

Перспективные термоэлектрические преобразователи энергии. Теплопроводность дителлурида таллия и сурьмы

Н. Л. Крамынина, Н. В. Лугуева, С. М. Лугуев

Исследован коэффициент теплопроводности TlSbTe_2 в температурном интервале 80 – 450 К и давлении до 0,35 ГПа. Определены механизмы теплопереноса в этой области температур и давлений. Установлено, что повышение давления приводит к росту коэффициента теплопроводности. Экспериментально определен параметр Бриджмена, характеризующий объемную зависимость теплопроводности.

Ключевые слова: теплопроводность, теллурид таллия и сурьмы.

The thermal conductivity coefficient of TlSbTe_2 was investigated in the temperature range 80 – 450 K and pressures up to 0.35 GPa. The mechanisms of heat transfer were determined in this temperature and pressure range. It was found that the thermal conductivity coefficient of TlSbTe_2 increases with the increase of pressure. The Bridgman parameter defining the volume dependence of thermal conductivity was determined experimentally.

Key words: thermal conductivity, thallium antimony telluride.

Введение

Дителлурид таллия и сурьмы TlSbTe_2 — перспективный материал для термоэлектрических преобразователей энергии. Для оценки условий и возможностей его технического применения необходимы данные о коэффициенте теплопроводности к. В литературе имеются данные о теплопроводности горячепрессованного TlSbTe_2 , рассчитанные из экспериментальных данных по термодиффузии и расчетных данных теплоемкости [1]. Представляет интерес исследование теплопроводности поликристаллов TlSbTe_2 , полученных из расплава, для выяснения влияния технологической предыстории материала на величину коэффициента теплопроводности. Наряду с этим исследование температурной и барической зависимостей к важно для понимания процессов переноса тепла, связанных с динамикой кристаллической решетки. В настоящей работе приведены результаты исследования коэффициента теплопроводности полученных из расплава

образцов TlSbTe_2 в интервале температур 80 – 450 К, а также при всестороннем давлении до 0,35 ГПа в температурном интервале 273 – 450 К с целью изучения особенностей теплопереноса в этом соединении.

Методики и материалы исследования

Образцы TlSbTe_2 получали сплавлением элементарных компонентов. Смесь порошков таллия, сурьмы и теллура, взятых в стехиометрическом соотношении, плавил в вакуумированных отпаянных ампулах из кварца. Затем полученные поликристаллы подвергали гомогенизирующему отжигу при 500 К в течение 200 ч. В результате были получены однофазные и однородные образцы TlSbTe_2 для исследований теплопроводности.

Измерения коэффициента теплопроводности выполняли на двух экспериментальных установках. На установке 1, аналогичной установке типа “А”, описание которой приведено в [2], исследования к прово-

дили в вакууме в интервале температур 80 – 450 К абсолютным стационарным методом, основанном на создании линейного теплового потока через исследуемый образец. В области температур 160 – 250 К измерения проводили также в квазистационарных условиях с использованием переохлажденного этилового спирта в качестве хладагента. Температурный дрейф при этом не превышал 0,5 К в час. Погрешность измерения составляла 2 – 4 % в зависимости от области температур. На установке 2 исследования κ в зависимости от всестороннего сжатия проводили абсолютным методом при стационарном тепловом режиме. Измерения осуществляли как в изобарических условиях в температурном интервале 273 – 450 К, так и в изотермических условиях в интервале давлений до 0,35 ГПа с шагом 0,05 ГПа. Погрешность измерений κ на этой установке не превышает 6%. Конструкции установок позволяют одновременно с измерениями κ на тех же образцах проводить измерения электропроводности σ и термоЭДС α .

Результаты и их обсуждение

В интервале температур 80 – 450 К на установке 1 был измерен коэффициент теплопроводности поликристаллического TiSbTe_2 . Результаты этих измерений представлены на рис. 1. На этом же рисунке приведены результаты из работы [1]. Сравнение полученных данных с литературными показало, что величина коэффициента теплопроводности исследованных нами поликристаллов TiSbTe_2 несколько ниже данных, приведенных в работе [1].

В исследованном интервале температур коэффициент теплопроводности снижается при возрастании температуры. Электронная компонента теплопроводности κ_e была рассчитана по закону Видемана – Франца

$$\kappa_e = L\sigma T, \quad (1)$$

где L — число Лоренца, которое рассчитывали на основе экспериментальных данных σ и α с учетом степени вырождения электронного газа в предположении, что рассеяние носителей тока происходит в основном на акустических колебаниях кристаллической решетки. Значения решеточной компоненты коэффициента теплопроводности κ_r определяли как разность между экспериментальными значениями κ и значениями κ_e . Температурные зависимости κ_r и κ_e также представлены на рис. 1. Расчеты показали, что носители заряда играют заметную роль в теплопереносе в TiSbTe_2 . С ростом температуры вклад электронной компоненты в теплоперенос снижается

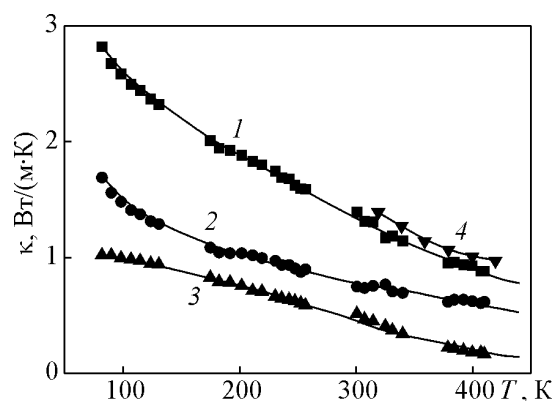


Рис. 1. Температурные зависимости коэффициента теплопроводности (1), решеточной компоненты (2), электронной компоненты (3) поликристаллов TiSbTe_2 . Данные работы [1] – 4.

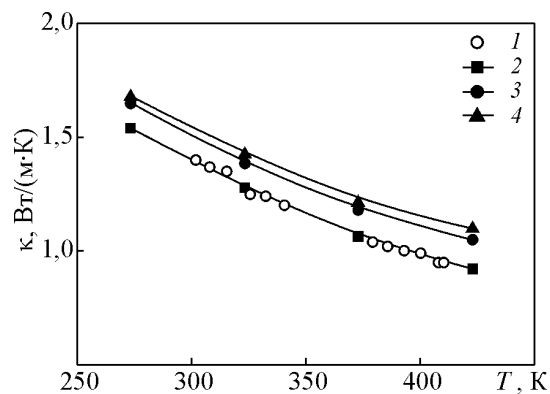


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента теплопроводности поликристаллов TiSbTe_2 при различных изобарических условиях: 1 — в вакууме (установка 1); 2 — при атмосферном давлении, 3 и 4 — при давлении 0,2 и 0,35 ГПа, соответственно, (установка 2).

от 40% от общей теплопроводности при 80 К до 28% при 440 К. Дителлурид таллия и сурьмы имеет низкую величину решеточной теплопроводности, что связано с высокой дефектностью этого материала. В катионной подрешетке статистически расположены атомы Тl и Sb, которые почти вдвое отличаются друг от друга по массе. Большая разница в атомных весах катионов приводит к значительному рассеянию фононов и, как следствие, к низким значениям решеточной теплопроводности. Эксперимент показал, что величина решеточной теплопроводности обратно пропорциональна температуре. Такая зависимость в области температур выше максимума теплопроводности характерна для переноса тепла акустическими фононами при рассеянии их в результате трех-фононных процессов переброса.

Температурные зависимости коэффициента теплопроводности TiSbTe_2 при различных изобарических режимах, полученные на установке 2, пред-

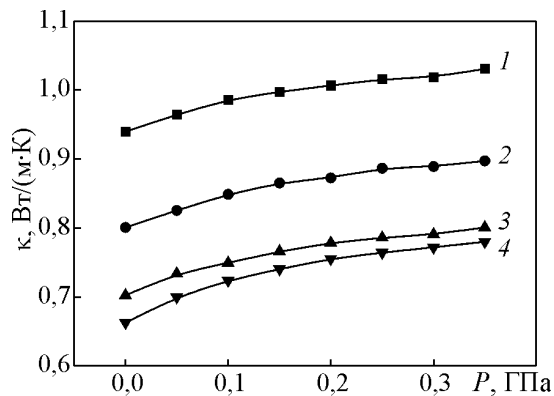


Рис. 3. Барические зависимости решеточной составляющей теплопроводности TlSbTe_2 при фиксированных температурах: 1 — 273 К, 2 — 323 К, 3 — 373 К, 4 — 423 К.

ставлены на рис. 2. На кривую температурной зависимости теплопроводности при атмосферном давлении нанесены точки, полученные на установке 1. Результаты, полученные на обеих установках, совпадают в пределах ошибок эксперимента. Как видно из этого рисунка, теплопроводность снижается с ростом температуры как при атмосферном давлении, так и при давлении 0,35 ГПа.

На рис. 3 представлены барические зависимости решеточной составляющей теплопроводности TlSbTe_2 при четырех фиксированных температурах: 273, 323, 373 и 423 К. При всех этих температурах теплопроводность растет с повышением давления. При всестороннем сжатии происходит уменьшение объема кристалла V и обусловленное этим изменение частот колебаний решетки, снижение ангармонизма решеточных колебаний, увеличение сил взаимодействия между атомами [3], что проявляется в возрастании температуры Дебая θ и уменьшении параметра Грюнаизена γ [4]. Поскольку $\kappa \sim \theta^3 \gamma^{-2}$, то при повышении давления растет и теплопроводность. Теплопроводность кристаллов под давлением возрастает также вследствие снижения вероятности фонон-фононного рассеяния. С ростом давления происходит смещение частот фононов: высокочастотных в область более высоких частот, а низкочастотных в область низких частот [6]. Результатом этого является увеличение энергетической щели между акустическими и оптическими фононами, снижение вероятности рассеяния переносящих тепло фононов оптическими и возрастание теплопроводности с давлением.

Объемная зависимость теплопроводности выражается параметром Бриджмена [3]:

$$g = - \left(\frac{\partial \ln \kappa}{\partial \ln V} \right)_T = B_T \left(\frac{\partial \ln \kappa}{\partial P} \right)_T,$$

где V — объем образца, B_T — изотермический модуль объемного сжатия. На основе экспериментальных барических зависимостей коэффициента теплопроводности по этой формуле рассчитан параметр Бриджмена TlSbTe_2 для четырех температур. Величина параметра Бриджмена при 273 К равна 8, с повышением температуры возрастает и при 473 К $g = 13$. Аналогичное возрастание параметра Бриджмена с температурой наблюдали для CuCl [5], солей щелочных металлов [6], ZnS [7], в которых наблюдали рост g при возрастании температуры, который авторы объясняли увеличением участия продольных акустических фононов в теплопереносе с ростом температуры. Величина параметра Бриджмена прямо пропорциональна величине параметра Грюнаизена. Поскольку γ для продольных акустических фононов выше, чем для поперечных, то происходит рост g .

Выводы

В результате проведенных исследований получены данные о величине и температурной зависимости коэффициента теплопроводности TlSbTe_2 в интервале температур 80 – 450 К. Установлено, что теплоперенос в этой температурной области осуществляется колебаниями решетки и носителями тока. Вклад электронной компоненты в теплоперенос снижается с ростом температуры. Экспериментальные исследования барической зависимости коэффициента теплопроводности позволили определить параметр Бриджмена g . Температурная зависимость параметра Бриджмена указывает на усиление с ростом температуры роли продольных акустических фононов в теплопереносе.

Литература

1. Kurosaki K., Uneda H., Muta H., Yamanaka Sh. Thermoelectric properties of thallium antimony telluride. *Journal of Alloys and Compounds*, 2004, v. 376, no. 1, p. 43 – 48.
2. Девяткова Е.Д., Петров А.В., Смирнов И.А., Мойжес Б.Я. Плавленный кварц как образцовый материал при измерении теплопроводности. *ФТТ*, 1960, т. 1, № 4, с. 738 – 746.
3. Slack G.A. The Thermal Conductivity of Nonmetallic Crystals. *Solid State Phys.*, 1979, v. 34, p. 1 – 71.
4. Родионов К.П. Зависимость параметра Грюнаизена твердого тела от давления. *ФММ*, 1969, т. 17, № 5, с. 1120 – 1123.
5. Slack G.A., Andersson P. Pressure and temperature effects on the thermal conductivity of CuCl . *Phys. Rev.*, 1982, v. B26, no. 4, p. 1873 – 1881.

6. Slack G.A., Ross R.G. Thermal conductivity under pressure and through phase transitions in solid alkali halides. J. Phys. C: Solid State Phys., 1985, v. 18, no. 20, p. 3957 – 3980.
7. Лугуева Н.В., Крамынина Н.Л., Лугуев С.М. Теплопроводность поликристаллического ZnS при всестороннем сжатии. ФТТ, 2001, т. 43, № 2, с. 222 – 225.

Крамынина Нина Леонидовна — Институт физики Дагестанского научного центра РАН (г. Махачкала), научный сотрудник. Специалист в области теплопроводности твердых тел, высокого давления.

Лугуева Наталия Васильевна — Институт физики Дагестанского научного центра РАН (г. Махачкала), кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области тепловых и термоэлектрических свойств твердых тел.

Лугуев Садык Магомедович — Институт физики Дагестанского научного центра РАН (г. Махачкала), кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник. Специалист в области тепловых и термоэлектрических свойств твердых тел. E-mail: luguev.if@mail.ru.