

В.В. Прокопів¹, І.В. Горічок¹, Т.О. Семко¹, О.М. Матківський¹, Р.О. Дзумедзей¹,
Г.Д. Матеїк², О.П. Коневич¹

Механізми теплопровідності у пресованих термоелектричних матеріалах на основі сполук A_4B_6

¹Фізико-хімічний інститут Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна, e-mail: fcss@pu.if.ua

²Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу,
вул. Карпатська, 15, м. Івано-Франківськ, 76000, Україна

Проаналізовано фактори, що впливають на величину коефіцієнта теплопровідності термоелектричних матеріалів на основі телуриду свинцю отриманих методом пресування порошку. Представлено модель та визначено її параметри, що якісно і кількісно пояснює температурні залежності коефіцієнта теплопровідності PbTe та PbSnAgTe.

Ключові слова: плумбум телурид, тверді розчини, теплопровідність, пресування.

Стаття постуила до редакції 11.08.2018; прийнята до друку 15.09.2018.

Вступ

В інтервалі температур (200-300) К для активних елементів термоелектричних перетворювачів широко використовується плумбум телурид, що зумовлено як унікальністю його фізико-хімічних властивостей, так і відносно простою технологією отримання якісних кристалів. Однією з найбільш суттєвих проблем термогенераторів, і не лише на основі PbTe, є їх відносно низький коефіцієнт корисної дії – (6 - 9) %, підвищення якого, зокрема шляхом легування та створення твердих розчинів, є актуальною задачею[1].

У наших роботах [2-5] досліджено термоелектричні властивості (питома електропровідність, коефіцієнт термо-ЕРС, коефіцієнт теплопровідності) матеріалів на основі PbTe отриманих методом пресування порошку. Методики отримання зразків та вимірювання їх властивостей детально описані у вищезгаданих роботах. Однією з характерних особливостей представлених результатів є порівняно низькі значення коефіцієнта теплопровідності досліджуваних зразків ($\leq 0,005$ Вт/(см К)), що є важливим, з точки зору практичного використання. Особливо низькі значення величини k ($\approx 0,005$ Вт/(см К)) спостерігаються для твердих розчинів PbSnAgTe. Зважаючи на такі результати, метою даної роботи є детальний аналіз факторів, що впливають на низькі значення величини k , в тому числі і точність вимірювання методом радіального

теплогового потоку. Перед усім, зазначимо, що близькі до наших значення теплопровідності були отримані також для матеріалів ($Ag_{1-x}Pb_{18}BiTe_{20}$ та $PbTe-Ag_2Te$) у роботах [6] ($\approx 0,005$ Вт/(см К)) та [7] ($\approx 0,003 - 0,005$ Вт/(см К)).

I. Похибки вимірювання коефіцієнта теплопровідності

Найбільшим недоліком використаного у [2-5] методу вимірювання теплопровідності (метод радіального теплового потоку) є необхідність отримання зразків зі збереженням відношення їх довжини до діаметру $L/d \approx 4$, а також висвердлювання отвору вздовж осі крихкого зразка. Недотримання цих вимог, а також неточності при вимірюванні геометричних розмірів, збурення теплового фронту в околі термопар, може зумовлювати похибку ≈ 25 % [8].

Для визначення реальної похибки було проведено вимірювання теплопровідності фторопластових циліндричних зразків з $L/d \approx 1$, як і у досліджуваних термоелектричних брикетів. Середнє значення вимірюваного коефіцієнта теплопровідності становить $0,0027$ Вт/(К см) при табличному значенні $0,0025$ Вт/(К см). Тобто відносна похибка становить ≈ 10 %. Зважаючи на близькість значень теплопровідності фторопласту та наших зразків, можна надіятись, що похибка в обох випадках буде знаходитись в околі цього значення.

Таблиця 1

Залежність густини зразків від хімічного складу та технологічних факторів їх отримання*

Матеріал	Тиск прес. ГПа	Час прес., хв	Темп. відп., Т, К	Час відпалу, год	Густ., г/см ³	Рентг. густ., г/см ³
PbTe	2	15	500	5	8,19	8,268**
Pb ₁₇ Ag ₃ Te ₂₀	2	15	500	5	7,90	8,2517**
Pb ₁₆ Sn ₂ Ag ₂ Te ₂₀	2	15	500	5	7,88	8,3245**
Pb ₁₄ Sn ₄ Ag ₂ Te ₂₀	2	15	500	5	7,75	8,3207**
Pb ₁₄ Sn ₄ Ag ₂ Te ₂₀	1	30	770	0,25	7,05	

* – Всі зразки пресовані з порошку фракцій – (0,05-0,5) мм. ** – Порошок.

Також, використовуючи закон Відемана-Франца ($k_e/\sigma = L_0T$, де $L_0 = \pi^2/2 \cdot (k_B/e)^2$ – для виродженого напівпровідника і $L_0 = 2 \cdot (k_B/e)^2$ – для неvirодженого напівпровідника), здійснено розрахунок електронної складової теплопровідності окремих зразків. Для зразка складу Pb₁₈Ag₂Te₂₀, що, згідно наших вимірювань володіє одним з найнижчих коефіцієнтів теплопровідності, при температурі $T \approx 500$ К розраховане значення $k_e \approx 0.0012$ Вт/(см К), тоді як виміряне значення повної теплопровідності $k \approx 0.0016$ Вт/(см К). Якщо ж наші матеріали є неvirодженими, розраховані значення k_e будуть майже вдвічі меншими. Зважаючи на такі результати, можна вважати, що наші значення теплопровідності отримані методом радіального теплового потоку, є достовірними.

Одним з факторів, що впливає на теплопровідність пресованого зразка є його густина ($k \sim \rho$). З таблиці 1, видно, що зі збільшенням вмісту срібла та, особливо, олова, густина зразків, визначена методом Архімеда, зменшується. Варто зазначити, що рентгенівська густина при цьому, навпаки, зростає. І якщо у першому випадку зміни спостерігаються у першому знаку після коми, то у другому – в другому знаку. Зменшення густини пресованих зразків зумовлене ростом мікротвердості злитків при додаванні олова та срібла, що зменшує можливість їх ущільнення при прикладанні тиску. Так для невідпаленого зразка (Pb₁₆Sn₂Ag₂Te₂₀) мікротвердість становить 103,3 Н_V, тоді як для PbTe - ≈ 35 Н_V (Вимірювання проводили при навантаженні 300gf, час навантаження 10 с. Варто відзначити також зменшення мікротвердості зразка

тим, що на відміну від бездомішкового PbTe, пористість пресованих зразків твердих розчинів (Pb₁₆Sn₂Ag₂Te₂₀) є вищою (рис. 1).

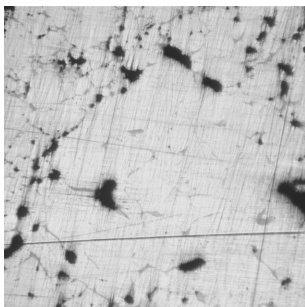
II. Механізми теплопровідності у пресованих матеріалах на основі пльомбум телуриду

Відомо [9], що у монокристалічних матеріалах основним механізмом розсіювання фононів є фонон-фононна взаємодія, яка зумовлює залежність $k \sim 1/T$. У пресованих зразках значним буде також вплив розсіювання на границях зерен. Причому, згідно [10], слабка температурна залежність теплопровідності, яка спостерігається для більшості досліджуваних зразків різних складів, вказує на те, що основним механізмом який визначає характер $k(T)$ є розсіювання на дефектах, причому, незалежно від типу дефектів.

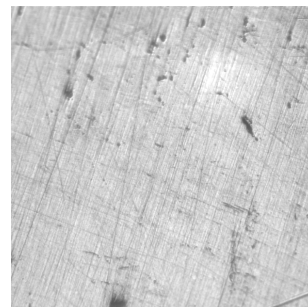
Для температур вище $\approx (450-500)$ К, на деяких зразках спостерігається ріст коефіцієнта теплопровідності. Аналогічні залежності, але чіткіше виражені внаслідок ширшого температурного діапазону вимірювання, отримано у [11] та [12], і у обох роботах збільшення теплопровідності з ростом температури вище екстремальної точки пояснено впливом біполярної провідності. Згідно [13] для біполярної теплопровідності

$$k = \frac{\sigma_n \sigma_p}{\sigma_n + \sigma_p} T (\alpha_n + \alpha_p)^2$$

Для температур нижче $\approx (700-750)$ К можна



а)



б)

Рис. 1. Мікрофотографії поверхні зразка Pb₁₄Sn₄Ag₂Te₂₀ (а) та PbTe (б) після відпалу при температурі 770 К 15 хв. (розмір зображення – 460x460 мкм²).

після відпалу на повітрі при 770 К, 15 хв до значення 93,5 Н_V). Такий висновок, зокрема, підтверджується

провести теоретичний розрахунок коефіцієнта теплопровідності ґрунтуючись на залежності [14]

$$k = 3c_v v_s l \quad (1)$$

тут c_v – питома теплоємність, v_s – швидкість звуку, l – довжина вільного пробігу фононів. Оскільки $l = v_s \tau$, то

$$k = 3c_v v_s^2 \tau \quad (2)$$

Враховуючи залежність даних параметрів від частоти –

$$k = 3 \int_0^{\omega_D} c_v(\omega) v_s(\omega)^2 \tau(\omega) d\omega \quad (3)$$

тут ω_D – частота Дебая.

У випадку високих температур ($T > T_D$, T_D – температура Дебая), а також нехтуючи різницею між фазовою і груповими швидкостями –

$$c_v(\omega) = \frac{3k\omega^2}{2\pi^2 v_s^3} \quad (4)$$

Час релаксації визначається механізмом розсіювання фононів. Найбільш вагомим механізмом є фонон-фононне розсіювання, а саме U-процеси, для яких τ визначається як:

$$\tau_U(\omega) = \frac{(6\pi^2)^{1/3}}{2} \frac{\overline{M} v_s^3}{k V^{1/3} \gamma \omega^2 T} \quad (5)$$

де, M – приведена маса атомів матриці, V – атомний об'єм, γ – параметр Грюнайзена.

Проте, за умов реалізації лише даного механізму розсіювання фононів пояснити отримані експериментальні дані неможливо (рис. 2). Суттєве зниження коефіцієнта теплопровідності, на нашу думку, забезпечується активним розсіюванням фононів на границях зерен. Згідно [14], час релаксації для даного механізму становить

$$\tau_B(\omega) = \frac{L}{v_s} P_B \quad (6)$$

тут L – розмір зерен, P_B – коефіцієнт, що враховує особливості природи матеріалу (Наприклад, для

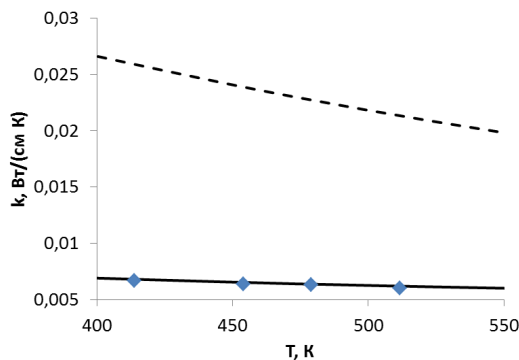


Рис. 2. Залежність коефіцієнта теплопровідності від температури: точки – експериментальні дані для нелегованого PbTe, пресованого під тиском 1,5 ГПа та відпаленого при 770 К; верхня крива – розрахунок на основі припущення про домінування U-процесів у розсіюванні фононів, нижня крива – з врахуванням U-процесів та розсіювання на границях зерен.

InGaAs $P_B = 1,3 \cdot 10^{-3}$). Для наших зразків, приймаючи середній розмір частинок рівним 200 мкм, задовільної кореляції теоретичної кривої $k(T)$ з експериментальними даними досягнуто при значенні $P_B = 0,2 \cdot 10^{-4}$ (рис.2).

Додаткове зниження теплопровідності, яке спостерігається для твердих розчинів системи Pb(Sn)-Ag-Te[5] може бути пояснене як реалізацією механізмів розсіювання на точкових дефектах так і на границях включень додаткових фаз. У випадку першого з них час релаксації визначатиметься, як

$$\tau_{PD}(\omega) = \frac{4\pi v_s^3}{V \omega^4} \left(\sum_i f_i \left(1 - \frac{m_i}{m}\right)^2 + \sum_i f_i \left(1 - \frac{r_i}{r}\right)^2 \right)^{-1} \quad (7)$$

Для іншого

$$\tau_D(\omega) = \frac{k^3}{\omega^4 h^3} \cdot \frac{4T_D^3}{3N_i R^2} \quad (8)$$

тут f_i – атомна частка атомів домішки, m_i/m – відношення атомних мас домішкового та матричного атомів, r_i/r – відношення атомних радіусів домішкового та матричного атомів, N_i – концентрація включень додаткової фази, R – їх радіус.

Припускаючи, що у твердом розчині $Pb_{14}Sn_4Ag_2Te_{20}$ близько 30 % атомів катіонної підгратки заняті домішкою, атомна маса якої вдвоє менша за масу матричного атома, розрахункова крива $k(T)$ передбачає значно нижчі значення теплопровідності, ніж це спостерігається експериментально. Тому, можна припустити, і це припущення підтверджується даними X-променевої дифрактометрії, що лише атоми олова розчиняються у катіонній підгратці у повному обсязі, а більшість введеного стрібла – утворює включення додаткових фаз [5]. Приймаючи таку модель, розрахункова крива корелює з експериментальними даними значно краще (рис. 3).

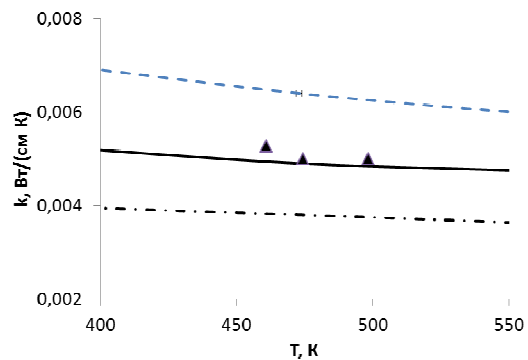


Рис. 3. Залежність коефіцієнта теплопровідності від температури: точки – експериментальні дані для зразка $Pb_{14}Sn_4Ag_2Te_{20}$; верхня крива – розрахунок на основі припущення про домінування U-процесів у розсіюванні фононів та розсіювання на границях зерен, нижня крива – з врахуванням U-процесів, розсіювання на границях зерен та розсіювання на домішках в кількості 30 ат.%, середня крива – з врахуванням U-процесів, розсіювання на границях зерен та розсіювання на домішках в кількості 20 ат.%.

Висновки

1. Для нелегованого плюмбум телуриду отриманого методом пресування порошку температурні залежності коефіцієнта теплопровідності характеризуються двома ділянками: до температури 500 К експериментальні дані інтерпретовано в рамках моделі розсіювання фононів на фононах (U-процеси) та фононів на границях зерен; при вищих температурах визначальною є біполярна складова теплопровідності.

2. Для твердих розчинів $PbSnAgTe$ додатковими факторами, що призводять до зменшення коефіцієнту теплопровідності є розсіювання фононів на точкових дефектах, концентрація яких у зразках є досить високою, та вища пористість пресованих зразків твердих розчинів у порівнянні з зразками

бездомішкового $PbTe$.

Робота виконана в рамках проектів МОН України, державні реєстраційні номери 0117U006425 та 0117U002407.

Прокопів В.В. - кандидат фізико-математичних наук, професор, завідувач кафедри фізики і хімії твердого тіла;

Горічок І.В. – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник, професор;

Семко Т.О. – науковий співробітник;

Матківський О.М. – науковий співробітник;

Дзумедзей Р.О. – науковий співробітник;

Матеїк Г.Д. – кандидат фізико-математичних наук, доцент;

Коневиц О.П. – магістрант.

- [1] Li-Dong Zhao, Vinayak P. Dravid, and Mercouri G. Kanatzidis *Energy Environ. Sci.*, 7, 251 (2014).
- [2] І.В. Горічок, І.М. Ліщинський, С.І. Мудрий, О.С. Оберемок, Т.О. Семко, І.М. Хацевич, О.М. Матківський, Г.Д. Матеїк, Р.О. Дзумедзей, *SEMST* 14(3), 53 (2017).
- [3] I.V. Horichok, M.O. Galushchak, O.M. Matkivskiy, I.P. Yaremij, R.Ya. Yavorskyj, V.S. Blahodyr, O.I. Varunkiv, T.O. Parashchuk, *JNEP* 9(5), 05022 (2017).
- [4] Ihor Horichok, Rasit Ahiska, Dmytro Freik, Lyubomyr Nykyruy, Stepan Mudry, Ostap Matkivskiy, Taras Semko, *Journal of Electronic Materials* (DOI 10.1007/s11664-015-4122-9) 45(3), 1576 (2015).
- [5] М.О. Галушак, І.В. Горічок, Т.О. Семко, С.І. Мудрий, С.В. Оптасюк, Р.О. Дзумедзей, *Фізика і хімія твердого тіла* 18(2), 211 (2017).
- [6] Yanzhong Pei, Aaron La Londe, Shiho Iwanaga and G. Jeffrey Snyder, *Energy Environ. Sci.* 4, 2085 (2011).
- [7] Oliver Falkenbachr, Andreas Schmitzz, David Hartung, Torben Dankworf, Guenter Koch, Lorenz Kienlea, Peter J. Klar, Eckhard Muellerrand Sabine Schlechtr. *Thermoelectric Properties of Nanostructured AgPbmBiTem+2. The 2014 International Conference on Thermoelectrics, July 6-10, 2014 (Nashville, Tennessee, USA, 2014).*
- [8] Д.М. Фреїк, Р.Я. Михайльонка, В.М. Кланічка, *Фізика і хімія твердого тіла* 5(1), 173 (2004).
- [9] Eric S. Toberer, Alex Zevalkink, G. Jeffrey Snyder, *J. Mater. Chem.* 21, 15843 (2011).
- [10] Ю.И. Равич, И.А. Смирнов, В.В. Тихонов, *ФТП* 7(2), 206 (1967).
- [11] Pei Y.-L., Liu Y., *Journal of Alloys and Compounds* 514, 40 (2012).
- [12] Е.И. Рогачева, И.М. Кривулькин, *ФТТ* 43(6), 1000 (2001).
- [13] О.И. Марков, Доклады 13 Межгосударственного семинара (ноябрь 2012 г) «Термоэлектрики и их применение». С.180-185.
- [14] K.K. Choudhary, D. Prasad, K. Jayakumar, D. Varshney, *Internationale Journal of Nanoscience* 8(6), 551 (2009).

V.V. Prokopiv¹, I.V. Horichok¹, T.O. Semko¹, O.M. Matkivskiy¹, R.O. Dzumedzey¹,
H.D. Mateik², O.P. Konevych¹

Thermal Conductivity Mechanisms in Compressed Thermoelectric Materials Based on A_4B_6 Compounds

¹Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University, 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, E-mail: fcss@pu.if.ua

²Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas, 15, Karpatska Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine.

The factors influencing the value of the thermal conductivity coefficient of thermoelectric materials based on lead telluride obtained by powder pressing method have been analyzed. The model is presented and its parameters are defined, which explains qualitatively and quantitatively the temperature dependences of the thermal conductivity coefficient of $PbTe$ and $PbSnAgTe$.

Keywords: Lead telluride, solid solutions, thermal conductivity, pressing.