

Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

М. И. Айвазов, А. Х. Мураневич, И. А. Домашнев,
Теплопроводность монокристаллов ванадия и хрома,
ТВТ, 1973, том 11, выпуск 4, 768–771

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: 3.231.219.178

7 ноября 2024 г., 00:04:58



УДК 536.2

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ МОНОНИТРИДОВ ВАНАДИЯ И ХРОМА

М. И. Айвазов, А. Х. Мураневич, И. А. Домашнев

Измерен коэффициент теплопроводности мононитридов ванадия и хрома в области 100—1100° К и сопоставляется с соответствующими данными для $TiN_{0,98}$. Увеличение теплопроводности $VN_{0,95}$ при высоких температурах предполагается связанным с переносом тепла свободными носителями. Значительное отклонение истинного числа Лоренца от теоретического $L_0 = (\pi^2/3)(k/e)^2$ в VN_{1-x} при экстремально малой подвижности носителей связывается с неупругим рассеянием электронов оптическими колебаниями решетки. Усиление ионности связи металл — азот в $CrN_{0,93}$ сравнительно с $TiN_{0,98}$ и $VN_{0,95}$ сопровождается существенным снижением теплопроводности. Для $CrN_{0,93}$ из соотношения Видемана — Франца определены $\kappa_{ал}$ и $\kappa_{реш}$, при этом параметр рассеяния τ взят из температурной зависимости подвижности носителей тока.

Кубические мононитриды MeN_{1-x} ($Me = V, Cr$) являются нестехиометрическими соединениями и кристаллизуются в структурном типе NaCl. При этом подрешетка атомов азота характеризуется значительной концентрацией вакантных позиций. Границы области гомогенности для VN_{1-x} определены и составляют: 16,4—21,5 вес. % N ($VN_{0,71} - VN_{1,00}$) [1].

Некоторые данные относительно теплопроводности мононитридов переходных металлов (в их числе и VN) содержатся в [2]. Из сопоставления экспериментальных величин теплопроводности и электропроводности найдено, что приближенное значение числа Лоренца для мононитридов оказывается значительно меньше обычной для металлов величины ($L_0 = (\pi^2/3) \cdot (k/e)^2$). Данных о теплопроводности CrN_{1-x} в литературе нет.

Нитрид ванадия был синтезирован методом кристаллизации из газовой фазы. Нитрид хрома получен посредством азотирования порошка хрома при избыточном давлении азота 100 атм. Пористость исследуемых образцов составляла 6—8%. Поправка на пористость вводилась согласно [3]. Измерения теплопроводности проводились по методике [4]. Температурная зависимость теплопроводности $\kappa(T)$ для составов $VN_{0,95}$ и $CrN_{0,93}$ представлена на рис. 1. Для сравнения приводятся данные для $TiN_{0,98}$ [4].

Как видно, температурные кривые $\kappa(T)$ для $TiN_{0,98}$ и $VN_{0,95}$ сходны между собой. Увеличение теплопроводности $VN_{0,95}$ с повышением температуры обусловлено, по-видимому, переносом тепла свободными носителями. При этом несколько более крутой рост в случае $VN_{0,95}$ согласуется с тем, что электропроводность последнего падает гораздо медленнее с температурой, чем электропроводность $TiN_{0,98}$ [5].

Уменьшение теплопроводности в области $T < 300^\circ$ К связано с возрастанием роли трехфононных процессов рассеяния при повышении температуры.

В TiN_{1-x} [5] высокая концентрация свободных носителей ($n = 3,8 \cdot 10^{22} \div 5,2 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$), малая величина эффективной массы ($m^*/m_0 \simeq 0,25 \div 0,45$), металлический характер изменения электропроводности с темпе-

ратурой позволяют считать состояние электронного газа сильно вырожденным. Согласно теоретическим расчетам [6] энергия Ферми в TiN составляет $E_F = 9,24$ эв.

В VN_{1-x} (рис. 2, 3) металлический характер проводимости $\sigma(T)$ в сочетании с растущей с температурой термо-э.д.с. экстремально малая подвижность носителей тока и крайне высокая концентрация их, превышающая 10^{23} см $^{-3}$ согласно измерениям эффекта Холла, свидетельствуют о непереносимости простой однозонной модели. Перенос носителей заряда

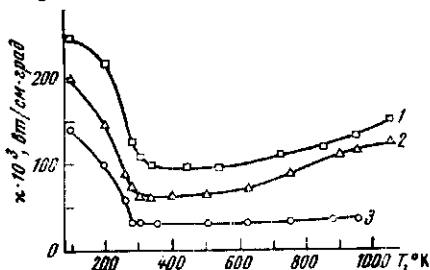


Рис. 1

Рис. 1. Температурная зависимость теплопроводности:

1 — TiN $_{0,96}$; 2 — VN $_{0,95}$; 3 — CrN $_{0,98}$

Рис. 2. Температурная зависимость электропроводности VN $_{1-x}$:

1 — VN $_{0,99}$; 2 — VN $_{0,92}$; 3 — VN $_{0,82}$; 4 — VN

Рис. 3. Температурная зависимость термо-э.д.с.:

1 — VN $_{0,99}$; 2 — VN $_{0,92}$; 3 — VN $_{0,82}$; температурная зависимость концентрации носителей и электропроводности CrN $_{0,98}$ — кривые 4 и 5

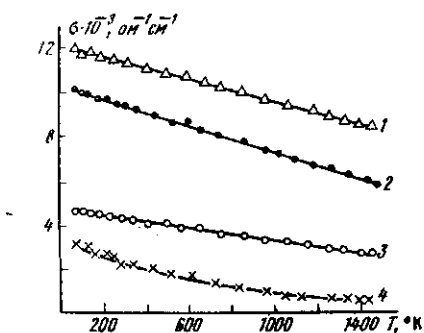


Рис. 2

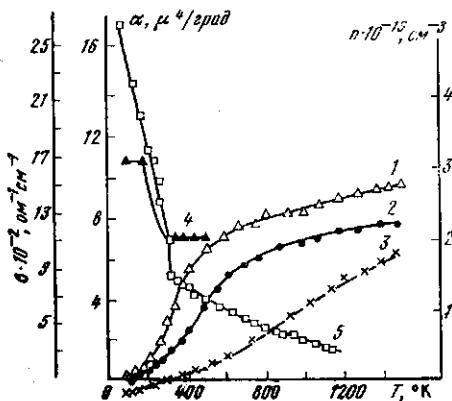


Рис. 3

происходит, по-видимому, по узким t_{2g} и e_g подзонам, разделенным энергетической щелью $\sim kT$. Согласно температурным измерениям магнитной восприимчивости энергетический зазор составляет 0,022 эв [7].

Известно, что в случае сильного вырождения при упругом характере рассеяния электронов число Лоренца равно

$$L = L_0 = (\pi^2/3) (k/e)^2 = 2,44 \cdot 10^{-8} \text{ вт} \cdot \text{ом} \cdot \text{град}^{-2}.$$

Использование этого значения числа Лоренца для TiN $_{1-x}$ позволяет разделить электронную и решеточную части теплопроводности лишь до $T = 300^\circ \text{K}$ [4]. При этом получается разумное для этого материала увеличение $\kappa_{эл}$ и $\kappa_{эл}$ с приближением к стехиометрическому составу. При более высоких температурах вычисленная таким образом $\kappa_{эл}$ превышает экспериментально измеренную величину. Расчет $\kappa_{эл}$ по L_0 для нитрида ванадия дает величины, намного превосходящие измеренные значения теплопроводности во всей области температур.

Из теоретического рассмотрения [8] следует, что уменьшение числа Лоренца по сравнению с L_0 происходит при неполном вырождении электронного газа в веществе либо при неупругом характере рассеяния носителей. В первом случае для расчета $\kappa_{эл}$ следовало бы ввести поправку к теоретическому значению числа Лоренца, учитывающую степень

вырождения, нестандартность зоны проводимости и вид зависимости времени релаксации от энергии. Однако температурная зависимость исследованных электрофизических параметров не дает возможности говорить об изменении степени вырождения и переходе к состоянию электронного газа, описываемому статистикой Больцмана.

Известно, что неупругое рассеяние электронов на акустических колебаниях решетки наблюдается в металлах и полуметаллах лишь при очень низких температурах ($T \ll \theta_D$) [9].

При сильном вырождении электрон-электронные столкновения, также являющиеся неупругими, не могут сколько-нибудь заметно менять распре-

T°, K	$\chi_{эл} \cdot 10^3, \text{вт/см град}$	$\chi_{реш} \cdot 10^3, \text{вт/см град}$	T°, K	$\chi_{эл} \cdot 10^3, \text{вт/см град}$	$\chi_{реш} \cdot 10^3, \text{вт/см град}$
100	7,0	133,0	400	5,9	26,1
150	9,2	110,8	500	6,1	25,9
200	10,4	87,6	600	6,3	25,7
250	10,4	55,6	700	6,3	26,7
285	9,8	32,2	800	6,2	27,8
285	4,9	27,1	900	6,1	27,9
300	5,1	26,9	950	6,0	29,0

деление электронов по энергиям. Основным механизмом, уменьшающим величину числа Лоренца, является, по-видимому, взаимодействие электронов с оптическими колебаниями. Неупругие столкновения с оптическими фононами могут вызвать также резкое падение подвижности с ростом температуры.

Найдено, что при некоторых условиях рассеяние на оптических фононах в неполярных кристаллах Ge и Si может существенно определять величину подвижности носителей и ее температурный ход [10, 11].

Поэтому можно предполагать, что с повышением температуры выше $300^\circ K$ в TiN_{1-x} происходит усиление взаимодействия электронов с оптическими колебаниями решетки и как следствие этого — уменьшение числа Лоренца. В VN_{1-x} , где перенос заряда происходит по узким зонам и подвижность носителей меньше, чем в TiN_{1-x} , условие упругости электрон-фононных взаимодействий (средняя скорость теплового движения электронов больше фазовой скорости упругих волн решетки) не удовлетворяется, по-видимому, во всей области температур и вычисление $\chi_{эл}$ с помощью L_0 становится невозможным.

Исследованные нами спектры инфракрасного поглощения не обнаруживают колебательных полос у нитридов титана и ванадия; у нитрида хрома появляется полоса поглощения при 550 см^{-1} . В соответствии с оценкой по формуле Горди [13] эта полоса может быть отнесена к валентным колебаниям связи $Cr-N$ в пространственной системе октаэдров CrN_6 . Для кристаллов рассматриваемой симметрии появление полосы валентных колебаний в CrN непосредственно указывает на усиление ионности связи металл — азот [14] и увеличение числа электронов, принимающих участие в образовании локальных связей. Усиление ионности связи в ряду $TiN-VN-CrN$ подтверждается и литературными данными измерений температуры плавления и микротвердости вещества [12]. С этим обстоятельством согласуется и малая величина $\chi_{CrN_{0,93}}$.

В $CrN_{0,93}$ в области $285^\circ K$ на кривой $\chi(T)$ наблюдается более резкое, чем у двух других нитридов, снижение теплопроводности, скачкообразное уменьшение электропроводности примерно в 1,3 раза и концентрации носителей в 1,6 раза. В области $77-285^\circ K$ происходит резкое падение электропроводности, которое затем несколько замедляется выше температуры перехода; это соответствующим образом отражается на температурной зависимости, рассчитанной ниже $\chi_{эл}$.

Согласно рентгенографическим исследованиям эти особенности электрофизических свойств при 285°K сопровождаются структурными изменениями в нитриде хрома с понижением температуры; таким образом здесь имеет место фазовый переход первого рода.

Для $\text{CrN}_{0,93}$ нами рассчитана электронная составляющая теплопроводности по закону Видемана — Франца. Параметр r , характеризующий механизм рассеяния электронов, находится из температурной зависимости подвижности: при $T < 285^\circ\text{K}$ $r = 2$, при $T > 285^\circ\text{K}$ $r = 0,8$. Результаты расчета сведены в таблицу. Как видно, $\kappa_{\text{эл}}$ при низких температурах несколько возрастает, а выше 285°K практически остается неизменной. В области, где начинают играть роль трехфононные процессы взаимодействия, $\kappa_{\text{реш}}$ резко снижается, а затем почти не изменяется.

Институт новых химических проблем
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
1 XII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Kiffer, F. Benesovsky. Hartstoffe Wien, Springer—Verlag, 1963.
2. В. С. Нешпор. Изв. АН СССР, Неорганические материалы, 4, 2200, 1968.
3. М. И. Айвазов, И. А. Домашнев. Порошковая металлургия, № 9, 1968.
4. М. И. Айвазов, А. Х. Мураевич, И. А. Домашнев. Теплофизика высоких температур, 7, 893, 1969.
5. М. И. Айвазов, И. А. Домашнев, Т. В. Резникова. Изв. АН СССР, Неорганические материалы, 5, 2195, 1969.
6. V. Ern, A. C. Switendick. Phys. Rev., 6A, 137, 1927, 1965.
7. М. И. Айвазов, С. В. Гуров, И. А. Домашнев. Изв. АН СССР, Неорганические материалы, 8, 1913, 1972.
8. Дж. Займан. Электроны и фононы. Изд. иностр. лит., 1962.
9. Ф. Дж. Блатт. Теория подвижности электронов в твердых телах. Физматгиз, 1963.
10. H. Ehrenreich, A. W. Overhauser. Phys. Rev., 104, 331, 1956.
11. W. A. Harrison. Phys. Rev., 104, 1281, 1956.
12. Г. В. Самсонов. Нитриды. «Наукова думка», Киев, 1969.
13. W. Gordy. J. Chem. Phys., 14, 305, 1946.
14. Ю. М. Щекочихин, А. А. Давыдов, Ю. С. Тарасевич, Н. П. Кейер. Ж. структурной химии, 12, 56, 1971.