda(T)$ от закона T^{-1} связано с влиянием на механизм теплопереноса как электронной составляющей

теплопроводности, так и изменения дефектной структуры.

Выводы

Получены температурные зависимости теплопроводности твердых растворов $\text{PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$ для интервала концентраций 0 – 7 мол.% Bi_2Te_3 .

На всех кривых наблюдается минимум при температурах 500 – 550 К. Предполагается, что увеличение теплопроводности при температурах выше 500 К связано с переходом в область собственной проводимости и появлением биполярной составляющей теплопроводности, вклад которой составляет ~ 60 – 70% при температуре ~ 670 К для различных составов.

Установлено, что старение образцов в течении 25 лет при 300 К не влияет на характер температурной зависимости теплопроводности, но приводит к незначительному снижению значений.

Установлено, что при увеличении концентрации Bi_2Te_3 наблюдается снижение степенного коэффициента в температурной зависимости теплопроводности ($\lambda \sim T^{-\alpha}$), что связывается с повышением дефектности исследуемых объектов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства: Справ. – К: Наукова думка, 1979.
2. Равич Ю.И., Ефимова Б.А., Смирнов И.А. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe , PbSe и PbS . – М: Наука, 1968.
3. Rowe D.M. CRC Handbook of Thermoelectrics. – Florida: Boca Raton, 1995.
4. Шелимова Л.Е., Карпинский О.Г., Константинов П.П., Авилов Е.С., Кретьова М.А., Нихезина И.Ю., Земсков В.С. Термоэлектрические материалы на основе промежуточных фаз в системах, образованных халькогенидами свинца и висмута // Перспектив-
- ные материалы. – 2009. – № 5. – С. 5-13.
5. Шелимова Л.Е., Карпинский О.Г., Константинов П.П., Авилов Е.С., Кретьова М.А. Структура и термоэлектрические свойства слоистых соединений в системах $\text{Ge}(\text{Sn}, \text{Pb})\text{Te-Bi}_2\text{Te}_3$ // Неорганические материалы. – 2004. – Т.40. – №5. – 530-540.
6. Kwon O.J., Park J., Yim J.H., Koo H., Kim J.Y., You H.W., Bae S.H., Kim J.S., Park C. The effect of micro-structure on the thermoelectric properties of $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-PbTe}$ alloy // Current Applied Physics. – 2011. – V. 11. – P. 5242-5245.
7. Ефимова Б.А., Захарюгина Г.Ф., Коломоец Л.А. Термоэлектрические свойства твердых растворов $\text{PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$ и

- PbSe-Bi₂Se₃ // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1968. – Т. 4. – № 1. – С. 32-38.
8. Su T., Zhu P., Ma H., Ren G., Chen L., Guo W., Iam Y. Electrical transport and high thermoelectric properties of PbTe doped with Bi₂Te₃ prepared by HPHT // Solid State Commun. – 2006. – V. 138. – № 12. – P. 580-584.
 9. Zhu P., Imai Yo., Isoda Yu., Shinohara Yo. Composition-dependent thermoelectric properties of PbTe doped with Bi₂Te₃ // Journal of Alloys and Compounds. – 2006. – V. 420. – P. 233-236.
 10. Zhu P.W., Imai Yo., Isoda Yu., Shinohara Yo., Jia X-P., Zou G-T. High thermoelectric properties of PbTe doped with Bi₂Te₃ and Sb₂Te₃ // Chinese Physics Letters. – 2005. – V. 22. – № 8. - P. 2103-2105.
 11. Платунов Е.С. Теплофизические измерения в монотонном режиме. – М: Энергия, 1972.
 12. Берман Р. Теплопроводность твердых тел. – М: Мир, 1979.
 13. Охотин А.С., Пушкарский А.С., Горбачев В.В. Теплофизические свойства полупроводников. – М: Атомиздат, 1972.

Стаття надійшла до редакції 28.05.2011

O.S. Vodorez, A.S. Bondarenko, E.I. Rogacheva

National Technical University “Kharkov Politechnic Institute”, 61002, Kharkov, Frunze Str., 21

THE TEMPERATURE DEPENDENCES OF THERMAL CONDUCTIVITY OF PbTe-Bi₂Te₃ SEMICONDUCTOR SOLID SOLUTIONS

The temperature dependences of thermal conductivity of the freshly prepared samples of PbTe-Bi₂Te₃ solid solutions (0 – 7 mol.% Bi₂Te₃) and samples, which aging for 25 years at 300 K, were investigated. It was established that all dependencies exhibits a minimum at the temperatures 500 – 550 K. The contribution of the bipolar thermal conductivity and the power coefficient in the temperature dependence of thermal conductivity were estimated.

Key words: PbTe-Bi₂Te₃ solid solutions, thermal conductivity, temperature, dependence, bipolar component, power coefficient.

О.С. Водоріз, О.С. Бондаренко, О.І. Рогачова

Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”

61002, Харків, вул. Фрунзе, 21, Україна

ТЕМПЕРАТУРНІ ЗАЛЕЖНОСТІ ТЕПЛОПРОВІДНОСТІ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ PbTe-Bi₂Te₃

Досліджено температурні залежності теплопровідності свіжоприготовлених зразків твердих розчинів PbTe-Bi₂Te₃ (0 – 7 мол.% Bi₂Te₃) і зразків, які старіли протягом 25 років при температурі 300 К. Встановлено, що на всіх залежностях спостерігається мінімум при температурах 500 – 550 К. Проведено оцінку внеску біполярної складової теплопровідності і степеневого коефіцієнта в температурній залежності теплопровідності.

Ключові слова: температурні залежності, теплопровідність, тверді розчини PbTe-Bi₂Te₃, біполярна складова, степеневий коефіцієнт.