

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ЭКСТРУДИРОВАННЫХ ОБРАЗЦОВ ТВЕРДОГО РАСТВОРА  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ Б.Ш. БАРХАЛОВ<sup>1</sup>, М.М. ТАГИЕВ<sup>1,2</sup>, Г.З. БАГИЕВА<sup>1</sup>,  
Р.Ю. АЛИЕВ<sup>1</sup>, К.И. МАГЕРРАМОВА<sup>1</sup><sup>1</sup>Институт Физики им. Г.М. Абдуллаева НАН Азербайджана, Баку<sup>2</sup>Азербайджанский Государственный Экономический Университет, Баку

bbarhal@mail.ru

Исследовано влияние размеров зерен на теплопроводность наноструктурированных экструдированных образцов твердого раствора  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ . Выявлено, что теплопроводность исследованных образцов зависит от размеров зерен исходного порошка, использованного для изготовления образцов - с уменьшением размеров зерна значения коэффициента теплопроводности  $\chi$  уменьшаются. Установлено, что для всех исследованных образцов в интервале температур 90-300 К доля электронной составляющей коэффициента теплопроводности  $\chi_e$  не превышает 1 % от общей теплопроводности, и в исследованных твердых растворах тепло переносится, в основном, колебаниями решетки (фононами). При этом, чем меньше размеры кристаллитов (зерен), тем больше вероятность рассеяния фононов на дефектах и на границах, и тем меньше значение теплопроводности.

**Ключевые слова:** наноструктурирование, экструзия, теплопроводность, зерно, граница раздела, межзеренные границы, точечные дефекты, фононы.

**PACS:** 65.60.+a, 65.90.+i

Термоэлектрические материалы термоэлектрических охладителей, применяемых для охлаждения фотоприемников различного назначения работают в условиях переменных температурных градиентов, а термоэлектрики на основе халькогенидов висмута и сурьмы, полученные методом кристаллизации из расплава недостаточно механически устойчивы, так как легко разрушаются по плоскостям спайности, что сказывается на сроках службы охлаждающих термоэлектрических модулей. Поэтому в настоящее время интерес вызывают термоэлектрические мелкозернистые материалы, которые более механически прочны, чем материалы, полученные кристаллизацией из расплава, а увеличение термоэлектрической эффективности, в них можно достичь за счет уменьшения решеточной теплопроводности в результате возрастания рассеяния фононов на границах зерен и структурных дефектах внутри зерен.

Одним из способов получения мелкозернистых материалов является метод экструзии. Полученные экструзией материалы обладают мелкодисперсной структурой, текстурой, пониженной теплопроводностью, более высокой механической прочностью, а также устойчивостью к термическим воздействиям.

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 фильеру).

Данная работа посвящена исследованию влияния размеров зерен на теплопроводность наноструктурированных экструдированных образцов твердого раствора  $p\text{-Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ .

Для получения образцов были использованы теллур марки "ТВ-Ч", висмут - "Ви-0000", сурьма - "Су-0000". Реакция синтеза проводилась в откачанном объеме с остаточным давлением  $\sim 10^{-2}$  Па. Компоненты твердого раствора, взятые в расчетных соотношениях, сплавлялись при температуре  $\sim 900$  К в откачаных кварцевых ампулах в течение 6 ч, при непрерывном перемешивании вещества в ней качанием. Монокристаллы были получены методом Бриджмена, а экструдированные образцы были изготовлены из порошков синтезированного материала с размерами зерен 12,8; 14,3; 19; 40 нм. Для получения экструдированного материала термоэлектрический материал предварительно измельчался до размеров меньше 50 мкм и дальнейшее измельчение полученного порошка проводилось в планетарной шаровой мельнице марки АГО-2У. Полученные порошки прессовали методом одноосного прессования под давлением 4 Т/см<sup>2</sup>, экструзия полученных брикетов проводилась под давлением 8 Т/см<sup>2</sup> при температуре  $\sim 660$  К со скоростью 4 мм/мин.

Известно, что электропроводность и термо-эдс определяются электронными свойствами вещества. На электропроводность и термо-эдс можно влиять, меняя концентрацию носителей заряда, но возможностей снижения теплопроводности имеется гораздо меньше. Теплопроводность есть сумма теплопроводности электронов  $\chi_e$  и теплопроводности фононов (решеточная теплопроводность)  $\chi_p$ :

$$\chi = \chi_e + \chi_p$$

Решеточную теплопроводность можно уменьшить за счет рассеяния фононов на точечных дефектах и на границах зерен. На точечных дефектах сильнее рассеиваются коротковолновые фононы, а на границах зерен длинноволновые. В поликристаллических образцах межзеренные границы и приповерхностные слои зерен всегда содержат

большое количество дефектов [1, 2], которые деформируют решетку и эффективно рассеивают фононы, повышая тепловое сопротивление образцов. В полупроводниковых твердых растворах наибольший вклад в теплопроводность дают длинноволновые фононы, т.к. коротковолновые фононы сильно рассеиваются на имеющихся в большом количестве точечных дефектах [3].

Межзеренные границы, в общем случае, двояким образом влияют на электронные свойства материала. Во-первых, потенциальные барьеры, создаваемые межзеренными границами, существенно уменьшают подвижность носителей заряда, что приводит к увеличению эффективного удельного сопротивления полупроводника. Во-вторых, межзеренные границы - это оборванные связи, которые могут являться ловушками носителей и притягивать к себе примеси или собственные дефекты. Таким образом, можно предполагать, что за счет снижения размеров зерен можно заметно уменьшить решеточную теплопроводность.

На рис. 1 представлены температурные зависимости коэффициента теплопроводности  $\chi$  для монокристаллического образца и экструдированных образцов твердого раствора  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  с различными размерами зерен.

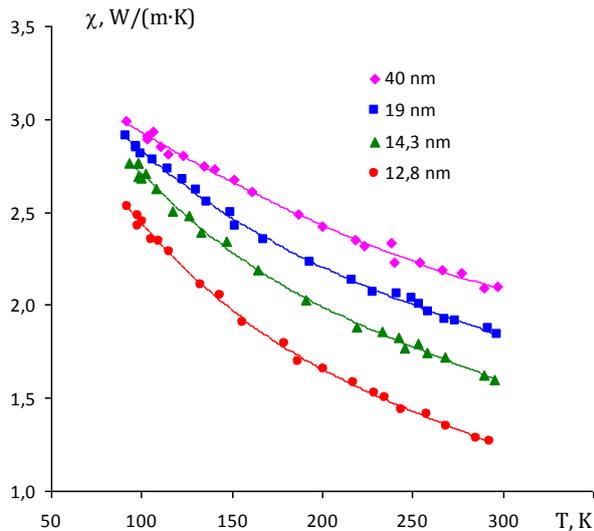


Рис. 1. Зависимость коэффициента теплопроводности для наноструктурированных экструдированных образцов  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  с различными размерами зерен

Из рис. 1 видно, что для всех образцов исследованного твердого раствора коэффициент теплопроводности в интервале температур 80-300 К уменьшается с ростом температуры как  $\chi \sim T^{-1}$  (закон Эйкена) и теплопроводность исследованных образцов зависит от размеров зерен исходного порошка, использованного для изготовления исследованных образцов. Так, например, с уменьшением размеров зерна от 40 нм до 12,8 нм коэффициент теплопроводности  $\chi$  при 300 К уменьшается от 2,10 до 1,27 Вт/(м·К), т.е.  $\sim 1,7$  раза.

Для выяснения влияния на механизм теплопроводности образцов температуры и размера

зерен нами были вычислены решеточные  $\chi_p$  и электронные  $\chi_e$  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  $\sigma$  - 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 полученных нами экспериментальных значений коэффициента термоэдс  $\alpha$  и удельной электропроводности  $\sigma$ .

Результаты вычислений показали, для всех исследованных образцов в интервале температур 80-300 К доля электронной составляющей коэффициента теплопроводности  $\chi_e$  не превышает 1 % от общей теплопроводности, и в исследованных твердых растворах тепло переносится, в основном, колебаниями решетки (фононами). Поэтому можно считать, что снижение общей теплопроводности связано, в основном, с уменьшением решеточной теплопроводности. При этом, чем меньше размеры кристаллитов (зерен), тем больше вероятность рассеяния фононов на дефектах и на границах, и тем меньше значение теплопроводности

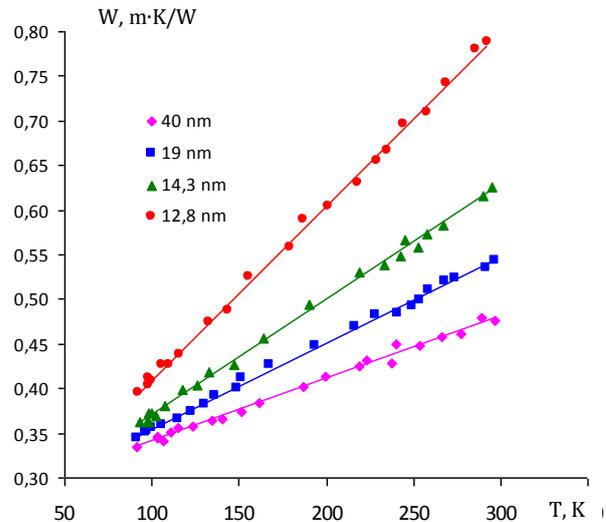


Рис.2. Зависимость решеточного теплового сопротивления образцов  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  с различными размерами зерен.

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 тепловое 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.

Таким образом, за счет снижения размеров зерен можно заметно уменьшить решеточную теплопроводность наноструктурированных материалов, что и наблюдается в исследованных нами образцах.

- 
- [1] *В.М. Косевич, В.М. Иевлев, Л.С. Палатник* Структура межкристаллических и межфазных границ. М., Металлургия, 1980, с. 256
- [2] *Б. Чалмерс* Структура межкристаллических и межзеренных границ, М., Мир, 1980, с. 310
- [3] *Д.П. Булат, И.А. Дробкин, В.В. Каратаев, В.Б. Освенский, Д.А. Пиенай-Северин*, ФТТ, 2010, т. 53, с. 1712
- [4] *А.С. Охотин, А.С. Пушкарский., В.В. Горбачев* Теплофизические свойства полупроводников. М., Атомиздат, 1972, 200 с.
- [5] *И.А. Смирнов., В.И. Тмарченко* Электронная теплопроводность в металлах и полупроводниках. Л., Наука, 1977, 151 с.