

# Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

В. И. Федоров, Теплопроводность некоторых полупроводников в твердой и жидкой фазах, *ТВТ*, 1973, том 11, выпуск 3, 677–680

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 3.239.90.61

11 ноября 2024 г., 01:31:09



## ЛИТЕРАТУРА

1. Б. И. Казанджан, А. А. Цуриков. Докл. АН СССР, 206, № 2, 323, 1972.
2. Б. И. Казанджан, А. А. Лобанов, Ю. И. Селин, А. А. Цуриков. Физика и техника полупроводников, 5, 1625, 1972.
3. Б. И. Казанджан, А. А. Лобанов, Ю. И. Селин, А. А. Цуриков. Физика и техника полупроводников, 5, 1628, 1972.
4. М. П. Вукалович, Б. И. Казанджан, Р. И. Чернышов. Теплоэнергетика, № 6, 1968.
5. Б. И. Казанджан. Приборы и техника эксперимента, № 3, 196, 1969.

УДК 536.2

### ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ НЕКОТОРЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ В ТВЕРДОЙ И ЖИДКОЙ ФАЗАХ

В. И. Федоров

На основе анализа имеющихся опытных данных по термоэлектрическим свойствам проводящих ток расплавов произведена классификация электронных жидкостей на группы [1, 2] в зависимости от уровня электропроводности при плавлении. В соответствии с этой классификацией расплавы, проводимость которых при температуре плавления больше  $100 \text{ ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ , должны относиться к группе металлизующихся расплавов (группа В). Полученные нами ранее данные по теплопроводности жидкого селенида висмута [3, 4] на образце, приготовленном в Московском институте стали и сплавов, не укладывались в сложившиеся представления о механизмах переноса тепла в пределах каждой группы расплавов [5]. Для проверки опытных данных были поставлены дополнительные исследования теплопроводности расплавленного селенида висмута.

Синтез селенида висмута (как и всех остальных приготовленных нами веществ) производился из исходных чистых компонентов с общим содержанием примесей меньше  $10^{-3}\%$ , взятых в стехиометрическом соотношении, в кварцевых ампулах, эвакуиро-

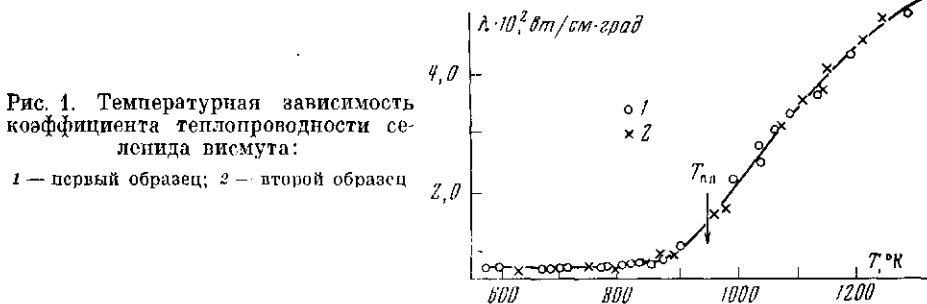


Рис. 1. Температурная зависимость коэффициента теплопроводности селенида висмута:

1 — первый образец; 2 — второй образец

ваных до  $10^{-3}$  мм рт. ст. Сплавление производилось при температурах, на  $50-80^\circ$  превышающих температуры плавления исходных наиболее высокоплавких компонентов, при перемешивании. После проведения синтеза ампулы вместе с печью медленно охлаждались на воздухе.

Экспериментальная установка и методика обработки опытных данных те же, что и в предыдущих работах [4, 6]; приборы изготавливались из спектрально чистого графита той же марки и технологии приготовления, термомпары использовались из того же материала (ВР 5/20). Максимальная расчетная погрешность измерения коэффициента теплопроводности не превышала  $\pm 10\%$  во всем исследованном интервале температур. Измерения проводились при прямом и обратном температурном ходе, с кристаллизацией и последующим плавлением соединения в рабочем пространстве прибора. Измерения выполнены на двух образцах независимых плавок в двух идентичных приборах. Данные для двух различных образцов согласуются в пределах приведенной погрешности эксперимента.

На рис. 1 представлена температурная зависимость коэффициента теплопроводности селенида висмута, которая существенно (почти вдвое) отличается от того, что было получено нами ранее [3, 4]. Особенно велики различия вдали от температуры плавления. Расхождение, наблюдаемое в поведении коэффициента теплопроводности селенида висмута, так же как установленное нами ранее расхождение в поведении

коэффициента теплопроводности жидких теллуридов висмута и сурьмы, с нашей точки зрения, определяются разницей в образцах, синтезированных нами, и поставленных нам ранее для исследования из Московского института стали и сплавов. На основе имеющихся данных по электропроводности произведен расчет относительного числа Лоренца:  $\bar{L} = (\lambda_{\text{эксп}} - \lambda_{\text{мол}}) / \sigma_{\text{эксп}} T L_0$ , где  $\lambda_{\text{эксп}}$  и  $\sigma_{\text{эксп}}$  — соответственно опытные значения тепло- и электропроводности;  $L_0 = (\pi^2 / 3) (k / e)^2$  — число Лоренца для предельно вырожденного состояния носителей тока, соответствующего металлам;  $\lambda_{\text{мол}}$  — молекулярный коэффициент теплопроводности, вычисленный при температуре плавления по формуле для расчета теплопроводности диссоциирующих солей, предложенной в [7]. Экстраполяция молекулярной теплопроводности на температуры далекие от температуры плавления производилась с помощью соотношения Эйкена, справедливого для твердых веществ с преобладающим влиянием фононного механизма переноса тепла. Как показал расчет, во всем исследованном интервале температур относительное число Лоренца жидкого селенида висмута близко к единице [5], что свидетельствует о преобладающем влиянии переноса тепла свободными электронами и о малом вкладе иных механизмов переноса, т. е. подтверждает принадлежность жидкого селенида висмута к группе металлизующихся расплавов. Плавление селенида висмута, являющегося в твердой фазе полупроводником, происходит с ослаблением влияния ковалентных связей и прогрессирующей металлизацией их по мере удаления от точки плавления. Это приводит к тому, что края зон проводимости и валентной перекрываются и вместо устойчивого зазора между валентной зоной и зоной проводимости на диаграмме плотность состояний — энергия появляется глубокий минимум. С ростом температуры глубина минимума уменьшается, что приводит к росту электропроводности и в соответствии с законом Видемана — Франца — к росту теплопроводности. Несмотря на возрастание проводимости с температурой (что для твердых полупроводников является характерным признаком собственной проводимости), жидкий селенид висмута является полуметаллом.

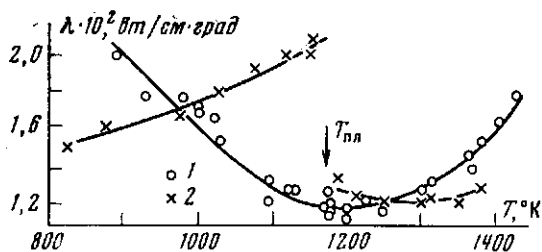


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента теплопроводности сульфида серебра:

1 — данные автора; 2 — [8]

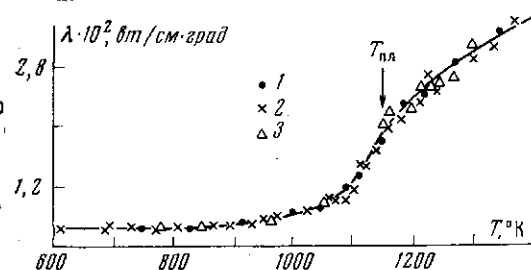


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента теплопроводности теллурида олова:

1 — первый образец; 2 — второй образец; 3 — третий образец

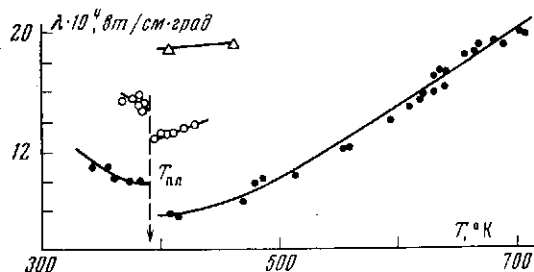


Рис. 4. Температурная зависимость коэффициента теплопроводности селена:

1 — данные автора; 2 — [12]; 3 — [13]

ности сульфида серебра поставлялся Институтом полупроводников АН СССР, а образцы из селенида олова приготавливались нами по указанной выше технологии. Максимальная расчетная погрешность измерений коэффициента теплопроводности не превышала  $\pm 8\%$  для обоих веществ.

На рис. 2 представлены опытные данные для сульфида серебра. На этом же рисунке нанесены результаты, полученные на аналогичной установке в Московском институте электротехники [8], для жидкой фазы и на установке, работающей по относительному методу плоского слоя, для твердой фазы. Как следует из рис. 2, наблюдается качественное соответствие опытных данных для жидкой фазы и значительное расхождение для твердой. Область предплавления и фазового перехода отличаются принципиально. Характер температурной зависимости твердого  $\text{Ag}_2\text{S}$  в области предплавления напоминает поведение полупроводника с преобладающим влиянием

ем решеточного механизма переноса тепла. Анализ возможных механизмов переноса тепла в расплавленном сульфиде серебра затруднен отсутствием сколь-нибудь надежных данных по электрическим свойствам расплава. Однако известные в литературе фрагментарные данные по проводимости расплавленного сульфида серебра [9] позволяют предполагать значительное влияние переноса тепла свободными носителями тока.

На рис. 3 представлены опытные данные для селенида олова, полученные на трех образцах независимых плавок. Характерной особенностью этого соединения (как, впрочем, и предыдущих образцов) является гладкий переход через точку плавления. Отсутствие в литературе опытных данных по  $\sigma$  не позволяет провести строгий количественный расчет отдельных составляющих коэффициента теплопроводности расплавленного селенида олова, однако предварительные опытные данные, полученные в Московском энергетическом институте, показали, что число Лоренца существенно превышает значение, характерное для вырожденного состояния вблизи температуры плавления и уменьшается вдвое по мере удаления от температуры плавления на 300°. Это говорит о том, что в жидком селениде олова наряду с молекулярным и электронным переносом работает какой-то иной, не учтенный механизм. Известно [1, 2], что в веществах с проводимостью при плавлении в пределах от 100 до 300  $\text{ом}^{-1} \text{см}^{-1}$  наблюдается переход от полупроводниковой зонной энергетической структуры к полуметаллической. Электропроводность жидкого селенида олова близка к нижней границе этой переходной области, что видимо и должно проявиться в процессе переноса тепла. Вблизи температуры плавления возможно сохранение квазизазора между зонной проводимости и валентной зоной и связанного с этим биполярного переноса тепла. По мере удаления от температуры плавления может происходить «замытие» квазизазора, что приводит к уменьшению вклада биполярного переноса тепла и как следствие — к уменьшению числа Лоренца. Можно было попытаться рассчитать теплопроводность в этом расплаве исходя из представлений о «металлизирующемся» полупроводнике, как это было сделано для жидкого теллурида таллия [10], однако отсутствие надежных опытных данных по термоэлектрическим свойствам расплава не позволяет произвести необходимые расчеты.

На рис. 4 приведены опытные данные для серы особой чистоты, полученные на той же установке в приборе, аналогичном прибору, который был использован нами ранее для исследований теплопроводности расплавленных солей [11]. Максимальная расчетная погрешность измерения коэффициента теплопроводности серы не превышала  $\pm 6\%$ . На этом же рисунке приведены известные из литературы опытные данные [12, 13]. Характер температурной зависимости коэффициента теплопроводности твердой серы характерен для кристаллов с решеточным механизмом переноса тепла. Малая электропроводность жидкой серы не позволяет предполагать существенного переноса, обусловленного электронами. Уменьшение теплопроводности при плавлении может быть обусловлено ослаблением частично ионных сильных связей и увеличением рассеяния фононов на неупорядоченной системе. По мере удаления от температуры плавления происходит разрыв молекулярных колец, приводящий к росту числа носителей, что проявляется в росте теплопроводности. Аналогичная картина наблюдалась в слабо проводящем селене [14], в котором разрыв молекулярных цепей на отдельные короткие цепочки приводил к росту электропроводности и теплопроводности. Однако при этом не исключено влияние радиационного переноса. Из литературы известно [15], что сера при комнатной температуре обладает возрастающим по мере уменьшения длины волны коэффициентом пропускания. С ростом температуры возможно увеличение последнего, что приводит к дополнительному переносу тепла излучением через полупрозрачную среду. Это может приводить к росту эффективного коэффициента теплопроводности. Отсутствие опытных данных по оптическим свойствам расплавленной серы не позволяет произвести количественной оценки радиационной составляющей теплопроводности.

Автор считает приятным долгом выразить признательность Б. М. Новокрещенову за подготовку установки к эксперименту и помощь в проведении ряда опытов и В. И. Мачуеву за участие в ряде экспериментов по измерению коэффициентов теплопроводности селенидов висмута и олова.

Московский энергетический институт.

Поступило в редакцию  
29 VI 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. N. F. Mott, R. S. Allgaier. Phys. Status Solidi, 21, 343, 1967; R. S. Allgaier, Phys. Rev., 185, 227, 1969.
2. В. И. Мачуев, В. И. Федоров, Н. В. Цедерберг. Физика и техника полупроводников, 6, № 6, 1972.
3. В. И. Федоров, Б. И. Казанджан. Физика и техника полупроводников, 2, 23, 1968.
4. М. П. Вулкалович, В. И. Федоров, А. С. Охотин, В. М. Глазов. Изв. АН СССР, Неорганич. матер., 2, 844, 1966.
5. В. И. Федоров. Теплофизика высоких температур, 10, 310, 1972.

6. В. И. Федоров. Тр. МЭИ, вып. 63, 193, 1965.
7. A. G. Turnbull. Australian J. Appl. Sci., 12, 324, 1169.
8. А. А. Айвазов, А. С. Охотин, А. Ф. Гудев. Изв. вузов, Физика, 4, 128, 1971.
9. E. A. Densy, G. J. Derge. Trans. AIME, 227, 1034, 1963.
10. В. И. Федоров Тр. МЭИ, вып. 115, 41, 1972.
11. В. И. Федоров, В. И. Мачуев. Теплофизика высоких температур, 8, 912, 1970.
12. Б. М. Могилевский, А. Ф. Чудновский. Инж.-физ. ж., 7, 12, 23, 1964.
13. A. Sugawara. J. Appl. Phys., 36, 2375, 1965.
14. В. И. Федоров, В. И. Мачуев. Физика и техника полупроводников, 6, 173, 1972.
15. Оптические материалы для инфракрасной техники. «Наука», 1965.

УДК 546.829 21 171.1+546.824.21 261

## КОЭФФИЦИЕНТЫ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСШИРЕНИЯ КАРБОНИТРИДОВ ТИТАНА

*С. И. Алямовский, Б. В. Митрофанов, Ю. Г. Зайнуллин,  
Г. П. Швейкин*

Приводятся данные о коэффициентах линейного термического расширения  $\alpha_{cp}$  для ряда образцов кубического (типа NaCl) карбонитрида титана ( $TiC_xN_z$ ), сведения о которых в литературе отсутствуют. Величины  $\alpha_{cp}$  рассчитывались на основании температурных зависимостей периодов решетчатых элементов  $a_{cp}$  ( $\Delta a_{cp} = \pm 0,3 \cdot 10^{-6}$  град $^{-1}$ ) приведена в [1]. Способы получения и аттестации образцов аналогичны [2]. Результаты исследований обобщены в табл. 1 и 2 и частично на рис. 1 и 2.

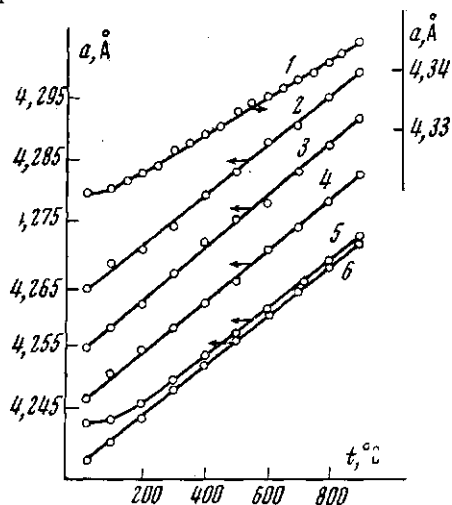


Рис. 1

Рис. 1. Температурные (25—900° С) зависимости периодов решетки некоторых образцов карбонитридов титана:

1 —  $TiC_{0,80}N_{0,12}$ ; 2 —  $TiC_{0,24}N_{0,63}$ ; 3 —  $TiC_{0,18}N_{0,26}$ ; 4 —  $TiC_{0,51}N_{0,45}$ ; 5 —  $TiC_{0,33}N_{0,24}$ ; 6 —  $TiN_{0,25}$ .

Рис. 2. Концентрационная зависимость  $\alpha_{cp}$  карбонитридов  $TiC_xN_z$  с

$$x + z = 0,95 - 0,97;$$

1 — x; 2 — z

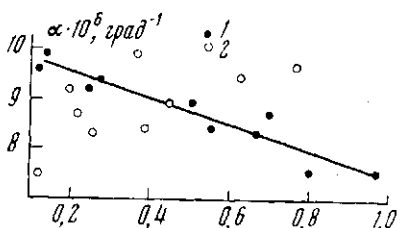


Рис. 2

В интервале 23—900° С изменения кристаллической структуры образцов карбонитридов титана не наблюдалось, а температурный ход периодов их решетки  $a$  в основном удовлетворительно описывался прямыми линиями.

В отличие от кубических (типа NaCl) оксикарбидов и оксинитридов элементарная ячейка  $TiC_xN_z$  при  $x + z < 1$  характеризовалась лишь незаполненными узлами в подрешетке неметаллов [2, 3]. Как видно из табл. 1, для образцов карбонитрида  $TiC_xN_z$  вне зависимости от значения суммы  $x + z$ , а следовательно, и изменения числа вакансий в подрешетке неметаллов величина  $\alpha_{cp}$  с увеличением содержания углерода убывает. Из сопоставления же некоторых препаратов  $TiC_xN_z$  и образцов  $TiC_xO_y$  с небольшим содержанием кислорода видно (см. табл. 2), что их величины  $\alpha_{cp}$  (при условии  $x + z \approx x + y$ ) мало отличаются друг от друга. Иная картина наблюдается при рассмотрении  $\alpha_{cp}$  препаратов  $TiC_xN_z$  и образцов  $TiC_xO_y$  с большим содержанием кислорода. Здесь также при ( $x + z \approx x + y \approx z + y$ )  $\alpha_{cp}$  карбонитрида заметно меньше  $\alpha_{cp}$  оксикарида и оксинитрида титана. Все это, очевидно, обусловлено «разрыхле-