

Ніколаєнко Г.О., Водоріз О.С.,
Рогачова О.І., докт. фіз.-мат. наук
Тавріна Т.В. канд. фіз.-мат. наук, доцент
Лісачук Г.В., докт. техн. наук, професор

Національний Технічний Університет
«Харківський Політехнічний Інститут»,
вул. Кирпичова, 2, Харків, 61002, Україна

ТЕПЛОПРОВІДНІСТЬ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ

$PbSe_{1-x}Te_x$ ($x = 0 - 0.04$)

Одержано залежність ґраткової теплопровідності λ_L пресованих зразків твердих розчинів $PbSe_{1-x}Te_x$ від складу ($x = 0 - 0.04$) за температури 325 К. На кривій $\lambda_L(x)$ виявлено максимум поблизу $x = 0.0075$. Вимірювання температурної залежності λ_L в інтервалі 150 - 600 К показало, що концентраційна аномалія в цьому ж інтервалі складів спостерігається і на залежності степеневого коефіцієнта β у температурній залежності λ_L від складу. Немонотонний характер залежностей $\lambda_L(x)$ і $\beta(x)$ пов'язується з критичними явищами, що супроводжують перехід перколяційного типу від розведених до концентрованих твердих розчинів. При дослідженні і практичному застосуванні твердих розчинів $PbSe_{1-x}Te_x$ необхідно враховувати немонотонний характер зміни теплопровідності зі складом. Бібл. 15, рис. 3.

Ключові слова: тверді розчини $PbSe_{1-x}Te_x$, теплопровідність, склад, температура, перколяція.

Вступ

Напівпровідникові ізовалентні та ізоструктурні тверді розчини (ТР) заміщення $PbSe_{1-x}Te_x$ – перспективні середньотемпературні термоелектричні (ТЕ) матеріали [1,2]. Оскільки ефективність використання ТЕ матеріалів визначається добротністю ZT ($ZT = S^2\sigma T/\lambda$, де S – коефіцієнт Зеебека, σ – електропровідність, λ – загальна теплопровідність і T – абсолютна температура), одним із шляхів підвищення ZT є зниження λ . Теплопровідність напівпровідника включає дві основні складові - ґраткову (λ_L) і електронну (λ_e), які відображають розподіл теплового потоку у речовині фононами і електронами провідності [1,2]. Посилити розсіювання фононів і, як наслідок, знизити λ_L , не впливаючи негативно на електронні властивості (S , σ) залишається актуальною проблемою ТЕ матеріалознавства [1 – 3].

Експериментально теплопровідність полікристалічних ТР $PbSe_{1-x}Te_x$ досліджували в багатьох роботах [4 – 6], де основна увага приділялась складам з боку $PbTe$. Так, в [4,5] загальна λ знижувалась з ростом вмісту Se до $x \sim 0.5$, а потім знову зростала. В [6] було показано, що λ_L також знижується з ростом вмісту Se до $x = 0.25$, що на думку авторів обумовлено розсіюванням

фононів через локальну деформацію, викликану різницею мас атомів Te і Se . Теоретичний розрахунок λ_L , проведений авторами [7] показав, що за кімнатної температури при $x = 0.5$ спостерігається максимальне зниження λ_L на $\sim 30\%$ в порівнянні з λ_L сполук $PbTe$ і $PbSe$.

Раніше в ряді робіт, огляд яких наведено в [8], були виявлені аномалії на ізотермах властивостей, в тому числі і теплопровідності у твердих розчинах на основі сполук IV-VI при малому вмісті другого компонента ($\sim 0.5-1.5$ ат. %). За припущенням авторів цих робіт концентраційні аномалії пов'язані з наявністю фазових переходів перколяційного типу при переході від розведених до концентрованих твердих розчинів.

Аномальна ділянка зростання теплопровідності на залежності $\lambda(x)$ за кімнатної температури спостерігалася і авторами [9] у ТР $PbSe_{1-x}Te_x$ з боку $PbTe$ в інтервалі $x = 0.9925 - 0.9875$. Представляло інтерес з'ясувати чи буде проявлятися аналогічний ефект у цих же ТР $PbSe_{1-x}Te_x$ тільки з боку $PbSe$. Тому, в роботі [10] було проведено дослідження концентраційних залежностей мікротвердості H , S , σ литих і пресованих полікристалічних зразків ТР $PbSe_{1-x}Te_x$ ($x = 0 - 0.045$) за кімнатної температури і поблизу $x = 0.01$ виявлено ділянки аномального зниження H та S і зростання σ . Проте, теплові властивості цих зразків не були вивчені.

Дана робота присвячена дослідженню впливу складу і температури на теплопровідність твердих розчинів на основі селеніду свинцю у системі $PbSe_{1-x}Te_x$ ($x = 0 - 0.04$).

Експеримент

Полікристалічні зразки $PbSe_{1-x}Te_x$ ($x = 0, 0.0025, 0.005, 0.01, 0.0125, 0.015, 0.0175, 0.035, 0.04$) були синтезовані шляхом сплавлення вихідних елементів у вакуумованих кварцових ампулах за температури 1380 К з наступним гомогенізуючим відпалом за температури 870 К протягом 240 год. Всі зразки мали p -тип провідності. Для вимірювання теплопровідності із литих злитків виготовлялись гарячепресовані зразки циліндричної форми діаметром 15 мм і висотою 5.5 мм (температура пресування 650 К, тиск 0.4 ГПа, час витримки під навантаженням 10 с) з наступним відпалом за температури 720 К протягом 250 год.

Теплопровідність вимірювалась в інтервалі температур 150 - 600 К на приладі ВТ- λ -400 методом динамічного калориметра в режимі монотонного нагріву. Для кожного зразка було проведено три вимірювання λ . Відносна похибка вимірювань не перевищувала 5 %. Граткова складова теплопровідності λ_L виділялась із загальної теплопровідності шляхом віднімання електронної складової λ_e , яка розраховувалась за законом Відемана-Франца $\lambda_e = L\sigma T$ (для виродженого напівпровідника число Лоренца $L = \pi^2 k^2 / 3e = 2.45 \cdot 10^{-8}$ Вт·Ом·К⁻² [11]). Електропровідність σ вимірювалась чотирьохзондовим методом з точністю 5 %.

Результати та їх обговорення

На рис. 1 наведено залежність граткової теплопровідності від складу ТР $PbSe_{1-x}Te_x$ за температури 325 К. Видно, що при загальній тенденції до зменшення λ_L зі збільшенням вмісту Te на залежності $\lambda_L(x)$ спостерігається максимум поблизу $x = 0.0075$, що вказує на зменшення

фононного розсіювання і збільшення швидкості розповсюдження елементарних збуджень поблизу $x = 0.0075$.

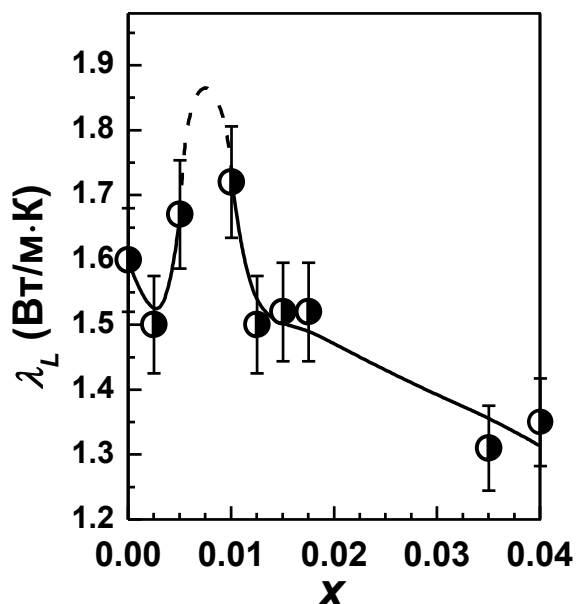


Рис. 1 Залежність граткової теплопровідності λ_L твердих розчинів $PbSe_{1-x}Te_x$ від складу x за температури 325 K

У зв'язку з цим представляло інтерес з'ясувати, який буде характер концентраційної залежності степеневого коефіцієнта у температурній залежності λ_L . Тому було проведено вимірювання загальної теплопровідності λ досліджуваних зразків в інтервалі температур 150 - 600 K. На рис. 2 наведено температурні залежності $\lambda(T)$ деяких зразків $PbSe_{1-x}Te_x$ ($x = 0, 0.0025, 0.005, 0.0175$). Решта зразків мала аналогічний характер залежностей $\lambda(T)$. З рис. 2 видно, що в досліджуваному інтервалі температур значення λ знижуються, що характерно для фонон-фононного розсіювання і узгоджується із залежностями $\lambda(T)$ наведеними в роботах [4 – 6].

Виконаний нами оціночний розрахунок електронної складової теплопровідності показав, що для полікристалу $PbSe$ за кімнатної температури $\lambda_e = 1 \cdot 10^{-2}$ Вт/(м·К), $\lambda_L/\lambda = 99.4\%$, а для ТР $PbSe_{1-x}Te_x$ значення $\lambda_e = (0.5 - 1.4) \cdot 10^{-2}$ Вт/(м·К), $\lambda_L/\lambda = (99.2 - 99.8)\%$. Отже, в $PbSe$ і в ТР $PbSe_{1-x}Te_x$ на його основі основний вклад у теплопровідність вносить λ_L . На підставі цього можна припустити, що отримані у даній роботі експериментальні значення λ практично співпадають зі значеннями граткової теплопровідності.

Відомо, що за температур вище за температуру Дебая Θ_D (для $PbSe$ $\Theta_D = 138$ K) λ_L напівпровідників з ростом температури знижується за законом $\lambda_L \sim T^{-1}$ [11,12]. Припускаючи степеневий характер температурної залежності λ_L ($\lambda_L \sim T^\beta$), для досліджуваних зразків був оцінений степеневий коефіцієнт β (рис. 3). Як видно з рис. 3, після зниження β при введенні першої порції домішки ($x = 0.0025$) спостерігається різке зростання степеневого коефіцієнта при

$x = 0.005$, коли β досягає практично теоретичного значення ($\beta = -1.05 \pm 0.05$), і наступне різке зменшення до $\beta = -0.5 \pm 0.05$, що свідчить про наявність якихось перетворень у кристалі, які суттєво змінюють процеси теплопереносу і розсіювання фононів. Наступне зростання β і сталість λ_L в інтервалі $x = 0.0125 - 0.0175$ вказують на складний характер цих перетворень, які можуть супроводжуватися процесами упорядкування. Було цікаво порівняти значення β , одержані іншими авторами, з результатами цієї роботи.

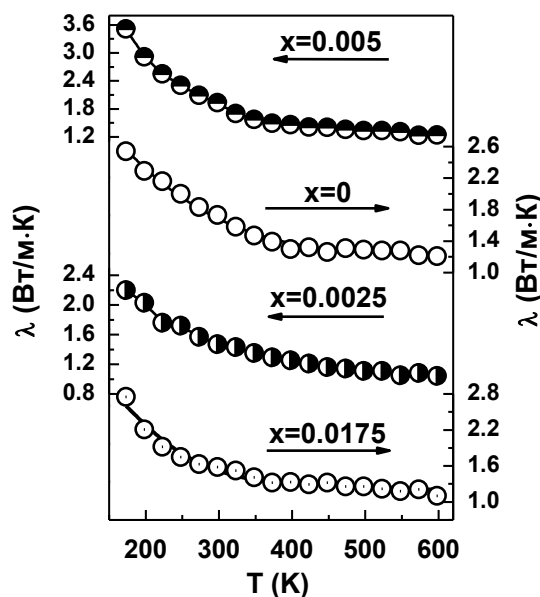


Рис. 2 Температурні залежності загальної теплопровідності λ твердих розчинів $PbSe_{1-x}Te_x$

Проведене чисельне оцінювання степеневого коефіцієнта β для ряду експериментальних залежностей $\lambda_L(T)$ для полікристалів $PbSe$, наведених в роботах [5, 6, 13], показало, що значення β дорівнюють $\beta = -(0.7 - 0.9)$. Відхилення значень β для чистого $PbSe$ від теоретичного значення, очевидно, пов'язане з наявністю границь зерен, дефектів нестехіометрії та інших недосконалостей у полікристалах.

Аномальне зростання λ_L поблизу $x = 0.0075$ можна описати, як це робилось в [9], в рамках задачі сфер теорії перколяції [14, 15]. В цій моделі кожний введений атом заміщення (в даному випадку атом Te), представлений у вигляді сфери, викликає поле статичної деформації радіусом R_0 і збудження фононного спектру у кристалі. При досягненні певної критичної концентрації x_c атомів заміщення (поріг перколяції) утворюється ланцюжок взаємопов'язаних атомів, що пронизує весь кристал (нескінченний кластер). Коли в решітку $PbSe$ вводяться перші порції Te , структура кристалу стає неупорядкованою, що проявляється у зниженні теплопровідності при $x = 0.0025$. Подальше збільшення концентрації Te призводить до того, що деформаційні поля сусідніх атомів заміщення починають перекриватися, що викликає зниження локальних пружних напружень решітки, збільшення швидкості розповсюдження теплових коливань кристалічної

решітки і, як наслідок, зростання теплопровідності. В рамках задачі сфер перколяційної теорії, використовуючи припущення про близькодійний характер деформаційної взаємодії, критичну концентрацію можна визначити з умови $4/3N_c(2R_0)^3 \approx 2.7$, де N_c - середнє число центрів сфер радіусом R_0 в одиниці об'єму [15]. Припускаючи, що критична концентрація з максимальним значенням λ_L відповідає $x_c = 0.0075$, було одержано $R_0 = 1.39a_0$ (де a_0 - параметр елементарної комірки $PbSe$). Подальше збільшення концентрації Te викликає нові деформації кристалу в ТР, а значить зниження λ_L при $x > 0.015$. З великою вірогідністю, як вже відзначалося вище, такий перколяційний перехід супроводжується процесами упорядкування.

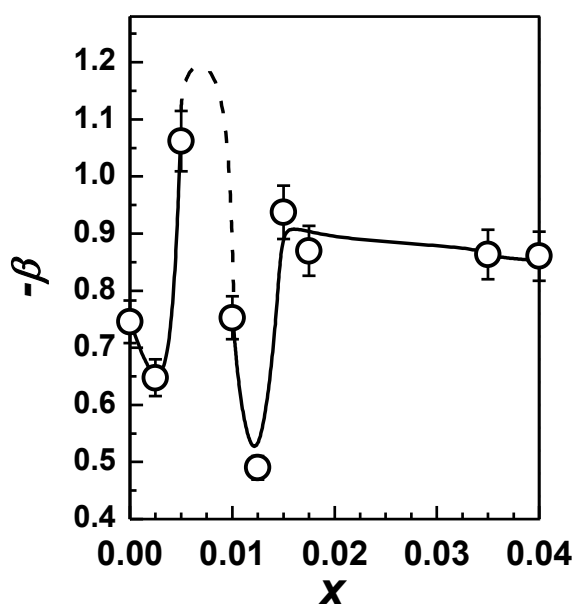


Рис. 3 Залежність степеневого коефіцієнта β у температурній залежності ґраткової теплопровідності λ_L від складу твердого розчину $PbSe_{1-x}Te_x$

Таким чином, аномальне зростання $\lambda_L(x)$ в ТР $PbSe_{1-x}Te_x$ поблизу $x = 0.0075$ ми пов'язуємо з проявом критичних явищ, що супроводжують перехід перколяційного типу від розведених твердих розчинів до концентрованих. Наявність такої ділянки зростання $\lambda_L(x)$ треба враховувати при розробці матеріалів на основі $PbSe$, бо збільшення теплопровідності може привести до зменшення значення ZT . Результати роботи ще раз підтверджують обґрунтоване в роботі [8] припущення про універсальний характер таких концентраційних аномалій.

Висновки

Отримано залежності ґраткової теплопровідності λ_L пресованих зразків твердих розчинів $PbSe_{1-x}Te_x$ ($x = 0 - 0.04$) за температури 325 К і степеневого коефіцієнта β у температурній залежності λ_L від складу. На залежностях $\lambda_L(x)$ і $\beta(x)$ поблизу $x = 0.0075$ спостережено чіткі

максимумами, наявність яких свідчить про існування перетворень у гратковій підсистемі кристала, що приводять до зростання швидкості розповсюдження фононів і зміни у процесах їх розсіювання. Немонотонний характер залежностей $\lambda_L(x)$ і $\beta(x)$ пов'язується з проявом критичних явищ, які супроводжують фазовий перехід перколяційного типу, що має місце при переході від розведених до концентрованих твердих розчинів. Одержані в цій роботі, а також попередні наші дані по дослідженню твердих розчинів $PbSe_{1-x}Te_x$ показують, що при інтерпретації результатів, оптимізації ТЕ властивостей і практичному застосуванні цих матеріалів необхідно враховувати концентраційні аномалії теплопровідності в певному інтервалі складів поблизу вихідних компонентів $PbTe$ і $PbSe$.

Література

1. Rowe D.M. (Ed.) CRC Handbook of Thermoelectrics, London, New York, Washington: CRC Press, Boca Raton, 1995, 701p.
2. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства. Справочник, Киев: Наукова Думка, 1979, 768с.
3. Ren Z., Lan Y., Zhang Q., Advanced thermoelectrics: Materials, contacts, devices, and systems, Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group, 2017, 813p.
4. Pei Y., Shi X., LaLonde A., Wang H., Chen L., Snyder G.J., Convergence of electronic bands for high performance bulk thermoelectrics, Nature. Letter., 473, 2011, 66-69.
5. Basu R., Bhattacharya Sh., Bhatt R., Singh A., Aswal D. K., Gupta Sh. K., Improved thermoelectric properties of Se-doped n-type $PbTe_{1-x}Se_x$ ($0 \leq x \leq 1$), Journal of Electronic Materials, 42(7), 2013, 2292-2296.
6. Li J.Q., Li S.P., Wang Q.B., Wang L., Liu F.S., Ao W.Q., Synthesis and thermoelectric properties of the $PbSe_{1-x}Te_x$ alloys, Journal of Alloys and Compounds, 509, 2011, 4516-4519.
7. Tian Zh., Garg J., Esfarjani K., Shiga T., Shiomi J., Chen G., Phonon conduction in $PbSe$, $PbTe$, and $PbTe_{1-x}Se_x$ from first-principles calculations, Phys. Rev. B, 85, 2012, 184303.
8. Rogacheva E.I., Nashchekina O.N., Dresselhaus M.S., Thermal conductivity isotherm anomalies in semiconductor solid solutions based on IV-VI compounds, J. Thermoelectricity, 4, 2005, 82-90.
9. Rogacheva E.I., Vodoretz O.S., Nashchekina O.N., Dresselhaus M.S., Concentration anomalies of the thermal conductivity in $PbTe$ - $PbSe$ semiconductor solid solutions, Phys. St. Sol. B, 251, 2014, 1231-1238.
10. Vodoretz O.S., Tavrina T.V., Nikolaenko G.O., Rogachova O.I. Mechanical and Thermoelectric Properties of $PbSe_{1-x}Te_x$ Semiconductor Solid Solutions ($x = 0 - 0.04$), Metallofiz. Noveishie Tekhnol., 42(4), 2020, 487-495 (in Ukrainian).
11. Tritt T.M., Thermal conductivity: theory, properties, and applications, Kluwer Academic, Plenum Publishers, New York, 2004, 290p.
12. Berman R., Thermal conduction in solids, Clarendon Press, Oxford, 1976, 193 p.
13. Pei Y.-L., Liu Y. Electrical and thermal transport properties of Pb-based chalcogenides: $PbTe$, $PbSe$

and PbS, J. Alloys and Compounds, 514, 2012, 40-44.

14. Тарасевич Ю.Ю., Перколяция: теория, приложения, алгоритмы, Москва: Едиториал УРСС, 2002, 112 с.
15. Stauffer D., Aharony A., Introduction to Percolation Theory, Taylor & Francis, Washington, DC, 1992, 192p.

Надійшла до редакції 06.08.2020

Николаенко Г.А., Водориз А.С.,
Рогачева Е.И., докт. физ.-мат. наук, профессор,
Таврина Т.В., канд. физ.-мат. наук, доцент

Национальный Технический Университет
«Харьковский Политехнический Институт»,
ул. Кирпичева, 2, Харьков, 61002, Украина

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

$PbSe_{1-x}Te_x$ ($x = 0 - 0.04$)

Получена зависимость решеточной теплопроводности λ_L прессованных образцов твердых растворов $PbSe_{1-x}Te_x$ от состава ($x = 0 - 0.04$) при температуре 325 К. На кривой $\lambda_L(X)$ выявлен максимум вблизи $x = 0.0075$. Измерение температурной зависимости λ_L в интервале 150 - 600 К показало, что концентрационная аномалия в этом же интервале составов наблюдается и на зависимости степенного коэффициента β в температурной зависимости λ_L от состава. Немонотонный характер зависимостей $\lambda_L(x)$ и $\beta(x)$ связывается с критическими явлениями, сопровождающими переход перколяционного типа от разбавленных к концентрированным твердым растворам. При исследовании и практическом применении твердых растворов $PbSe_{1-x}Te_x$ необходимо учитывать немонотонный характер изменения теплопроводности с составом. Библ. 15, рис. 3.

Ключевые слова: твердые растворы $PbSe_{1-x}Te_x$, теплопроводность, состав, температура, перколяции.

G.O.Nikolaenko, O.S.Vodoriz,
E.I. Rogacheva *doc. phys. - math. Sciences,*
Tavrina T.V., *cand. phys.-math. Sciences, Associate Professor*

National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute"
2 Kyrpychova Str., Kharkiv, 61002, Ukraine

THERMAL CONDUCTIVITY OF $PbSe_{1-x}Te_x$ ($x = 0 - 0.04$) SOLID SOLUTIONS

The dependence of lattice thermal conductivity λ_L of pressed samples of $PbSe_{1-x}Te_x$ solid solutions on the composition ($x = 0 - 0.04$) at a temperature of 325 K is obtained. The $\lambda_L(x)$ curve shows a maximum near $x = 0.0075$. Measurement of the temperature dependence of λ_L in the range of 150 - 600 K showed that a concentration anomaly in the same range of compositions is also observed on the composition dependence of power factor β in the temperature dependence of λ_L . The non-monotonic character of the $\lambda_L(x)$ and $\beta(x)$ dependences is associated with critical phenomena accompanying the transition of the percolation type from dilute to concentrated solid solutions. In the study and practical application of $PbSe_{1-x}Te_x$ solid solutions, it is necessary to take into account the non-monotonic nature of the change in thermal conductivity with composition.

Key words: $PbSe_{1-x}Te_x$ solid solutions, thermal conductivity, composition, temperature, percolation.

References

1. Rowe D.M. (1995). *CRC Handbook of Thermoelectrics*. Boca Raton, London, New York, Washington: CRC Press.
2. Anatychuk L.I. (1979). *Termoelementy i termoelektricheskiye ustroystva. Spravochnik [Thermoelements and thermoelectric devices. Reference book]*. Kyiv: Naukova dumka [in Russian].
3. Ren Z., Lan Y., Zhang Q. (2017). *Advanced thermoelectrics: Materials, contacts, devices, and systems*. Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group.
4. Pei Y., Shi X., LaLonde A., Wang H., Chen L., Snyder G.J. (2011). Convergence of electronic bands for high performance bulk thermoelectrics. *Nature Letter*, 473, 66-69.
5. Basu R., Bhattacharya Sh., Bhatt R., Singh A., Aswal D. K., Gupta Sh. K. (2013). Improved thermoelectric properties of Se-doped n-type $PbTe_{1-x}Se_x$ ($0 \leq x \leq 1$). *Journal of Electronic Materials*, 42(7), 2292-2296.
6. Li J.Q., Li S.P., Wang Q.B., Wang L., Liu F.S., Ao W.Q. (2011). Synthesis and thermoelectric properties of the $PbSe_{1-x}Te_x$ alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 4516-4519.
7. Tian Zh., Garg J., Esfarjani K., Shiga T., Shiomi J., Chen G. (2012). Phonon conduction in PbSe, PbTe, and $PbTe_{1-x}Se_x$ from first-principles calculations. *Phys. Rev. B*, 85, 184303.

8. Rogacheva E.I., Nashchekina O.N., Dresselhaus M.S. (2005). Thermal conductivity isotherm anomalies in semiconductor solid solutions based on IV-VI compounds. *J. Thermoelectricity*, 4, 82-90.
9. Rogacheva E.I., Vodorez O.S., Nashchekina O.N., Dresselhaus M.S. (2014). Concentration anomalies of the thermal conductivity in PbTe–PbSe semiconductor solid solutions. *Phys. St. Sol. B*, 251, 1231-1238.
10. Vodorig O.S., Tavrina T.V., Nikolaenko G.O., Rogachova O.I. (2020). Mechanical and thermoelectric properties of $PbSe_{1-x}Te_x$ Semiconductor solid solutions ($x = 0 - 0.04$). *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 42(4), 487-495 (in Ukrainian).
11. Tritt T.M. (2004). *Thermal conductivity: theory, properties, and applications*. New York: Kluwer Academic, Plenum Publishers.
12. Berman R. (1976). *Thermal conduction in solids*. Oxford: Clarendon Press.
13. Pei Y.-L., Liu Y. (2012). Electrical and thermal transport properties of Pb-based chalcogenides: PbTe, PbSe and PbS. *J. Alloys and Compounds*, 514, 40-44.
14. Tarasevich Yu.Yu. (2002). *Percolatsiia: teoriia, prilozeniia, algoritmy* [Percolation: theory, applications, algorithms]. Moscow: Editorial URSS [in Russian].
15. Stauffer D., Aharony A. (1992). *Introduction to percolation theory*. Wasington, DC: Taylor & Francis.

Submitted 06.08.2020