

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ $\text{PbInTe}_2\text{-TlNdTe}_2$

М.М. ЗАРБАЛИЕВ

Азербайджанский Индустриальный Институт,

373200, г. Сумгаит, 43-й квартал

Работа посвящена исследованию теплопроводности монокристаллов твердых растворов $\text{PbIn}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Te}_2$. Определены механизмы рассеяния фононов в них. Построена диаграмма "состав-тепловые свойства" системы $\text{PbInTe}_2\text{-TlNdTe}_2$ в области растворимости.

Установлено, что в твердых растворах $\text{PbIn}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Te}_2$ по мере роста содержания неодима в составах значительно уменьшаются решеточная теплопроводность и показатель степени в ее температурной зависимости.

Выявлено, что в этих твердых растворах при температурах выше дебаевской в рассеянии фононов одновременно с трехфононными процессами переброса активной роль играют нормальные процессы и рассеяние на точечных дефектах.

В последнее время возрос интерес к тройным и более сложным соединениям, в состав которых входят щелочные и редкоземельные элементы. Одним из таких объектов является система $\text{PbInTe}_2\text{-TlNdTe}_2$, исследованию которой посвящен ряд работ [1-5]. В них установлено, что в системе $\text{PbInTe}_2\text{-TlNdTe}_2$ существует область растворимости до 10 мол.% TlNdTe_2 при комнатной температуре. Твердые растворы $\text{PbIn}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Te}_2$ как и исходное соединение PbInTe_2 кристаллизуются в тетрагональной сингонии. При соотношении исходных компонентов 1:1 в этой системе образуется четверное соединение $\text{Pb}_2\text{InNdTe}_4$. Исследованием "состав-электрических свойств" установлено, что все соединения и твердые растворы системы $\text{PbInTe}_2\text{-TlNdTe}_2$ обладают полупроводниковыми свойствами, определены тип проводимости и основные и полупроводниковые параметры, изучены вольт-амперные характеристики, электропроводность в сильных электрических полях. Обнаружено, что все сплавы этой системы обладают переключающими свойствами.

Исследование "состав-тепловых свойств" позволяет выявить дополнительные механизмы теплопереноса и рассеяния фононов, ненаблюдаемые в исходных соединениях, обнаружить состав, при котором образуется соединение и др. С этой точки зрения представляется интересным исследование теплопроводности анизотропных кристаллов твердых растворов системы $\text{PbInTe}_2\text{-TlNdTe}_2$ с целью выявления основных механизмов рассеяния фононов.

Методика эксперимента

Образцы для исследования теплопроводности получали методом Бриджмена. Все они имели p-тип проводимости.

Теплопроводность измеряли стационарным методом в двух кристаллографических направлениях: при параллельном и перпендикулярном направлениях теплового потока к плоскости [001] при 80-330 К. Образцы, на которых проводили измерения коэффициента теплопроводности, представляли собой параллелепипеды со средними размерами $4 \times 4 \times 8 \text{ мм}^3$.

Для создания теплового контакта между образцом, холодильником и нагревателем использовали серебряную пасту. Точность измерения теплопроводности составляла $\pm 6\%$.

Результаты и их обсуждение

На рис.1 представлены температурные зависимости общей теплопроводности (κ) для исследованных составов. Измеренные величины обусловлены решеточным вкладом, поскольку электронная составляющая, рассчитанная по известному соотношению Видемана-Франца, для разных составов порядка $10^{-2}\text{-}10^{-3} \text{ Вт/(мК)}$, что не превышает 1% от общей теплопроводности.

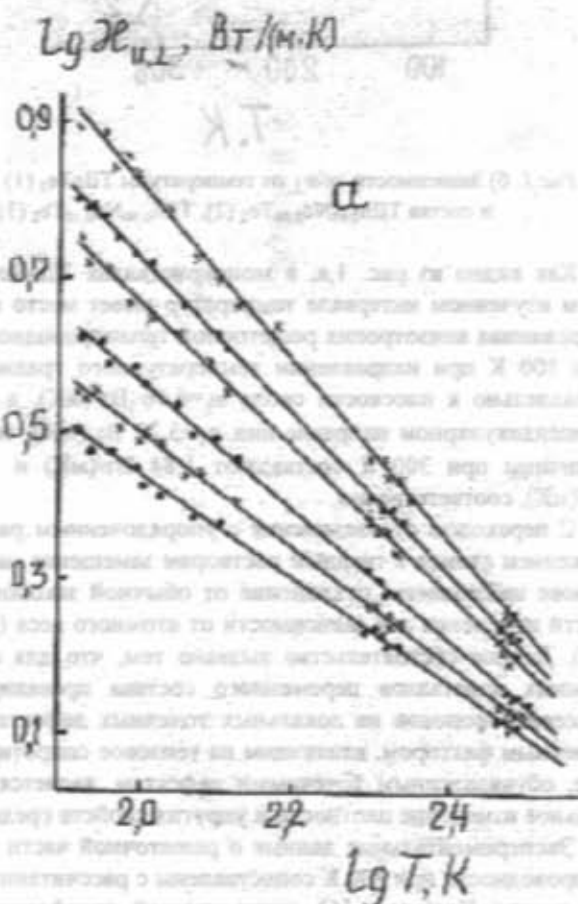


Рис. 1. а) Зависимость общей теплопроводности от температуры при параллельном (κ_{\parallel}) и перпендикулярном (κ_{\perp}) направлениях теплового потока (001) PbInTe_2 (1, 4), состав $\text{PbIn}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Te}_2$ (2, 5) и $\text{PbIn}_{0.90}\text{Nd}_{0.10}\text{Te}_2$ (3, 6).

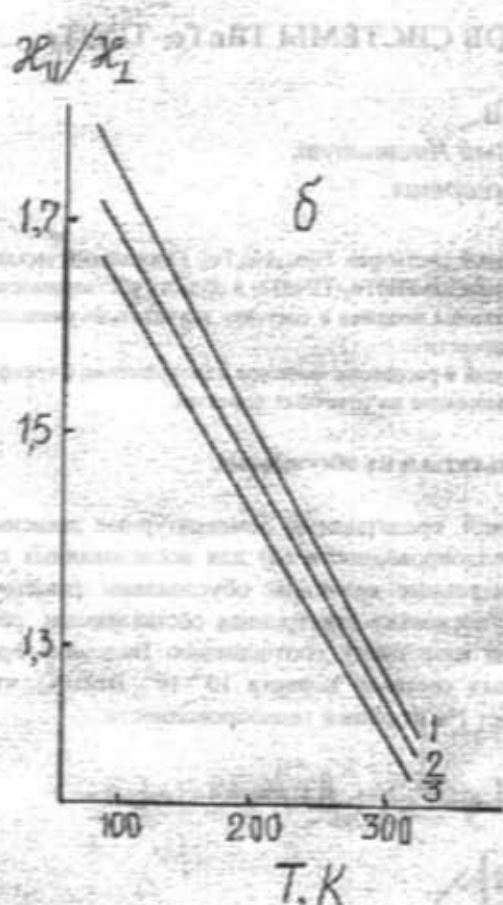


Рис. 1. б) Зависимости $\kappa_{||}/\kappa_{\perp}$ от температуры PbInTe_2 (1) и состав $\text{PbIn}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Te}_2$ (2), $\text{PbIn}_{0.90}\text{Nd}_{0.10}\text{Te}_2$ (3).

Как видно из рис. 1, а, в монокристаллах PbInTe_2 во всем изученном интервале температур имеет место ярко выраженная анизотропия решеточной теплопроводности: при 100 К при направлении температурного градиента параллельно к плоскости скола $\kappa_{||} = 6,56 \text{ Вт/(мК)}$, а при перпендикулярном направлении $\kappa_{\perp} = 3,72 \text{ Вт/(мК)}$, те же величины при 300 К составляют 1,84 Вт/(мК) и 1,42 Вт/(мК), соответственно.

С переходом от соединения с упорядоченным расположением атомов к твердым растворам замещения на его основе наблюдается отклонение от обычной закономерности изменения κ в зависимости от атомного веса (рис. 1, а). Данное обстоятельство вызвано тем, что для смешанных кристаллов переменного состава преобладает рассеяние фононов на локальных точечных дефектах, и основным фактором, влияющим на тепловое сопротивление, обусловленным точечными дефектам, является локальное изменение плотности и упругих свойств среды.

Экспериментальные данные о решеточной части теплопроводности при 300 К сопоставлены с рассчитанными по теории Клеменса [6], учитывающей трехфононные процессы переброса (U - процессы) и рассеяние фононов на точечных дефектах, согласно которой при температурах, выше дебаевской

$$\kappa_{\perp} = \kappa_p \frac{\omega_0}{\omega_D} \arctg\left(\frac{\omega_0}{\omega_D}\right) \quad (1)$$

$$\text{где } \left(\frac{\omega_0}{\omega_D}\right)^2 = \frac{B}{A\omega_D^2} = \frac{k}{2\pi^2\bar{v}_0\omega_D A\kappa_p},$$

$$A = (1/4\pi\bar{v}^3 N) \cdot \Gamma \quad (3)$$

Здесь κ_p - теплопроводность твердых растворов при отсутствии влияния дефектов, $\omega_D = \theta_D k/\hbar$ - дебаевская частота фононов, ω_0 - частота, при которой значение времени релаксации для процессов переброса и рассеяния на дефектах равно, \bar{v}_0 - средняя скорость звука, k - постоянная Больцмана, N - число атомов в единице объема, Γ - параметр неупорядоченности, $\Gamma = x(1-x) [(\Delta M/\bar{M})^2 + \epsilon(\Delta\delta/\delta)^2]$ (4) учитывающий совместное влияние локального изменения плотности и упругих свойств, где x - относительная концентрация примеси, ϵ - характеризует упругие свойства среды, $\Delta M/\bar{M}$ - относительное изменение массы при замене атомов основы примесными атомами

$\Delta M = \bar{M}_{\text{осн}} - \bar{M}_{\text{пр}}, \bar{M} = x\bar{M}_{\text{примес}} + (1-x)\bar{M}_{\text{осн}}, \Delta\delta/\delta$ - локальное изменение постоянной решетки, связанное с замещением атомов основы примесными атомами.

Поскольку в исследуемой нами системе в области растворимости изменение молекулярного веса и параметров элементарной ячейки с переходом от PbInTe_2 к твердым растворам на его основе малы, то вторым слагаемым в формуле (4) можно пренебречь, и фононы должны рассеиваться вследствие лишь локальных изменений плотности (массы), и при этом коэффициент неупорядоченности вычисляется по упрощенной формуле $\Gamma = x(1-x)/(\Delta M/\bar{M})^2$. При оценке Γ -числа атомов в единичном объеме соответствующего состава, N определено рентгенографически как $N = d_{\text{плоск}}/\bar{M} = aZ/\Omega_0$, где Z - число формульных единиц, a - число атомов в ней. Объем тетрагональных ячеек $\Omega_0 = a^2 c$. Поскольку в исследованной нами системе $\text{PbIn}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Te}_2 \rightarrow \text{Pb}[\text{InTe}_2]_{0.95}[\text{NdTe}_2]_{0.05} \rightarrow [\text{PbInTe}_2]_{0.95}[\text{PbNdTe}_2]_{0.05}$ то $\Delta M/\bar{M} = (\bar{M}_{\text{PbInTe}_2} - \bar{M}_{\text{PbNdTe}_2}) / [(1-x) \times \bar{M}_{\text{PbInTe}_2} + x\bar{M}_{\text{PbNdTe}_2}]$. Здесь $\bar{M}_{\text{PbInTe}_2} = 143,6$ и $\bar{M}_{\text{PbNdTe}_2} = 150,95$.

Средняя скорость звука для каждого промежуточного состава в отдельности, также как и для недефектных кристаллов PbInTe_2 , усреднена по экспериментальным значениям продольных и поперечных ультразвуковых волн в направлении тетрагональной оси.

Ввиду того, что данные о θ_D - дебаевской температуре исследованных составов в литературе отсутствуют, они были вычислены по правилу Линдемана [7] $\theta_D = c_2 T_{\text{пл}}^{1/2} \bar{M}^{-1/6} \rho^{1/3}$, где $T_{\text{пл}}$ - температура плавления, ρ - плотность в г/см³, c_2 - константы для данной кристаллической структуры (равная примерно 120). Плотности образцов определены пикнометрическим и рентгенографическим методами.

Смешанные кристаллы $\text{PbIn}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Te}_2$ при этом представляются твердыми растворами замещения на основе кристаллической решетки PbInTe_2 . Поэтому, естественно при расчете ω_0/ω_D для указанных твердых растворов по формуле (2) в качестве теплопроводности решетки при

отсутствии точечных дефектов a_p использовались соответственно экспериментальные значения решеточной теплопроводности: при параллельном и перпендикулярном направлениях теплового потока к плоскости (001) для кристаллов PbTe и твердых растворов на его основе.

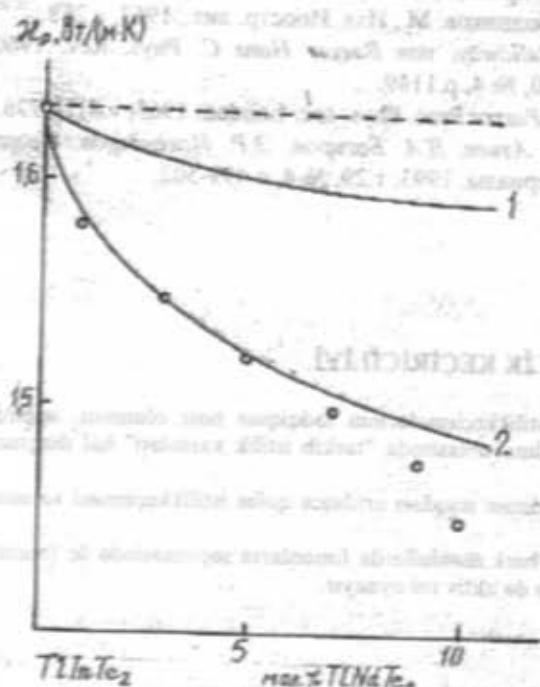


Рис. 2. Зависимость теплопроводности решетки a_p от состава твердых растворов $\text{TlPb}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Te}_2$, рассчитанные по теориям, учитывающим влияние локального изменения плотности на a_p (1); совместное действие изменения плотности и нормальных процессов на a_p (2) и экспериментальные точки. Пунктирная линия - теплопроводность решетки при отсутствии дефектов.

Для предельного значения $x=0$, соответствующего исходному соединению PbTe , дополнительное рассеяние на точечных дефектах отсутствует ($A=0$) и отношение частот превращается в бесконечность: $\omega_2/\omega_1 \rightarrow \infty$, поскольку для исследованных промежуточных фаз $\omega_2/\omega_1 < 1$, уравнение (1) представляется в виде

$$a_p / a_p^0 = \omega_2 / \omega_1 \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n [(\omega_2 / \omega_1)^{2n+1} / (2n+1)]$$

Вычисленные по данной формуле значения a_p/a_p^0 находились в хорошем согласии с экспериментальными значениями для соответствующих фаз, что свидетельствует о реальности высказанных предположений относительно радикальных замещений $\text{Tl}[\text{PbTe}_2]_{1-x}[\text{NdTe}_2]_x$.

Как следует из рис. 2 учет влияния локального изменения плотности на теплопроводность значительно сближает расчеты и экспериментальные кривые. Однако во всех исследованных составах имеет место еще некоторое теплосоппротивление. Можно полагать, что последнее связано с влиянием на теплопроводность нормальных процессов (N -процессов).

Известно, что при N -процессах рассеяния фононов не происходит, но при этом волновые числа изменяются так, что они в последствии могут участвовать в U -процессах. Влияние N -процессов на a_p впервые теоретически учтено

Калловеем [8]. В [9-10] экспериментально показано, что в твердых растворах создаются условия для возникновения N -процессов. Эти условия сводятся к большому значению параметра неупорядоченности системы. Согласно теории [8, 9], формула (1) с учетом N -процессов принимает вид

$$a_p = a_p^0 \frac{1}{1 + \frac{5}{9}\alpha} \left[\frac{1}{y} \arctg y + \frac{(y - \arctg y)^2}{1 + \alpha \left(y - \frac{y^3}{3} - \arctg y \right)} \right]$$

где $y^2 = (\omega_2/\omega_1)^2 / (1 + \frac{5}{9}\alpha)$ и $\alpha = V_M/V_N$ здесь V_M и V_N - коэффициенты, показывающие зависимость времени релаксации τ_M и τ_N от частоты.

Наилучшее совпадение экспериментальных и расчетных данных получено при $\alpha=0,1$ (точки и кривая 2 на рис. 2).



Рис. 3. Зависимость $a_{||}$ и a_{\perp} от состава сплавов системы $\text{PbTe}-\text{TlNdTe}_2$ при: 100 К (1, 2), 200 К (3, 4) и 300 К (5, 6).

На рис. 1,6 представлена зависимость отношения теплопроводности кристаллов твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Te}_2$ при параллельном ($a_{||}$) и перпендикулярном (a_{\perp}) направлениях теплового потока (001) от температуры в интервале 80-330 К ($a_{||}/a_{\perp} = f(T)$), а на рис. 3 - зависимости $a_{||}$ и a_{\perp} от состава. Из этих рисунков видно, что все исследованные образцы обладают свойствами анизотропии, как и исходные кристаллы PbTe и анизотропность кристаллов уменьшается с переходом от соединения PbTe к твердым растворам на его основе и с повышением тем-

пературы. Это связано с тем, что с ростом содержания неодима в составе исследуемых фаз, увеличивается металлическая доля химической связи.

[1] Э.М. Годжаев, М.М. Зарбалиев, С.Д. Мамедов. Неорг. материалы. 1980, т.16, №11, с.1932-1935.
 [2] Э.М. Годжаев, А.М. Назаров. Неорг. материалы. 1992, т.28, №9, с.1844-1848.
 [3] М.М. Зарбалиев, Э.М. Годжаев, В.А. Гаджиев. Неорг. материалы, 1980, т.16, №11, с.1929-1931.
 [4] Э.М. Годжаев, М.М. Зарбалиев, М.М. Курбанов. Неорг. материалы. 1987, т.23, №1, с.163-164.
 [5] Э.М. Годжаев, Х.О. Садыгова, Э.А. Аллахъяров. Неорг. материалы. 1994, т.30, № 6, с. 859-860.

Считаю своим долгом выразить благодарность профессору Алиеву С.А. за ценные советы при обсуждении результатов.

[6] P.G. Klemens. Phys. Rev. 1960, v.119, №2, p.507.
 [7] Дж. Араба, Г. Галдсмид. Теплопроводность полупроводников. М., Изд. Иностран. лит., 1963, с.268.
 [8] J. Callaway, von Baeyer Hans C. Phys. Rev. 1960, v.120, № 4, p.1149.
 [9] J.E. Parrot. Proc. Phys. soc. London. 1963, v.81, p.726.
 [10] С.А. Алиев, Д.А. Багиров, Э.Р. Исхандеров. Неорг. материалы. 1993, т.29, № 4, с.499-502.

M.M. Zarbaliyev

TlInTe₂-TlNdTe₂ SİSTEMİNİN İSTİLİK KEÇİRİCİLİYİ

İş TlInTe₂-TlNdTe₂ sisteminin bərk məhlullarının monokristallarının istilikkeçirmələrinin tədqiqinə həsr olunmuş, onlarda fononların səpilmə mexanizmi müəyyən edilmişdir. Həmin sistemin həllolma oblastında "tərkib istilik xassələri" hal diagramı qurulmuşdur.

Müəyyən olunmuşdur ki, TlIn_{1-x}Nd_xTe₂ bərk məhlullarında tərkibdə neodimin miqdarı artdıqca qəfəs istilikkeçirməsi və onun temperatur asılılığının qəfəsüstü xeyli kiçilir.

Təyin edilmişdir ki, debay temperaturundan yüksək temperaturlarda bu bərk məhlullarda fononların səpilməsində üç fononlu sçrayış prosesləri ilə yanaşı normal proseslər və nöqtəvi defektlərdən səpilmə də aktiv rol oynayır.

M.M. Zarbaliyev

HEAT CONDUCTION OF SOLID SOLUTIONS OF SYSTEM TlInTe₂-TlNdTe₂

The given paper is devoted to the investigation of heat conduction of monocrystal of solid solutions of TlInTe₂-TlNdTe₂. The mechanisms of scattering of phonons in them are determined.

The diagram of "composition heat properties" of the system of TlIn_{1-x}Nd_xTe₂ in the solubility region is constructed.

It is established that in solid solutions of TlIn_{1-x}Nd_xTe₂ with the increase of neodim content in the composition the lattice heat conduction and its temperature dependence exponent decrease.

Дата поступления: 10.09.97

Редактор: Д.Ш. Абдулов

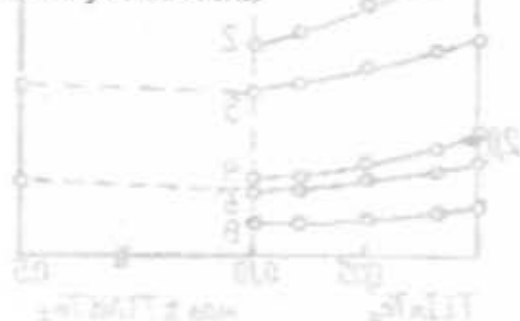


Fig. 1. Heat conduction of solid solutions of TlInTe₂-TlNdTe₂ system. The curves correspond to different compositions: 1 - TlInTe₂; 2 - Tl_{0.9}In_{0.1}Te₂; 3 - Tl_{0.8}In_{0.2}Te₂; 4 - Tl_{0.7}In_{0.3}Te₂; 5 - Tl_{0.6}In_{0.4}Te₂; 6 - Tl_{0.5}In_{0.5}Te₂; 7 - Tl_{0.4}In_{0.6}Te₂; 8 - Tl_{0.3}In_{0.7}Te₂; 9 - Tl_{0.2}In_{0.8}Te₂; 10 - Tl_{0.1}In_{0.9}Te₂.

... (mirrored text from the reverse side of the page) ...

... (mirrored text from the reverse side of the page) ...