

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Tb_xSn_{1-x}Se$

Исмайлов Ш.С.¹, Османов С.Ф.², Пашаев Г.П.³, Аббаскулиев А.С.⁴
Email: Ismailov6117@scientifictext.ru

¹Исмайлов Шариф Сахил оглы, кандидат физико-математических наук, доцент, старший научный сотрудник,
Институт радиационных проблем

Национальная академия наук Азербайджанской Республики;

²Османов Сабир Фарман оглы - кандидат физико-математических наук, доцент, заведующий кафедрой;

³Пашаев Гюндуз Паша оглы - кандидат физико-математических наук, доцент;

⁴Аббаскулиев Айдын Сахим оглы - кандидат технических наук, доцент,
кафедра фундаментальных наук,

Азербайджанское высшее военное училище им. Г. Алиева,
г. Баку, Азербайджанская Республика

Аннотация: статья посвящена исследованию влияния термической обработки на теплопроводность твердых растворов $Tb_xSn_{1-x}Se$ ($x = 0 \div 0,15$). Исследования теплопроводности проводились в интервале температур $T = 77 - 400K$ до и после термической обработки. Анализ результатов измерений показал, что после термической обработки ($T = 573K$ и $673K$) теплопроводность в образцах при температуре $T = 90K$ растет на $(18 - 23)\%$, а при температуре $T = 305K$ растет на $(9 - 12)\%$.

Ключевые слова: твердые растворы, термическая обработка, теплопроводность, вакансии, фононы.

EFFECT OF HEAT TREATMENT ON THE THERMAL CONDUCTIVITY OF SOLID SOLUTIONS $Tb_xSn_{1-x}Se$

Ismailov Sh.S.¹, Osmanov S.F.², Pashaev G.P.³, Abbaskuliyev A.S.⁴

¹Ismayilov Sharif Sahil oglu - Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, Senior Researcher,
INSTITUTE FOR RADIATION PROBLEMS,

NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF AZERBAIJAN;

²Osmanov Sabir Farman oglu - Candidate of physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, Head of the
Department;

³Pashaev Gunduz Pasha oglu - Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor;

⁴Abbaskuliyev Aydin Sahim oglu - Candidate of Technical Sciences, Associate Professor,
DEPARTMENT OF FUNDAMENTAL SCIENCES,

AZERBAIJAN HIGHER MILITARY SCHOOL NAMED AFTER G. ALIYEV,
BAKU, REPUBLIC OF AZERBAIJAN

Abstract: the article is devoted to the study of the effect of heat treatment on the thermal conductivity of solid solutions $Tb_xSn_{1-x}Se$ ($x = 0 \div 0,15$). Thermal conductivity studies were carried out in the temperature range $T = 77 - 400K$ before and after heat treatment. Analysis of the measurement results showed that after heat treatment ($T = 573K$ and $673K$), the thermal conductivity in the samples at temperature $T = 90K$ increases by $(18 - 23)\%$, and at temperature $T = 305K$ increases by $(9 - 12)\%$.

Keywords: solid solutions, heat treatment, thermal conductivity, vacancies, phonons.

УДК 53.3937

Введение

В последние годы возрос интерес к созданию преобразователей тепловой энергии в электрическую на основе термоэлектрических преобразователей. К полупроводниковым материалам, применяемым в подобных преобразователях, выдвигаются требования к устойчивости внешним воздействиям: коррозии, влажности, давлению, радиации и т.д. К таким материалам относятся соединения и твердые растворы на основе $A^{IV}B^{VI}$ с участием редкоземельных металлов [1-4]. Редкоземельные металлы отличаются специфическими свойствами [5, 6]. Атомы редкоземельных металлов (РЗМ) имеют на внутренних $4f$ уровнях подвижные электроны, которые с легкостью участвуют в переходах $f-d-s$, их воздействие на внешние электроны приводит к изменению валентности. В результате участия РЗМ в составах меняются их физические свойства. Составы с участием РЗМ проявляют новые оптические, термоэлектрические, люминесцентные, магнитные свойства [7, 8].

В работе [9] были проведены исследования термоэлектрических свойств твердых растворов $Ce_xSn_{1-x}Se$ и $Sn_xSm_{1-x}Se$. Авторами было установлено, что твердые растворы этих систем обладают улучшенными термоэлектрическими свойствами. В работе [10] изучалась теплопроводность системных сплавов $(SnSe)_{1-x}-(SmSe)_x$. Авторы установили, что теплопроводность твердых растворов заметно уменьшается с ростом содержания РЗМ. По этой причине изучения физических свойств сложных составов с участием РЗМ вызывает большой интерес.

В работе [11] изучалась зависимость термо э.д.с. и электропроводности от температуры и состава в кристаллах $Tb_xSn_{1-x}Se$. Было установлено, что с ростом содержания тербия, термо э.д.с. и электропроводность уменьшаются. Это непосредственно связано со степенью ионизации. Аномальные изменения, наблюдаемые в кристаллах $p-SnSe$, ослабляются в кристаллах $Tb_xSn_{1-x}Se$. С учетом вышеуказанных фактов возникла необходимость исследовать теплопроводность, а также влияние термической обработки на теплопроводность твердых растворов $Tb_xSn_{1-x}Se$.

2. Экспериментальная часть

Исследования теплопроводности производились на серии образцов $Tb_xSn_{1-x}Se$ ($N\textcircled{1} - x_1 = 0,00$; $N\textcircled{2} - x_2 = 0,005$; $N\textcircled{3} - x_3 = 0,010$; $N\textcircled{4} - x_4 = 0,015$) термо э.д.с. и электропроводность которых были изучены в [11]. Проведенные рентгенофазовый анализ, дифференциально термический анализ подтвердили полное соответствие стехиометрии составов. Из кристаллов были изготовлены образцы с размерами $(3 \times 6 \times 20) \text{ мм}^3$ и помимо измеренных кинетических параметров в [11] было исследовано теплопроводность в интервале температур $T = 77 - 420 \text{ K}$. Измерения проводились в стационарном режиме компенсационным методом. При измерениях использовались вольтметры марки В7-21; В7-2А, потенциометр марки Р4833, измерительные приборы марки US4312 и ТЕС41. Измерения проводились в криостате, в котором был установлен вакуум порядка 0,1 Па. Погрешность измерения составил 6,5%. Значения коэффициента теплопроводности вычислялись по формуле

$$\chi = \frac{\omega - \Sigma}{\Delta T} \cdot \frac{L}{S},$$

где $\omega = J \cdot U$ мощность нагревателя, $\Sigma = Q_{\text{наг}} + Q_{\text{изл}}$, $Q_{\text{наг}}$ - тепловые потери, связанные с нагреванием проводов, $Q_{\text{изл}}$ - тепловые потери связанные с излучением, L - длина образца, S - площадь поперечного сечения образца. В процессе измерения температурный градиент вдоль образца составлял $\Delta T = 6 - 8 \text{ K}$.

3. Анализ результатов эксперимента

Полученные твердые растворы системы $Tb_xSn_{1-x}Se$ являются компенсированными полупроводниками р-типа. Значение термо-э.д.с. S при комнатной температуре уменьшается пропорционально с увеличением содержания Tb в составах. В образцах $x_4 = 0,015$ термо-э.д.с.

уменьшается в $\frac{S_{0(SnSe)}}{S_4} = \frac{400}{175} = 2,3$ раза, а электропроводность σ - уменьшается в 4 раза [11]. Опыты

показали, что энергия активации носителей заряда в образцах уменьшается с увеличением содержания Tb . В соединении $p-SnSe$ $\varepsilon_{акт} \approx 0,62 \text{ эВ}$, а при $x_2 = 0,005$ $\varepsilon_{акт2} \approx 0,50 \text{ эВ}$, при $x_3 = 0,010$ $\varepsilon_{акт3} \approx 0,20 \text{ эВ}$; при $x_4 = 0,015$ $\varepsilon_{акт4} \approx 0,08 \text{ эВ}$. Эти значения энергии активации соответствуют интервалу температур $T = 300 - 450 \text{ K}$. С повышением температуры за счет активации более внутренних энергетических уровней повышается электропроводимость исследуемых образцов ($T > 500 \text{ K}$ [11]). В данной работе, как продолжение [11] исследованы теплопроводность и влияние термической обработки на теплопроводность этих образцов. Результаты исследований приведены на рисунке 1, а также в таблицах. Как видно из рисунка, с увеличением содержания тербия в составах уменьшается величина коэффициента теплопроводности χ . С другой стороны с ростом температуры значение общей теплопроводности $\chi_{\text{общ}}$ уменьшается. Темп уменьшения χ в этих составах, в отличие от кристалла $SnSe$, различен. Надо отметить, что электронная доля χ мала: при $T = 77 - 300 \text{ K}$ имеет

величина $\chi_{эл} \approx 0,006 - 0,008\%$. По этой причине $\chi_{об} \approx \chi_{реш}$. Как видно из графиков, величина коэффициента теплопроводности относительно низка, уменьшение χ с температурой в $3 \div 6$ раз.

Таблица 1. Данные по теплопроводности до и после термической обработки и процентный рост

До термической обработки				
Составы	$\chi \cdot 10^{-1} \frac{Вт}{м \cdot К}$ T=90K	$\chi \cdot 10^{-1} \frac{Вт}{м \cdot К}$ T=305K		
0,0	65	17,8		
0,005	45	13		
0,010	38	9,1		
0,015	29	7,2		
После термической обработки T=573K; t=120 часов				
Составы	$\chi \cdot 10^{-1} \frac{Вт}{м \cdot К}$ T=90K	рост %	$\chi \cdot 10^{-1} \frac{Вт}{м \cdot К}$ T=305K	рост %
0,0	71,7	10,31	19,05	12,06
0,005	49,6	10,22	14,4	10,77
0,010	42,8	12,63	9,96	9,50
0,015	32,9	13,45	7,68	6,67
После термической обработки T=673; t=120 часов				
Составы	$\chi \cdot 10^{-1} \frac{Вт}{м \cdot К}$ T=90K	рост %	$\chi \cdot 10^{-1} \frac{Вт}{м \cdot К}$ T=305K	рост %
0,0	76,7	18	19,8	11,24
0,005	55,6	23,66	14,6	12,31
0,010	46,8	23,2	10,19	11,98
0,015	33,68	16,14	7,83	8,75

В таблицах представлены данные по теплопроводности до и после термической обработки, а также указан процентный рост χ .

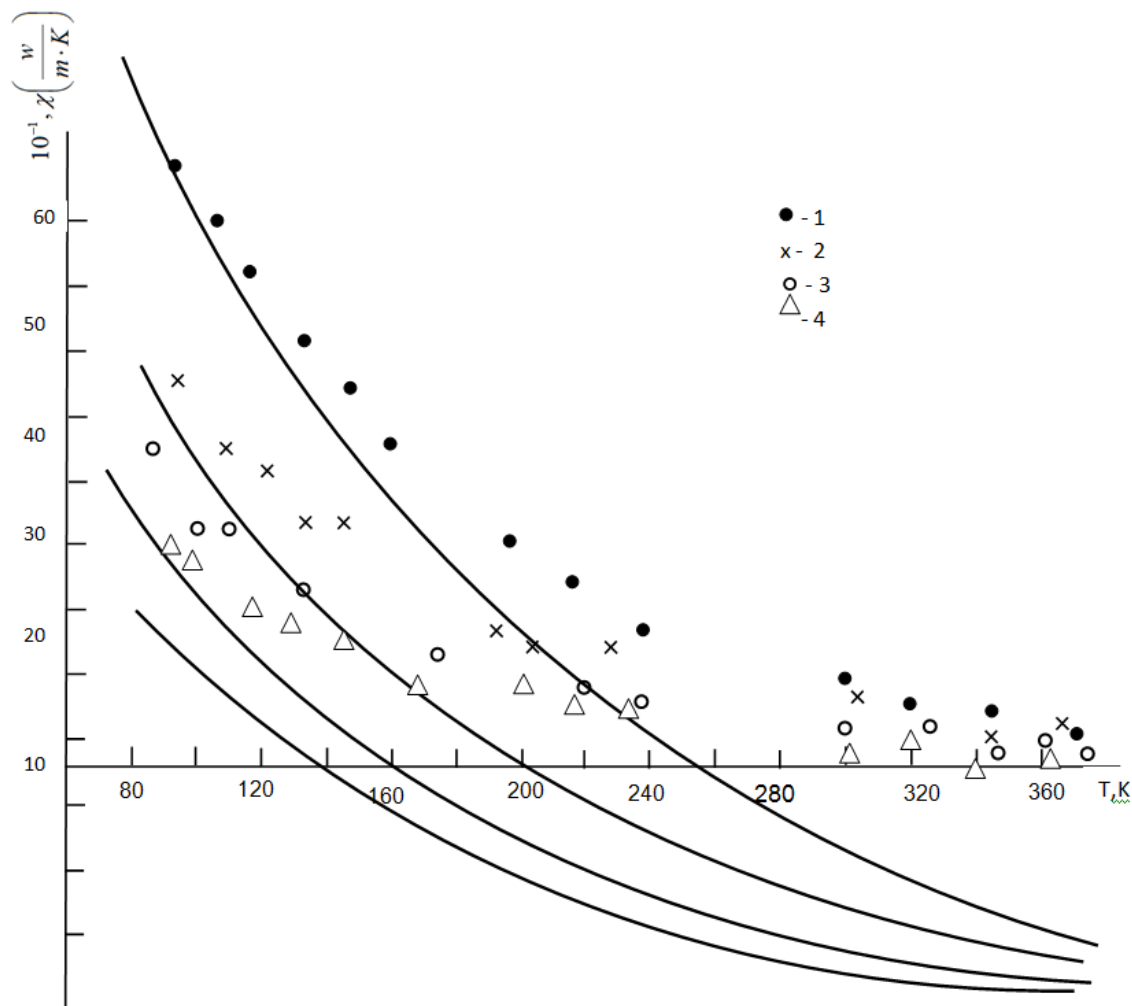
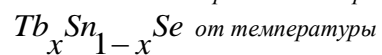


Рис. 1. Зависимость теплопроводности кристаллов



1- $x=0,00$

2- $x=0,005$

3- $x=0,010$

4- $x=0,015$

Полученные результаты показывают, что термическая обработка улучшает теплопроводность составов. Это обусловлено тем, что термическая обработка компенсирует часть центров вакансий, образованных из-за избытка атомов Se, и улучшает перенос теплового потока (ослабляет ангармонизм фононных процессов). Таким образом, было установлено, что исследованные твердые растворы обладают р-типом проводимости в интервале температур $T=77-400\text{K}$ имеют низкую теплопроводность. Термическая обработка очищает часть вакантных центров и одновременно увеличивает порядок атомов в кристалле. И это улучшает стационарный тепловой поток в кристалле, чем объясняется в целом процентное изменение.

Список литературы / References

1. Под ред. В.П. Жузе «Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов». Наука. Л., 1973, 303 с.

2. *Ismailov Sh.S., Huseynov I.I., Musaev M.A. and Abbasov V.A.* Abdurakhmanova «Effect of doping level and compensation thermal conductivity in $Ce_xSn_{1-x}Se$ solid solutions » Low Temperature Physics /Fizika Nizkikh Temperatur, 2020. Vol 46. № 11. Pp. 1310-1317.
3. *Wang S., Hui S., Peng K., Bailcy T.P., Liu W., Yan Y., Hou X., Tang X. and Uher C.* Appl. Phys. Lett. 112, 142102 (2018).
4. *Burton M.R., Mehraban S., Beynon D., McGettrick S., Watson T., Lavery N.P. and Carnie M.I.* Adv. Energy Mater. 9.1900201 (2019).
5. *Huseynov I.I., Murqzov M.I., Mamedova R.F. and Ismailov Sh.S.* «Thermal Conductivity and Termal EMF of materials for Thermal Energy Converters». In TPE-06.3rd Intern. Conf.on Tehnical and Physical Problems in Power Engineering. Ankara (2006). P. 804.
6. *Papuri S.R., Pollet M., Decourt R., Viciu M.L. and Bos I.W.G.* Appl. Phys. Lett 110(25), 2017.
7. *Li S., Tong Z. and Bao H. I.* Appl. Phys. 126 (2) 025111 (2019).
8. *Abdurəhmanova V.Ə.* « $(SnSe)_{1-x} - (SmSe)_x$ sistem ərintilərinin istilikkeçiriciliyi» BDU (2017).
9. *Штерн Ю.Ц.* «Методика исследования тепло- и электрофизических свойств материалов». Ж. Заводская лаборатория, 2008. № 6. Том 74. С. 32-36.
10. *Попов П.А., Федоров П.П., Осико В.В.* «Теплопроводность монокристаллов со структурой флюорита». Физика твердого тела, 2010. Том 52. В. 3. С. 469-472.
11. *Osmanov S.F., Paşayev G.P., İsmayilov Ş.S., Səfərərova S.T., Həsənova M.Ə.* « $Tb_xSn_{1-x}Se$ kristallarında termo e.h.q. və elektrik keçiriciliyinin tərkib və temperatur asılılığı» Heydər Əliyev adına Azərbaycan Ali Hərbi Məktəbinin Elmi Əsərlər Məcmuəsi, 2019. № 2(33). 56-59.