

Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

М. И. Айвазов, А. Х. Мураневич, И. А. Домашнев,
А. Г. Саркисян, Исследование теплопроводности фазы
переменного состава TiO ,
ТВТ, 1971, том 9, выпуск 1, 90–93

<https://www.mathnet.ru/tvt7786>

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

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

Параметры загрузки:

IP: 18.97.14.89

15 мая 2025 г., 01:03:13



УДК 536.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ФАЗЫ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА TiO

*М. И. Айвазов, А. Х. Мураневич, И. А. Домашнев,
А. Г. Саркисян*

Исследована теплопроводность фазы переменного состава TiO в интервале температур 100—1100° К. Из температурных кривых изменения общей теплопроводности сделан вывод, что температуры Дебая исследуемых составов близки. Найдена электронная часть теплопроводности для металлоподобных составов TiO_{0,83} и TiO_{1,04}. Подсчитаны значения средней длины свободного пробега фононов в TiO стехиометрического состава.

Известно, что фаза переменного состава окиси титана реализуется на основе твердых растворов вычитания. При стехиометрическом соотношении титана и кислорода в TiO имеется 15% вакантных мест в подрешетках титана и кислорода [1]. Общая концентрация дефектов от состава не зависит. При разном соотношении титана и кислорода в области гомогенности TiO происходит перераспределение дефектов в подрешетках. В [2] было показано, что при увеличении содержания кислорода происходит уменьшение концентрации носителей, и у составов TiO_{1,1}, TiO_{1,2} и TiO_{1,3} появляются полупроводниковые свойства. В [3] на основании метода плоских присоединенных волн был рассчитан энергетический спектр TiO. Показано, что связывающая полоса (зона валентной связи) состоит из смеси 2p и 3d атомных состояний. Она отделена энергетической щелью от частично заполненной 3d_z зоны. Металлоподобные фазы переменного состава TiO_{0,83} и TiO_{1,04} отличаются от обычных металлов тем, что концентрация носителей в них на порядок меньше. Поэтому вклад в общую теплопроводность указанных веществ электронной составляющей будет незначителен.

Таблица 1

Состав	$\rho_{\text{пикн}}$, г/см ³	$\rho_{\text{рентг}}$, г/см ³	Степень заполнения подрешетки Ti	Степень заполнения подрешетки O	Объем эле- ментарной ячейки V_0 (Å ³)
TiO _{0,83}	5,018	5,491	0,914	0,7590	74,03
TiO _{1,04}	4,88	5,862	0,834	0,8673	73,15
TiO _{1,13}	4,89	6,037	0,808	0,9130	72,61
TiO _{1,23}	4,79	6,203	0,772	0,9496	72,39

Цель данного сообщения — оценка электронной части теплопроводности окиси титана и влияния нестехиометрических дефектов на теплопроводность.

Теплопроводность измерялась в интервале температур 100—1100° К по методу, описанному в [4]. Измерение электропроводности и эффекта Холла в температурном интервале 100—1300° К проводилось обычным

потенциометрическим методом. Измерения теплопроводности проводились на горячепрессованных образцах диаметром 6 мм, высотой 14 мм. Пористость исследуемых образцов была порядка 1—3%. Образцы приготавливались металлокерамическим методом. Соответствующие навески порошка

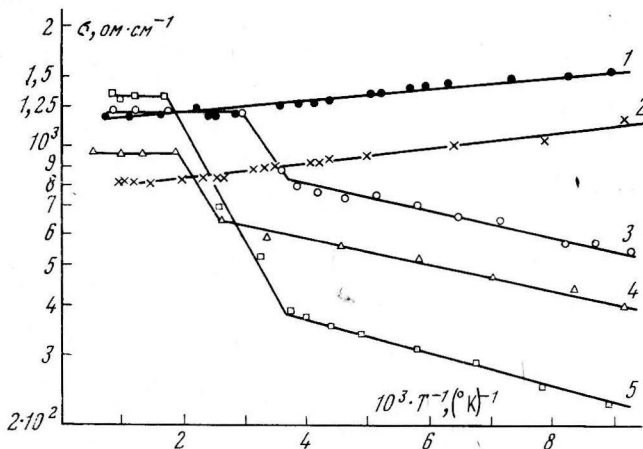


Рис. 1. Температурная зависимость электропроводности фазы переменного состава TiO_x :

1 — $\text{TiO}_{0,83}$; 2 — $\text{TiO}_{1,04}$; 3 — $\text{TiO}_{1,13}$; 4 — $\text{TiO}_{1,23}$; 5 — $\text{TiO}_{1,3}$

титана и TiO_2 брикетировались и подвергались термической обработке в откачанных кварцевых ампулах. Состав устанавливался методом сжигания в атмосфере кислорода с доведением навески до постоянного веса. Результаты рентгенофазового анализа и пикнометрического исследования плотности, а также степень заполнения подрешеток титана и кислорода для разных составов TiO_x приведены в табл. 1.

Так как в фазе переменного состава TiO имеются одновременно донорные и акцепторные центры (вакантные места в подрешетках кислорода и титана), составы с полупроводниковыми свойствами можно рассматривать как частично компенсированные материалы. При этом возможен моттовский механизм проводимости [5] — переходы электронов на свободные донорные уровни, имеющиеся в материале электронного типа [2]. Температурные зависимости концентрации носителей и электропроводности для TiO_x , представленные на рис. 1, 2, подтверждают эти соображения. Как видно, при низких температурах концентрация носителей не зависит от температуры, в то время как на кривых электропроводности наблюдается возрастание σ .

Таким образом, теплопроводность составов $\text{TiO}_{1,13}$, $\text{TiO}_{1,23}$ и $\text{TiO}_{1,3}$ при низких температурах является в основном решеточной с незначительной электронной частью, так как в интервале 100—300° К (рис. 1) нет зонных электронов.

Для металлоподобных составов электронная и фононная составляющие теплопроводности были выделены по соотношению Видемана — Франца для несильно вырожденного материала

$$\kappa_{эл} = (r + 2) (k / e)^2 \sigma T,$$

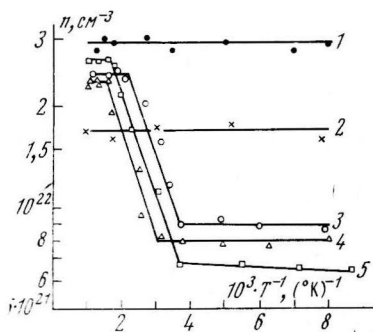


Рис. 2. Изменение концентрации носителей TiO_x с температурой:

1 — $\text{TiO}_{0,83}$; 2 — $\text{TiO}_{1,04}$; 3 — $\text{TiO}_{1,13}$; 4 — $\text{TiO}_{1,23}$; 5 — $\text{TiO}_{1,3}$

где σ и κ — электро- и теплопроводность вещества; T — температура, r — величина, характеризующая механизм рассеяния и найденная из температурной зависимости подвижности [6]. Для $\text{TiO}_{0,83}$ и $\text{TiO}_{1,04}$ $r \approx 1,5$. Такая величина r является промежуточной по сравнению с ее значениями, харак-

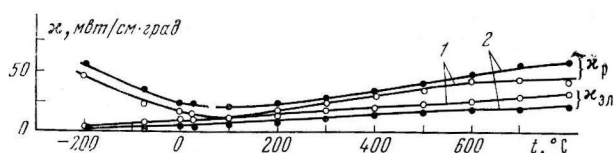


Рис. 3. Температурная зависимость $\kappa_{эл}$ и κ_p металлоподобных фаз:
1 — $\text{TiO}_{0,83}$; 2 — $\text{TiO}_{1,04}$

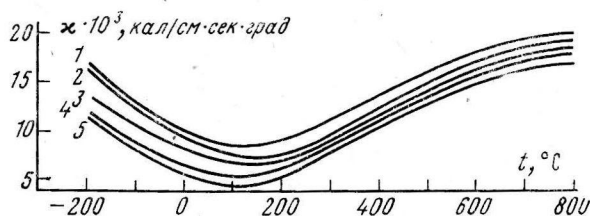


Рис. 4. Температурная зависимость теплопроводности фазы переменного состава TiO_x :
1 — $\text{TiO}_{1,04}$; 2 — $\text{TiO}_{1,13}$; 3 — $\text{TiO}_{0,83}$; 4 — $\text{TiO}_{1,23}$; 5 — $\text{TiO}_{1,3}$

терными для механизмов рассеяния электронов на ионизованных примесях и тепловых колебаниях решетки. Поэтому, учитывая кристаллохимическое происхождение фаз, можно предполагать, что в данном случае одновременно действуют оба механизма рассеяния.

На рис. 3 представлены температурные зависимости $\kappa_{эл}$ и κ_p для составов $\text{TiO}_{0,83}$ и $\text{TiO}_{1,04}$. Наблюдается естественный ход $\kappa_{эл}$ с повышением температуры. Рост решеточной части теплопроводности металлоподобных составов $\text{TiO}_{0,83}$ и $\text{TiO}_{1,03}$, вероятно, вызван нарушением равновесного распределения дефектов при высоких температурах, вследствие чего в процесс переноса тепла включаются более коротковолновые фононы.

На рис. 4 представлены температурные зависимости теплопроводности исследуемых образцов. Для всех составов наблюдается минимум теплопроводности при 400°K . Это значение близко к температуре Дебая для стехиометрического состава TiO ($\theta_D = 410^\circ\text{K}$) [7]. Величина и температурная зависимость $\kappa_{общ}$ близки у всех составов в исследуемом температурном интервале. Можно считать, что температура Дебая всех фаз TiO_x примерно одинакова и решеточные части их теплопроводности близки.

На основании этого допущения были рассчитаны температурные зависимости $\kappa_{эл}$ для фаз с полупроводниковыми свойствами. Результаты расчета $\kappa_{эл}$ (табл. 2) показывают, что с повышением температуры увеличивается электронная часть теплопроводности. Для стехиометрического состава TiO проведен расчет средней длины свободного пробега фононов согласно формуле Дебая

$$\kappa_p = c_v \bar{v} \bar{l} / 3,$$

где c_v — теплоемкость единицы объема решетки; \bar{v} — средняя скорость звуковых волн; \bar{l} — средняя длина свободного пробега фононов. Величина теплоемкости c_v найдена путем интерполяции между ее низкотемпературными [8] и высокотемпературными [9] значениями. Скорость звука вычислялась по усредненной формуле Дебая

$$\bar{v} \approx (k\theta_D / \hbar) (V / 6\pi^2)^{1/3},$$

где V — средний объем, приходящийся на один атом кристалла; k — постоянная Больцмана; \hbar — постоянная Планка; θ_D — температура Дебая. Из анализа рентгенографических исследований TiO получено $V = 10,75 \text{ \AA}^3$, откуда найдена средняя скорость звука: $\bar{v} = 3,33 \cdot 10^5 \text{ см/сек}$. Результаты

Таблица 2

T, °K	$\kappa_{\text{эл}} \cdot 10^3, \text{ вт/см} \cdot \text{град}$			$\bar{l} \cdot 10^6, \text{ см}$ TiO	T, °K	$\kappa_{\text{эл}} \cdot 10^3, \text{ вт/см} \cdot \text{град}$			$\bar{l} \cdot 10^6, \text{ см}$ TiO
	TiO _{1,13}	TiO _{1,23}	TiO _{1,3}			TiO _{1,13}	TiO _{1,23}	TiO _{1,3}	
77	13	—	—	19,1	600	14	16	9	1,0
200	16	7	3	3,50	700	17	20	11	1,2
273	16	9	6	1,9	800	22	22	17	1,4
300	16	10	4	1,3	900	20	20	16	1,6
400	16	8	4	1,0	1000	27	30	23	1,8
500	15	13	7	1,0	1100	35	37	32	2,0

расчета сведены в табл. 2. Как видно, при низких температурах средняя длина свободного пробега фононов на порядок больше, чем при других температурах. По-видимому, с повышением температуры становятся все более существенными процессы рассеяния фононов на дефектах и тепловых колебаниях.

Институт новых химических проблем
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
6 VII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Andersson, B. Collen, U. Kuglenstiern, A. Magneli. Acta Chem. Scand., **11**, 1641, 1957.
2. М. И. Айвазов, И. А. Домашнев, А. Г. Саркисян, Т. В. Резчикова. Изв. АН СССР, Неорганические материалы, **6**, 4, 1970.
3. V. Ern, A. C. Switendick. Phys. Rev., **137**, A 1927, 1965.
4. М. И. Айвазов, А. Х. Муравевич, И. А. Домашнев. Теплофизика высоких температур, **7**, № 5, 1969.
5. Н. Мотт, У. Туз. Усп. физ. наук, **79**, 691, 1963.
6. А. Ф. Иоффе. Физика полупроводников. Изд. АН СССР, 1957.
7. S. P. Denker. J. Appl. Phys., **37**, 1, 1966.
8. K. Shomate. J. Amer. Chem. Soc., **68**, 310, 1946.
9. Термодинамические свойства неорганических веществ. Спр. под ред. А. П. Зефилова. Атомиздат, 1965, стр. 129.