

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ $Pb_{1-x}Mn_xTe$

З.Ф. АГАЕВ, Г.З. БАГИЕВА, Э.А. АЛЛАХВЕРДИЕВ, Г.М. МУРТУЗОВ

Институт Фотозлектроники АН Азербайджана
370141, Баку, ул. Ф. Агаева, 555 квартал

Приведены результаты исследования теплопроводности твердых растворов системы $Pb_{1-x}Mn_xTe$ в области температур 80-300 К. Показано, что с ростом содержания марганца как электронная (χ_e), так и решеточная (χ_p) составляющие теплопроводности уменьшаются. Отжиг образцов приводит к росту χ_e и χ_p . Полученные результаты объясняются в предположении о существовании в неотожженных образцах $PbTe$ структурных дефектов.

В данной работе приведены результаты исследования теплопроводности (χ) твердых растворов системы $Pb_{1-x}Mn_xTe$ в области температур 80-300 К.

Поликристаллические образцы были получены сплавлением исходных компонентов в вакуумированных кварцевых ампулах [1].

Исходными компонентами для приготовления образцов служили свинец марки С-0000, зонно-очищенный теллур и электролитический марганец. Сплавы стехиометрического состава синтезировались в вакуумированных до 10^{-4} мм рт.ст. графитизированных кварцевых ампулах при 1300 К в течение 6 ч с применением вибрационного перемешивания [2,3]. Для устранения испарения образцов в процессе отжига, гомогенизирующий отжиг проводили в среде спектрально чистого аргона при температуре 800 К в течение 5 суток [4]. Составы синтезированных образцов отвечали $x=0; 0,0025; 0,005; 0,01; 0,02$ и $0,04$.

На рис.1 представлены температурные зависимости общей теплопроводности (χ_o) твердых растворов системы $Pb_{1-x}Mn_xTe$. Видно, что с ростом температуры, теплопроводность для всех образцов уменьшается. Отжиг приводит к некоторому росту теплопроводности, не меняя при этом характер температурной зависимости. С ростом содержания марганца (Mn) в твердых растворах $Pb_{1-x}Mn_xTe$ значения (χ_o) уменьшается.

Для выяснения механизма влияния отжига и содержания Mn на теплопроводность $Pb_{1-x}Mn_xTe$ были вычислены электронная (χ_e) и решеточная (χ_p) составляющие теплопроводности. Для этого помимо удельной теплопроводности были измерены также коэффициенты термоздс (α) и удельная электропроводность (σ), значения которых использовались при расчете электронной составляющей теплопроводности.

Расчеты были проведены по методике, описанной в [5]. В полупроводниках при наличии вклада в общую теп-

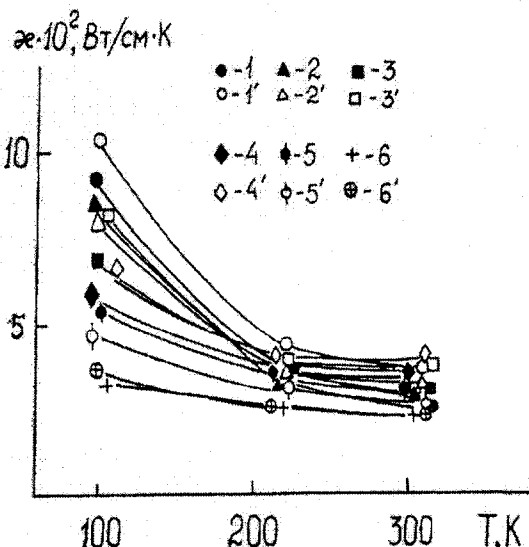


Рис.1. Зависимость общей теплопроводности образцов твердых растворов $Pb_{1-x}Mn_xTe$ от температуры x : 1,1' - 0; 2,2' - 0,0025; 3,3' - 0,005; 4,4' - 0,01; 5,5' - 0,02; 6,6' - 0,04. 1-6 - до отжига, 1',6' - после отжига.

лопроводность (χ_o) только χ_p и χ_e общая теплопроводность определяется как

$$\chi_o = \chi_p + \chi_e \quad (1)$$

Вычислив χ_e на основании экспериментальных данных, из (1) была определена решеточная теплопроводность.

Расчет электронной составляющей теплопроводности проведен для температуры 80 К для параболической зоны, в случае произвольного вырождения и упругого рассеяния носителей заряда по формуле

$$\chi_e = L\sigma T \quad (2)$$

$$L = \frac{\left(\left(r + \frac{7}{2} \right) F_{r+\frac{5}{2}}(\mu^*) - \left(r + \frac{5}{2} \right) F_{r+\frac{3}{2}}(\mu^*) \right)}{\left(\left(r + \frac{5}{2} \right) F_{r+\frac{1}{2}}(\mu^*) - \left(r + \frac{3}{2} \right) F_{r+\frac{1}{2}}(\mu^*) \right)} \left(\frac{k_0}{e} \right)^2 = A \left(\frac{k_0}{e} \right)^2 \quad \text{- число Лоренца,}$$

μ^* - приведенный химический потенциал, r - показатель степени в зависимости времени релаксации носителей заряда τ от энергии.

При расчетах предполагалась, что рассеяние носителей заряда происходит на акустических колебаниях решетки и $r=0,5$.

Значения A определены из зависимости A=f(α), где

$$\alpha = \frac{k}{e} \left[\frac{\left(r + \frac{5}{2}\right) F_{r+\frac{3}{2}}(\mu^*)}{\left(r + \frac{3}{2}\right) F_{r+\frac{1}{2}}(\mu^*)} - \mu^* \right] - \text{коэффициент}$$

термоэдс.

Результаты вычислений приведены в таблице и на рис.2.

Эти результаты показывают, что с ростом содержания марганца в твердых растворах Pb_{1-x}Mn_xTe, как электронная, так и решеточная составляющие теплопроводности уменьшаются. Отжиг приводит к росту χ_э для всех образцов за исключением образца с x=0,02. При этом происходит также рост общей и решеточной теплопроводностей для некоторых образцов.

Полученные результаты можно объяснить, предполагая, что в неотожженных образцах PbTe содержатся структурные дефекты [6].

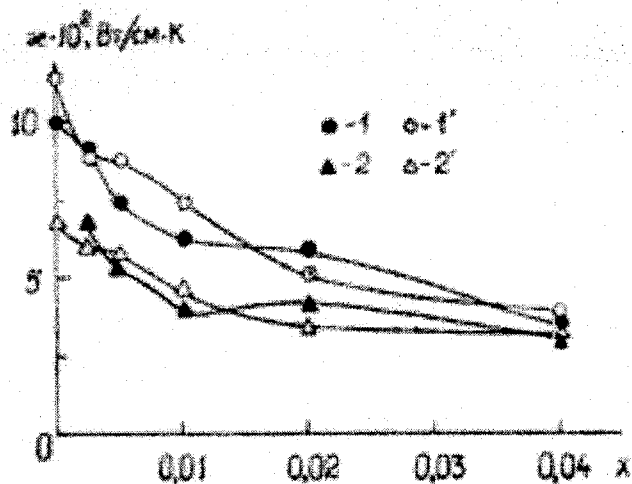


Рис.2. Зависимость общей (1,1') и решеточной (2,2') теплопроводностей от содержания Mn(x) при температуре 80 К. 1,2 - до отжига, 1',2' - после отжига.

Таблица. Зависимость общей (χ_о), решеточной (χ_р), электронной (χ_э) теплопроводностей, коэффициентов термоэдс (α) и электропроводности от содержания марганца (x) при T=80 К.

Параметр	Время отжига, сут.	Содержания марганца(x)					
		0	0,0025	0,005	0,01	0,02	0,04
σ, Ом ⁻¹ см ⁻¹	0	42 000	13 080	10 980	11 060	9 200	2 100
	5	25 000	16 500	16 000	15 100	7 550	3 600
α, мкВ/К	0	+75,5	-40	-38	-25	-17	-16
	5	-31	-35	-33	-25	-23	-18
χ _о ·10 ² Вт/см·К	0	10,0	9,1	7,4	6,1	6,0	3,5
	5	11,5	9,0	8,7	7,4	5,1	3,9
χ _э ·10 ² Вт/см·К	0	-	2,36	2,01	2,09	1,78	0,41
	5	4,57	3,04	2,95	2,86	1,43	0,70
χ _р ·10 ² Вт/см·К	0	-	6,74	5,38	4,01	4,22	3,09
	5	6,93	5,96	5,75	4,54	3,67	3,21

Рост электронной составляющей теплопроводности после отжига, видимо, связан с ростом подвижности носителей заряда вследствие упорядочения структуры (т.е. залечивания структурных дефектов). Уменьшение, как электронной, так и решеточной теплопроводности с ростом Mn связано с локальными искажениями кристаллической решетки. Резкое снижение теплопроводности PbTe при введении первых порций примеси свидетельствует о сильном нарушении периодического потенциала кристалла примесью Mn, что согласуется со значительным различием кристаллохимических размеров Pb²⁺ и Mn²⁺ (1,26 и 0,91 Å, соответственно [7]) и указывает наличие стимулов для упорядочения при дальнейшем росте содержания Mn. Анализ литературных данных показывает, что в твердых растворах Pb_{1-x}Mn_xTe вблизи состава x≈0,01, когда концентрация атомов Mn достигает критического значения (x_с), наблюдается концентрационная аномалия различных физических свойств, характер которых существенно зависит от термической обработки [8-11]. Необычный характер этих зависимостей авторы [8-10] объясняют образованием кластеров ионами Mn²⁺ и с конкуренцией различных типов обменного взаимодействия.

Наблюдаемые аномалии физических свойств вблизи критической концентрации могут быть связаны не с кластеризацией, а с упорядочением кристаллической струк-

туры [11] в результате появления дополнительной периодичности, о чем свидетельствует появление биений на осцилляциях Шубникова-де Гааза для образца с x=0,01 [12], а также максимум температуры Кюри (θ) [8-10], минимум остаточной ширины ЭПР [13], снижение коэффициента термического расширения и рост подвижности дислокаций [14].

Другим механизмом упорядочения структуры при достижении критической концентрации может быть выход примесей атомов Mn из тетраэдрических пустот плотной упаковки атомов Te (т.е. уменьшение дефектов такого типа) и заполнение ими "нормальных" позиций октаэдрических пустот [11], или упорядочение может происходить на тетраэдрических пустотах.

В результате этих процессов с ростом содержания Mn в Pb_{1-x}Mn_xTe общая и решеточная теплопроводности резко снижаются. Дальнейший рост содержания Mn приводит к значительному упорядочению структуры, и уменьшение теплопроводности с ростом x несколько ослабляется (рис.2). В свою очередь, отжиг также приводит к упорядочению кристаллической структуры, вследствие чего для некоторых образцов теплопроводность растет. Однако, для некоторых образцов, в зависимости от концентрации атомов Mn, процесс кластеризации препятствует росту теплопроводности в результате отжига.

- [1] Ю.И.Равич, Б.А.Ефимова, И.А.Смирнов. В кн. Методы исследования полупроводников в применении к халкогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS. М.: Наука, с. 365.
- [2] В.Г. Ванярхо, В.П. Зломанов, А.В. Новоселова. Неорганические материалы. 1970, т.34, № 6, с.669-674.
- [3] И.Рогачева, А.С.Сологубенко, И.М.Кривулькин. Неорганические материалы, 1998, т. 34, № 6, с. 669-674.
- [4] Г.Дорофеев, Т.А. Кузнецов, О.И. Тананаева, В.П. Зломанов. Неорганические материалы, 1999, т. 35, № 8, с.927-933.
- [5] И.А. Смирнов, В.И. Тмарченко. В кн. Электронная теплопроводность в металлах и полупроводниках. Л.:Наука, 1977, с. 151.
- [6] Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова. В кн. Полупроводниковые материалы на основе соединений A^4-B^6 . М.: Наука, 1975, с. 195.
- [7] Г.В. Бокий. В кн. Кристаллохимия. М.:Наука, 1975, с. 195.
- [8] Д.Г. Андрианов, Н.М. Павлов, А.С. Савельев. и др. ФТП, 1980, т. 14, № 6, с. 1202-1212.
- [9] Г.Д. Андрианов, В.Д. Кузнецов, С.О. Климонский, Л.А. Бурдакин. ФТП, 1987, т. 21, № 6, с. 1106-1111.
- [10] Д.Г. Андрианов, С.А. Белоконь, С.О. Климонский. В кн. "Свойства легированных полупроводниковых материалов", М.: Наука, 1990, с.243-246.
- [11] Е.И. Рогачева, А.С. Сологубенко, И.М. Кривулькин. Неорганические материалы, 1998, т. 34, № 6, с. 669-674.
- [12] Д.Г. Андрианов, С.А. Белоконь, С.О.Климонский, В.М.Лакеенков. ФТП, 1988, т. 22, № 4, с. 670-674.
- [13] T. Tatsukawa. J. Phys. Soc. Jpn., 1981, v.5, № 2, p.515-519.
- [14] E.I. Rogacheva, I.M. Krivulkin, N.P. Popov, T.A. Lobkovskaya. Phys. Status. Solidi, A.1995, v. 148, №2, k 65-k 67.

Z.F. Ağayev, G.Z. Bağıyeva, E.Ə. Allahverdiyev, Q.M. Murtuzov

Pb_{1-x}Mn_xTe SİSTEMİ BƏRK MƏHLULLARININ İSTİLİKKEÇİRMƏSİ

Pb_{1-x}Mn_xTe bərk məhlulları sisteminin istilikkeçirmə əmsalı 80-300 K temperatur intervalında tədqiq edilmişdir. Göstərilmişdir ki, mənqanın miqdarı artdıqca həm elektron (χ_e), həm də qəfəs (χ_l) istilikkeçirməsi azalır. Nümunələrin termik işlənməsi χ_e və χ_l -in artmasına səbəb olur. Alınan nəticələr termik işlənmə keçməmiş PbTe nümunələrində struktur defektlərinin mövcudluğu ilə izah edilir

Z.F. Aqayev, G.Z. Bagiyeva, E.A. Allahverdiyev, Q.M. Murtuzov

THERMAL CONDUCTIVITY OF Pb_{1-x}Mn_xTe SYSTEM SOLID SOLUTIONS

The results of the investigation of thermal conductivity of Pb_{1-x}Mn_xTe systems solid solutions over the temperature range 80-300 K presented. It is established, that with increasing Mn content both electron (χ_e) and lattice (χ_l) components of thermal conductivity decrease. Thermal annealing of the specimens leads to increasing χ_e and χ_l . Results obtained are interpreted under the assumption of existence structural defects in non-annealed specimens.