

О теплопроводности AgSbTe_2 и $\text{Ag}_{0,82}\text{Sb}_{1,18}\text{Te}_{2,18}$

С.С. Рагимов, А.Э. Бабаева, А.И. Алиева

Институт физики НАН Азербайджана, пр. Г. Джавида, 131, Az-1143, г. Баку, Азербайджан

E-mail: sadiyar@mail.ru

Статья поступила в редакцию 23 марта 2018 г., после переработки 15 мая 2018 г.,
опубликована онлайн 26 сентября 2018 г.

Проведены исследования температурных зависимостей теплопроводности AgSbTe_2 и $\text{Ag}_{0,82}\text{Sb}_{1,18}\text{Te}_{2,18}$ в температурном интервале 5–320 К. Полученные результаты сопоставлены с количественными расчетами на основе теоретической модели обобщенной проводимости гетерогенных систем. Показано, что достаточно низкое значение теплопроводности AgSbTe_2 и $\text{Ag}_{0,82}\text{Sb}_{1,18}\text{Te}_{2,18}$ обусловлено разупорядочением кристаллической структуры, рассеянием фононов на точечных дефектах и структурными составляющими. Наличие второй фазы Ag_2Te приводит к увеличению теплопроводности AgSbTe_2 .

Ключевые слова: теплопроводность, термоэлектрический материал, рассеяние фононов, вторая фаза.

Введение

Термоэлектрические материалы широко применяются для преобразования тепловой энергии в электрическую и в твердотельных охладителях [1]. Основная задача в этом направлении — улучшение эффективности преобразования энергии термоэлектрического материала. Эффективность термоэлектрических материалов определяется безразмерной величиной $ZT = S^2\sigma T/k$, где S , σ , T и k — коэффициент термоэдс, электропроводность, абсолютная температура и теплопроводность соответственно. Для получения больших значений параметра ZT необходимо увеличить величину термоэдс. При этом важно сбалансировать еще и конкурирующие требования высокой электропроводности σ и низкие значения теплопроводности k . Эффективный термоэлектрический материал должен иметь меньшую теплопроводность, которая состоит из электронной k_e и решеточной k_l частей. Одним из таких перспективных термоэлектрических материалов с малой теплопроводностью является тройное соединение AgSbTe_2 . Исследованию термоэлектрических свойств AgSbTe_2 посвящен ряд работ [2–9]. Отметим, что низкотемпературные измерения и анализ теплопроводности в этом соединении практически отсутствуют [2,6,7,9]. Анализ теплопроводности при низких температурах и причин достаточно малого значения этого параметра, несомненно, представляет большой интерес. В данной работе представлены экспериментальные результаты и анализ температурных зависимостей теплопроводности монофазного $\text{Ag}_{0,82}\text{Sb}_{1,18}\text{Te}_{2,18}$ и двухфазного AgSbTe_2 в температурной области 5–300К.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Исследованные составы AgSbTe_2 и $\text{Ag}_{0,82}\text{Sb}_{1,18}\text{Te}_{2,18}$ получены сплавлением исходных компонентов в запаянных кварцевых ампулах с выдержкой в течение 10 ч при температуре, на 100 К превышающей температуру плавления, с дальнейшим медленным охлаждением со скоростью 0,5 К/мин.

Рентгеноструктурный анализ исследованных образцов проведен на дифрактометре D8-XRD ADVANCE фирмы Bruker и рассчитан на основе программ EVA и TOPAS. Структурный анализ AgSbTe_2 показал, что этот состав кристаллизуется в гранцентрированную кубическую решетку с параметром решетки $a = 6,08 \text{ \AA}$, пространственная группа $Fm\bar{3}m$. При этом наблюдаются дополнительные пики, соответствующие фазе Ag_2Te . $\text{Ag}_{0,82}\text{Sb}_{1,18}\text{Te}_{2,18}$ кристаллизуется так же, как AgSbTe_2 . В полученном составе 99,3% AgSbTe_2 и лишь незначительное количество (0,7%) Ag_2Te , кристаллизующегося в орторомбическую структуру ($Immm$) с параметрами решетки $a = 16,27 \text{ \AA}$, $b = 26,68 \text{ \AA}$, $c = 7,55 \text{ \AA}$. Пики, соответствующие другим фазам, не наблюдаются, что указывает на монофазность полученного образца.

Исследованные поликристаллические составы AgSbTe_2 и $\text{Ag}_{0,82}\text{Sb}_{1,18}\text{Te}_{2,18}$ имели форму параллелепипеда размерами $15 \times 5 \times 1,5 \text{ мм}$ и $12 \times 4 \times 1,4 \text{ мм}$ соответственно.

Теплопроводность измерялась методом стационарного теплового потока в криостате, предназначенном для исследования термомагнитных и термоэлектрических

явлений в области 2–300 К. Более подробное описание методики измерения теплопроводности в работе [10].

На рис. 1 показаны температурные зависимости теплопроводности k образцов AgSbTe_2 и $\text{Ag}_{0,82}\text{Sb}_{1,18}\text{Te}_{2,18}$. Представленные зависимости $k(T)$ можно отнести к фоновой доле теплопроводности, поскольку электронная доля, рассчитанная по соотношению Видемана–Франца, в указанном интервале составляла менее 1%. Для обоих образцов зависимости $k(T)$ проходят через максимум в области 20 К, что может быть обусловлено как рассеянием фононов на границах кристалла, так и рассеянием фононов на дислокациях [11]. В данном случае наблюдаемый максимум на зависимости $k(T)$, как нам кажется, связан с рассеянием фононов на границах кристалла.

Температурную зависимость теплопроводности условно можно разделить на три участка: $T < T_{\text{max}}$; $20 \text{ К} < T < 100 \text{ К}$ и $T > 100 \text{ К}$. Обращает на себя внимание слабая температурная зависимость теплопроводности выше температуры максимума T_{max} . До температуры максимума в области 5–15 К наблюдается зависимость $k_{\text{ph}} \sim T^{1,1}$, хотя в этом температурном интервале теоретически теплопроводность должна расти с температурой более резко [11]. В области 30–100 К зависимость $k(T)$ для $\text{Ag}_{0,82}\text{Sb}_{1,18}\text{Te}_{2,18}$ соответствует $k_{\text{ph}} \sim T^{-0,6}$, для AgSbTe_2 — $k_{\text{ph}} \sim T^{-0,65}$. Далее теплопроводность с температурой практически не изменяется.

Как видно на рисунке, кривая $k(T)$ для AgSbTe_2 лежит выше $\text{Ag}_{0,82}\text{Sb}_{1,18}\text{Te}_{2,18}$. Обычно наблюдается обратная картина, поскольку в двухфазной системе возникает ряд дополнительных источников теплового рассеяния, что приводит к значительному уменьшению теплопроводности (особенно при низких температурах). Отметим, что при меньших скоростях кристаллизации линейные размеры кристаллитов основной фазы уменьшаются за счет роста доли второй фазы и увеличивается общая граница поверхности фаз. На них и может происходить дополнительное рассеяние фоно-

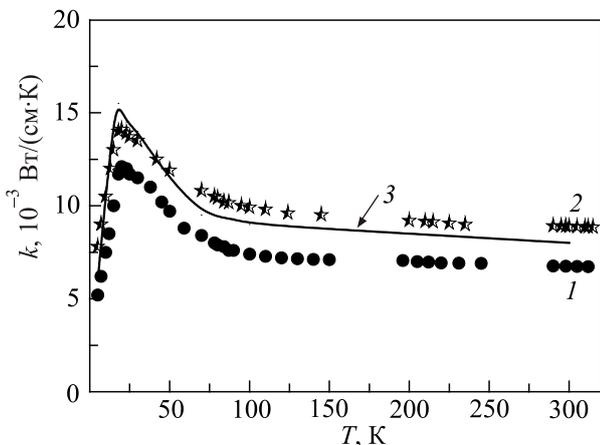


Рис. 1. Температурные зависимости теплопроводности $\text{Ag}_{0,82}\text{Sb}_{1,18}\text{Te}_{2,18}$ (1), AgSbTe_2 (2), расчет (3).

нов, что, в свою очередь, сказывается на общей теплопроводности. Однако экспериментально обнаружено, что теплопроводность двухфазного образца AgSbTe_2 выше, чем монофазного $\text{Ag}_{0,82}\text{Sb}_{1,18}\text{Te}_{2,18}$.

Значительно меньшее значение теплопроводности этих составов может быть обусловлено несколькими факторами: разупорядочением, точечными дефектами и структурными составляющими. Известно, что AgSbTe_2 кристаллизуется в кубической фазе со структурой NaCl , где ионы Ag и Sb распределены разупорядоченно между плотно упакованными слоями ионов теллура. Эти химически разнородные атомы расположены в идентичных кристаллографических положениях, но различаются конфигурацией валентных электронов. Это вносит искажение в кристаллическую решетку, что должно приводить к понижению теплопроводности. Однако если учесть, что атомные массы серебра (107,868) и сурьмы (121,75) близки, их незначительное различие вряд ли может привести к сильному рассеянию.

С другой стороны, недостаток атомов серебра в случае $\text{Ag}_{0,82}\text{Sb}_{1,18}\text{Te}_{2,18}$ приводит к колебанию атомной массы по всему кристаллу (т.е. беспорядку) и возникновению большого количества точечных дефектов. Такой беспорядок и колебания масс обеспечивает рассеивание коротковолновых фононов. Известно, что акустические колебания — основные носители тепла в кристаллической решетке. Оптические фононы плохо переносят тепло из-за очень малой их групповой скорости. Они могут влиять на теплопроводность в результате взаимодействия с акустическими фононами [11]. Проведенные вычисления электронных, оптических и решеточных колебаний из первых принципов показали, что оптические моды в AgSbTe_2 имеют низкие частоты и перекрываются с акустическими модами [7,12]. Это приводит к тому, что низкочастотные оптические и высокочастотные акустические моды могут сильно взаимодействовать. Рассеяние акустических фононов на оптических модах и разупорядоченность атомов серебра и сурьмы приводят к увеличению термического сопротивления.

Таким образом, разупорядочение кристаллической решетки и рассеяние на точечных дефектах приводит к увеличению темпа рассеяния фононов, за счет чего, вероятно, и уменьшается решеточная теплопроводность.

Наконец, структурные составляющие, такие как наличие дополнительной фазы, дисперсные смеси нескольких фаз, числа молекул в элементарной ячейке также влияют на теплопроводность. В работе [11] представлены результаты исследования высокотемпературного поведения теплопроводности молекулярного кристалла третбутанола в зависимости от его структурных характеристик, в первую очередь — от числа молекул в элементарной ячейке Z . Авторами показано, что Z в элементарной ячейке кристаллической решетки молекулярного кристалла влияет на величину тепло-

проводности, сильная гибридизация акустических фононов и низкочастотных оптических возбуждений фононов упорядоченного кристалла — основной фактор, влияющий на теплоперенос молекулярного кристалла в области высоких температур.

В случае структуры с равномерным распределением включений второй фазы значение теплопроводности должно быть меньше, чем теплопроводность основной матрицы. Однако в эксперименте в данном случае наблюдается обратная картина.

Рентгенографические исследования указывают, что AgSbTe_2 можно аппроксимировать системой, состоящей из двух фаз (основная матрица — AgSbTe_2 и вторая фаза — Ag_2Te). Двухфазность AgSbTe_2 была выявлена также травлением свежего скола кристалла. Отметим, что AgSbTe_2 формируется с легким отклонением от стехиометрии, кристаллизуется в структуре NaCl с разупорядоченным расположением Ag/Sb в катионной подрешетке [13].

Согласно фазовой диаграмме псевдобинарной $\text{Ag}_2\text{Te-Sb}_2\text{Te}_3$ системы, AgSbTe_2 получается как $(\text{Ag}_2\text{Te})_{(1-x)/2}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{(1+x)/2} = \text{Ag}_{1-x}\text{Sb}_{1+x}\text{Te}_{2+x}$ [14]. Исследования показали, что стехиометрический состав AgSbTe_2 двухфазный при комнатной температуре [3]. Согласно [15], монофазный состав системы Ag-Sb-Te получается со следующими индексами компонентов: $\text{Ag}_{0,82}\text{Sb}_{1,18}\text{Te}_{2,18}$.

Для выяснения вопроса о влиянии дополнительной фазы Ag_2Te на теплопроводность AgSbTe_2 проведены количественные расчеты согласно теории гетерогенных систем.

Известны многочисленные расчетные формулы для коэффициента теплопроводности двухфазных систем [16–18].

Расчет теплопроводности AgSbTe_2 проведен на основе модели обобщенной проводимости смесей. Предполагалось, что неоднородные образцы содержат две фазы разного состава. Эта формула довольно хорошо подходит для матричных систем, если матрица образует твердую фазу, а дополнительные фазы распределены хаотично. Матричная фаза характеризуется хорошим постоянством состава $\text{Ag}_{0,82}\text{Sb}_{1,18}\text{Te}_{2,18}$.

На основе рентгеноструктурного анализа по интенсивности рефлексов отражения фаз также было оценено соотношение фаз.

Для расчета теплопроводности образцов AgSbTe_2 использована формула для теплопроводности двухфазного образца [16] во всей области концентраций ($X = 0-1$) в виде

$$k = k_0 \left(1 + \frac{X}{\frac{1-X}{3} + \frac{k_0}{k_1 - k_0}} \right),$$

где k — результирующая теплопроводность; k_0 — теплопроводность матрицы; k_1 — теплопроводность второй фазы; X — объемное содержание фазы. Результаты расчета представлены на рис. 1 для образца с 10 об.% $p\text{-Ag}_2\text{Te}$. При расчетах использованы данные по теплопроводности $k_1(T)$ $p\text{-Ag}_2\text{Te}$ при низких температурах [19]. Как видно, расчетная кривая расположена выше экспериментальных данных для $\text{Ag}_{0,82}\text{Sb}_{1,18}\text{Te}_{2,18}$. В указанном интервале температур это обусловлено существенно большим значением коэффициента теплопроводности $p\text{-Ag}_2\text{Te}$, чем $\text{Ag}_{0,82}\text{Sb}_{1,18}\text{Te}_{2,18}$ (в области максимумов k_1 на порядок выше k_0).

Заключение

На основе полученных экспериментальных данных и проведенных расчетов можно сделать вывод, что малое значение решеточной теплопроводности в AgSbTe_2 и $\text{Ag}_{0,82}\text{Sb}_{1,18}\text{Te}_{2,18}$ обусловлено несколькими факторами: разупорядочением кристаллической решетки, рассеянием на точечных дефектах и структурными составляющими.

Несмотря на возникновение дополнительного теплосопротивления, связанного с рассеянием на точечных дефектах и межфазным рассеянием, при низких температурах наличие второй фазы Ag_2Te приводит к увеличению общей теплопроводности AgSbTe_2 .

1. А.В. Дмитриев, И.П. Заявигин, *ВФХ* **180**, 821 (2010).
2. С.А. Алиев, С.С. Рагимов, *Неорганические материалы* **28**, 329 (1992).
3. С.С. Рагимов, С.А. Алиев, *Неорганические материалы*, **43**, 1321 (2007).
4. Н. Wang, J. Li, M. Zou, and T. Sui, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 202106 (2008).
5. K.T. Wojciechowski and M. Schmidt, *Phys. Rev. B* **79**, 184202 (2009).
6. D.T. Morelli, V. Jovovic, and J.P. Heremans, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 035901 (2008).
7. J. Ma, O. Delaire, A.F. May, C.E. Carlton, M.A. McGuire, L.H. VanBebber, D.L. Abernathy, G. Ehlers, Tao Hong, A. Huq, Wei Tian, V.M. Keppens, Y. Shao-Horn, and B.C. Sales, *Arxiv:1401.2595v1 (cond-mat.mtrl-sci)* (2014).
8. Baoli Du, Han Li, Jingjing Xu, Xinfeng Tang, and Ctirad Uher, *Chem. Mater.* **22**, 5521 (2010).
9. V. Jovovic and J.P. Heremans, *Phys. Rev. B* **77**, 245204 (2008).
10. С.С. Рагимов, С.А. Алиев, В.М. Алиев, *ФНТ* **35**, 1085 (2009) [*Low Temp. Phys.* **35**, 846 (2009)].
11. А.И. Кривчиков, О.О. Романцова, О.А. Королюк, Г.А. Вдовиченко, Ю.В. Горбатенко, *ФНТ* **41**, 708 (2015) [*Low Temp. Phys.* **41**, 551 (2015)].
12. Lin-Hui Ye, Khang Hoang, A.J. Freeman, S.D. Mahanti, Jian He, Terry M. Tritt, and M.G. Kanatzidis, *Phys. Rev. B* **77**, 245203 (2008).

13. S. Geller and J.H. Wernick, *Acta Crystallogr.* **12**, 46 (1959).
14. R.M. Marin, G. Brun, and J.C. Tedenac, *J. Mater. Sci.* **20**, 730 (1985).
15. A. Stegger, F. Wald, and P. Eskerlin, *Naturforsch* **16a**, 130 (1961).
16. В.И. Одолевский, *ЖТФ* **21**, 667 (1951).
17. А.Г. Фокин, *ВФН* **166**, 1069 (1996).
18. C. Herring, *J. Appl. Phys.* **31**, 1939 (1960).
19. С.А. Алиев, Ф.Ф. Алиев, С.Г. Абдинова, *Изв. вузов, Физика* **6**, 41 (1990).

Про теплопровiднiсть AgSbTe_2
та $\text{Ag}_{0.82}\text{Sb}_{1.18}\text{Te}_{2.18}$

С.С. Рагiмов, А.Е. Бабаєва, А.І. Алiєва

Проведено дослідження температурних залежностей теплопровiднiсть AgSbTe_2 та $\text{Ag}_{0.82}\text{Sb}_{1.18}\text{Te}_{2.18}$ в температурному iнтервалi 5–320 К. Отриманi результати зiставлено з кiлькiсними розрахунками на основi теоретичної моделi узагальненої провiднiсть гетерогенних систем. Показано, що досить низьке значення теплопровiднiсть AgSbTe_2 та $\text{Ag}_{0.82}\text{Sb}_{1.18}\text{Te}_{2.18}$ обумовлено розупорядкуванням кристалiчної структури, розсiюванням фононiв на точкових дефектах та структурними скла-

довими. Наявнiсть другої фази Ag_2Te призводить до збiльшення теплопровiднiсть AgSbTe_2 .

Ключовi слова: теплопровiднiсть, термоелектричний матерiал, розсiяння фононiв, друга фаза.

On the thermal conductivity of AgSbTe_2
and $\text{Ag}_{0.82}\text{Sb}_{1.18}\text{Te}_{2.18}$

S.S. Ragimov, A.E. Babayeva, and A.I. Aliyeva

The temperature dependences of the thermal conductivity of AgSbTe_2 and $\text{Ag}_{0.82}\text{Sb}_{1.18}\text{Te}_{2.18}$ in the 5–320 K temperature range were studied. The obtained results are compared with quantitative calculations based on the theoretical model of generalized conductivity of heterogeneous systems. It was shown that a sufficiently low value of the thermal conductivity of AgSbTe_2 and $\text{Ag}_{0.82}\text{Sb}_{1.18}\text{Te}_{2.18}$ is due to disordering of the crystal structure, scattering of phonons by point defects and structural components. The presence of the second phase of Ag_2Te leads to an increase in the thermal conductivity of AgSbTe_2 .

Keywords: thermal conductivity, thermoelectric material, phonon scattering, second phase.