

# Изотермы теплопроводности в твердых растворах PbTe–MnTe

© Е.И. Рогачева, И.М. Кривулькин

Харьковский государственный политехнический университет,  
61002 Харьков, Украина

E-mail: rogacheva@kpi.kharkov.ua

(Поступила в Редакцию 10 августа 2000 г.  
В окончательной редакции 27 ноября 2000 г.)

Получены температурные зависимости (в интервале 170–670 К) теплопроводности  $\lambda$  твердых растворов PbTe–MnTe (0–4 mol.% MnTe). На основе этих данных построены изотермы решеточной теплопроводности  $\lambda_l$  и произведена оценка эффективного сечения рассеяния фононов на примесных атомах Mn. На всех изотермах обнаружен участок аномального роста  $\lambda_l$  в области концентраций 1.25–2.0 mol.% MnTe, не согласующийся с обычно наблюдаемым снижением  $\lambda_l$  при увеличении концентрации примеси. Предполагается, что аномальный рост  $\lambda_l$  начинает проявляться после достижения предела протекания, когда в кристалле образуется непрерывная цепочка перекрывающихся деформационных полей, создаваемых отдельными атомами (“бесконечный кластер”); имеет место частичная компенсация напряжений в кристаллической решетке и рассеяние фононов уменьшается. Высказывается предположение об универсальном характере обнаруженного эффекта.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда гражданских исследований и развития США (CRDF, грант UE2-2069), а также Министерства образования и науки Украины в рамках программы “Новые вещества и материалы”.

Соединения типа IV–VI и твердые растворы на их основе принадлежат к числу хорошо известных полупроводниковых материалов, нашедших широкое применение в ИК-технике, термоэлектричестве, тензометрии и т.д. [1,2]. В ряде указанных твердых растворов в области малых концентраций примеси нами были обнаружены концентрационные аномалии свойств [3,4], наличие которых связывалось с критическими явлениями, имеющими перколяционную природу и присущими любому твердому раствору [5].

Объект настоящего исследования — твердые растворы на основе PbTe в системе PbTe–MnTe, кристаллизующиеся в структуре типа NaCl. В [6] в этих твердых растворах были обнаружены аномалии на концентрационных зависимостях коэффициента Холла, электропроводности и коэффициента термического расширения вблизи ~1 mol.% MnTe.

Цель настоящей работы — исследование температурных зависимостей теплопроводности  $\lambda$  и построение на их основе изотерм  $\lambda$ .

## 1. Методика эксперимента

Сплавы PbTe–MnTe (0–4 mol.% MnTe) были приготовлены ампульным методом из элементов высокой степени чистоты и подвергнуты гомогенизирующему отжигу при 820 К в течение 200 h. Для исключения случайных ошибок при синтезе были приготовлены две серии сплавов с одинаковым набором составов. Измерение  $\lambda$  проводилось методом динамического калориметра в режиме монотонного нагрева [7] в интервале температур 170–670 К на цилиндрических образцах диаметром 1.5 см и высотой 0.5 см. Образцы готовились

методом горячего прессования при температуре 670 К и давлении 4000 kg/cm<sup>2</sup>, отжигались в течение 200 h при 820 К и охлаждались на воздухе. После указанной термообработки область твердых растворов на основе PbTe составляла ~3 mol.%, о чем свидетельствовали результаты микроструктурного исследования, прецизионного измерения параметра элементарной ячейки и измерения микротвердости. Для всех образцов были получены температурные зависимости  $\lambda$ . Измерение  $\lambda$  проводилось на каждом образце не менее трех раз, и результаты усреднялись. Смещение кривых  $\lambda(T)$  от измерения к измерению на одном и том же образце не превышало обычно ~5% и объяснялось некоторой неидентичностью при установке образца в приборе, которая неизбежно имела место. Отсутствие факта систематического смещения кривых  $\lambda(T)$  при повторных процессах нагрева–охлаждения во время измерения свидетельствовало о незначительности влияния термоциклирования на величину  $\lambda$  и на достаточную степень однородности образцов, достигнутую при термообработке. Результирующая зависимость  $\lambda(T)$  для каждого из составов строилась путем усреднения данных, полученных для первой и второй серий сплавов. Электропроводность  $\sigma$  измерялась четырехзондовым методом с точностью не ниже ~5%. Выделение электронной составляющей  $\lambda_e$  теплопроводности проводилось по закону Видемана–Франца;  $\lambda_e = L\sigma T$ . Число Лоренца  $L$  определялось по формуле, справедливой для невырожденных полупроводников,  $L = (r + 2)(k_0/e)^2$  ( $r$  — показатель степени в зависимости длины свободного пробега от энергии  $\lambda = \epsilon'$ ) [8] в предположении преобладающего рассеяния носителей на акустических колебаниях решетки ( $r = 0$ ).

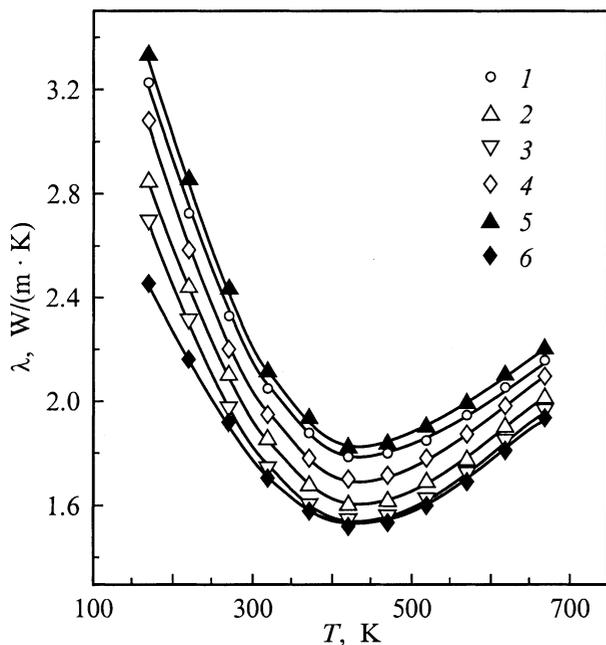
## 2. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены зависимости  $\lambda(T)$  для образцов различного состава. На всех кривых отмечается отчетливо выраженный минимум при  $\sim 400\text{--}450\text{ K}$ .

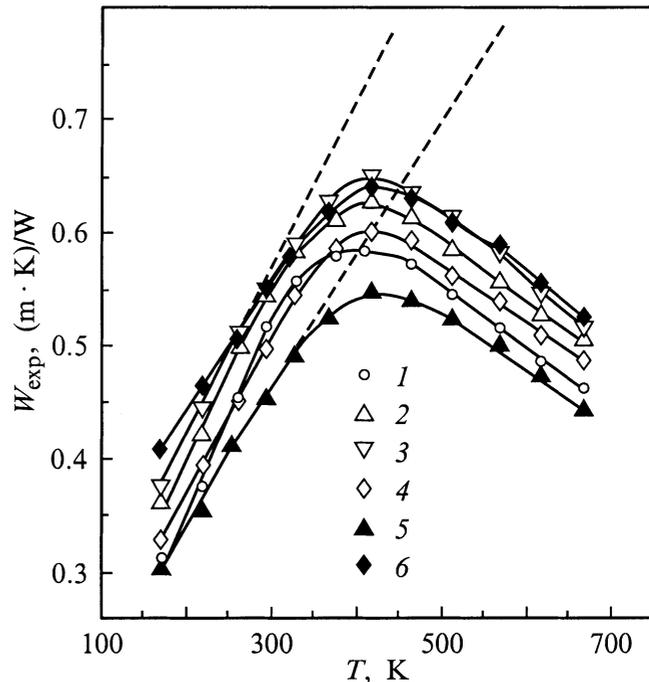
Известно, что перенос тепла в полупроводниках в общем случае может осуществляться колебаниями кристаллической решетки, электронным газом, электромагнитным излучением, а также биполярной диффузией носителей заряда [9,10]. Поэтому выражение для расчета полной теплопроводности  $\lambda$  можно записать в виде

$$\lambda = \lambda_l + \lambda_e + \lambda_{ph} + \lambda_b, \quad (1)$$

где  $\lambda_l$ ,  $\lambda_e$ ,  $\lambda_{ph}$ ,  $\lambda_b$  — решеточная, электронная, фотонная и биполярная составляющие  $\lambda$  соответственно. Рост  $\lambda$  после  $400\text{--}450\text{ K}$  может быть обусловлен увеличением электронного переноса, однако оценка электронной составляющей показала, что  $\lambda_e$  вносит незначительный вклад в общую теплопроводность (не более 7%) и не может обеспечить экстремальный характер зависимостей  $\lambda(T)$ . Поэтому можно предположить, что, как и в PbTe [8], имеет место биполярная диффузия носителей заряда, обусловленная появлением собственной проводимости. Тот факт, что собственная проводимость наблюдается при достаточно низких температурах, связан со сложной структурой валентной зоны *p*-PbTe, параметры которой существенно зависят от температуры. Согласно большинству работ [1,8], валентная зона *p*-PbTe состоит из двух перекрывающихся подзон с различной плотностью состояний, разделенных энергетическим зазором  $\Delta E$ . Величина  $\Delta E$  уменьшается с ростом тем-



**Рис. 1.** Температурные зависимости теплопроводности в твердых растворах PbTe–MnTe. Концентрация MnTe (в mol.%): 1 — 0, 2 — 0.75, 3 — 1.25, 4 — 1.75, 5 — 2.0, 6 — 4.



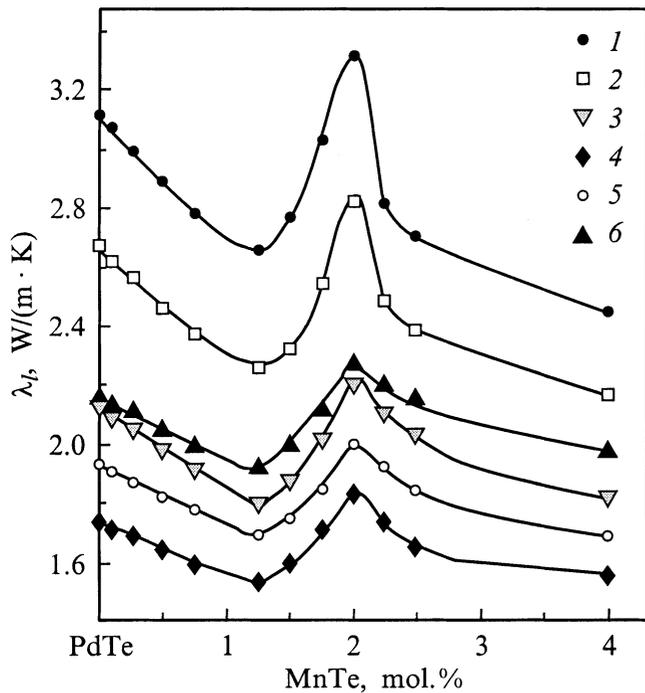
**Рис. 2.** Температурные зависимости теплового сопротивления в твердых растворах PbTe–MnTe. Концентрация MnTe (в mol.%): 1 — 0, 2 — 0.75, 3 — 1.25, 4 — 1.75, 5 — 2.0, 6 — 4.

пературы и становится равной нулю при  $450\text{--}500\text{ K}$ . Дальнейший рост температуры приводит к тому, что подзоны "легких" и "тяжелых" дырок меняются местами. Введение примеси MnTe приводит к увеличению ширины запрещенной зоны, но при этом структуры валентной зоны PbTe и твердых растворов PbTe–MnTe остаются идентичными [11].

Перенос тепла электромагнитным излучением значителен в том случае, когда поглощательная способность в области теплового излучения мала [8–10]. Поскольку коэффициент поглощения PbTe достаточно велик ( $\alpha \sim 200\text{ cm}^{-1}$ ), а в сплавах PbTe–MnTe значение  $\alpha$  почти на порядок выше [12], переносом тепла электромагнитным излучением можно, по-видимому, пренебречь. Оценка фотонной теплопроводности показала, что во всем температурном интервале вклад  $\lambda_{ph}$  в общую теплопроводность не превышает 0.5%.

Учитывая незначительный вклад  $\lambda_e$  и  $\lambda_{ph}$ , общую теплопроводность сплавов PbTe–MnTe можно представить в виде суммы решеточной и биполярной составляющих  $\lambda = \lambda_l + \lambda_b$ . На рис. 2 приведены температурные зависимости теплового сопротивления, рассчитанного с учетом решеточной и биполярной составляющих:  $W_{exp} = 1/(\lambda_l + \lambda_b)$ . В интервале температур  $170\text{--}400\text{ K}$  наблюдается линейный рост  $W_{exp}$ , а при температурах выше  $\sim 400\text{ K}$  тепловое сопротивление падает.

Известно [9,10], что при  $T \geq \Theta$  ( $\Theta$  — температура Дебая) средняя длина свободного пробега фононов огра-



**Рис. 3.** Изотермы решеточной теплопроводности в твердых растворах PbTe–MnTe.  $T$ , К: 1 — 170, 2 — 220, 3 — 295, 4 — 420, 5 — 570, 6 — 670.

начивается межфононным взаимодействием фононов с дефектами решетки. При учете только трехфононных процессов и рассеяния на дефектах в соответствии с теорией Дебая–Пайерлса тепловое сопротивление решетки можно представить в виде

$$W_l = 1/\lambda_l = AT + B, \quad (2)$$

где  $A$  — коэффициент, учитывающий степень ангармоничности колебаний кристаллической решетки, а  $B$  определяет дополнительное тепловое сопротивление, обусловленное дефектами решетки. Экстраполируя линейную часть  $W_{\text{exp}}(T)$  к высоким температурам (штриховая прямая на рис. 2), можно определить вклад биполярной составляющей теплопроводности по расстоянию между штриховой прямой и экспериментальной кривой:  $\lambda_b = 1/W_{\text{exp}} - 1/W_l$ . Сделанные в соответствии с этим оценки показали, что вклад биполярной составляющей велик и при температуре  $\sim 670$  К достигает  $\sim 60\%$  от общей теплопроводности.

На основе температурных зависимостей  $\lambda$  и  $\sigma$  были построены (рис. 3) концентрационные зависимости  $\lambda_l$  (до начала биполярной диффузии носителей заряда) или  $(\lambda_l + \lambda_b)$  (после начала биполярной диффузии носителей). Из этого рисунка видно, что зависимости носят отчетливо выраженный немонотонный характер: на всех кривых в интервале концентраций 1.25–2.0 mol.% MnTe отмечается участок аномального роста решеточной теплопроводности.

Обычно с ростом концентрации примеси в области твердого раствора  $\lambda_l$  падает за счет рассеяния фононов на примесных атомах. В рамках теории Клеменса снижение  $\lambda_l$  в области твердых растворов определяется различием масс примесного и основного атомов решетки, отличием сил связи в окрестности примесного атома, а также упругими напряжениями, обусловленными различием размеров атомов [9,10]. В исследуемой системе падение  $\lambda_l$  наблюдается в областях составов 0–1.25 и 2.0–4 mol.% MnTe. Аномальный рост  $\lambda_l$  в промежуточном интервале концентраций мы связываем с критическими явлениями перколяционного типа, имеющими место в примесной подсистеме кристалла [5]. Примесные атомы являются центрами локальных искажений решетки, источниками внутренних напряжений и деформаций, убывающих обратно пропорционально расстоянию в третьей степени [13]. Поскольку заметные смещения атомов создаются на длине, равной одному-двум атомным расстояниям, поле упругих деформаций можно считать близкодействующим и пользоваться понятием характерного радиуса деформационного взаимодействия  $R_0$ . При малой концентрации примесей, когда расстояние между ними гораздо больше  $R_0$ , деформационные поля, создаваемые отдельными атомами, практически не перекрываются и вносят аддитивный вклад в тепловое сопротивление решетки, увеличивая его. По мере увеличения концентрации примесей начинает происходить перекрытие упругих полей соседних атомов, приводящее к частичной компенсации упругих напряжений противоположного знака. В приближении близкодействия, предполагая статистический характер распределения примесных атомов, пользуясь перколяционной теорией [14], по значениям  $R_0$  можно оценить концентрацию  $x_c$  (порог протекания), при которой начинается коллективное взаимодействие, соответствующее образованию единой цепочки перекрывающихся деформационных полей, пронизывающей весь кристалл (так называемого "бесконечного кластера"). Можно решить и обратную задачу: по значению критической концентрации  $x_c$  определить радиус  $R_0$ . Считая, что  $x_c$  отвечает  $\sim 1.25$  mol.% MnTe, получаем  $R_0 \approx 1.2a_0$  ( $a_0$  — параметр элементарной ячейки), что согласуется с короткодействующим характером деформационного взаимодействия. Переход от разбавленных к концентрированным твердым растворам, когда образуется бесконечный кластер, должен сопровождаться критическими явлениями, аналогичными фазовым переходам второго рода [15]. Поскольку образованию каналов протекания будет соответствовать частичная компенсация напряжений противоположного знака, приводящая к снижению общего уровня упругих напряжений решетки, естественно предположить, что это приведет к увеличению решеточной теплопроводности. Рост  $\lambda_l$  в аномальной области связан с увеличением плотности бесконечного кластера. После того как процесс компен-

сазии упругих напряжений охватил весь кристалл и весь объем заполнен "примесной жидкостью", последующее введение атомов примеси приводит к новым искажениям решетки, а следовательно, к падению решеточной теплопроводности. Ситуация может быть аналогичной переходу Мотта, когда образование каналов протекания по электронным оболочкам отдельных атомов приводит к появлению электрической проводимости (переход металл–диэлектрик). В рассматриваемом случае каналы протекания образуются по деформационным полям отдельных примесных атомов.

При критических концентрациях резко увеличивается вероятность процессов упорядочения примесных атомов. Несложный расчет показывает, что состав  $\sim 1.0 \text{ mol.}\% \text{ MnTe}$  является оптимальным для упорядоченного распределения примесных атомов по узлам примитивной кубической решетки с периодом  $a = 3a_0$ , а при  $\sim 1.6 \text{ mol.}\% \text{ MnTe}$  возможно образование сверхструктуры с ГЦК-решеткой примесных атомов и с периодом  $a = 4a_0$  ( $a_0$  — параметр элементарной ячейки сплава). Значительный рост  $\lambda_l$  в интервале  $1.25\text{--}2.0 \text{ mol.}\% \text{ MnTe}$  может косвенно указывать на наличие процессов упорядочения.

Незначительный вклад электронной составляющей теплопроводности в исследуемых сплавах не позволяет связать наблюдаемые концентрационные аномалии  $\lambda_l$  с изменением числа Лоренца, которое может иметь место при сильном легировании в результате электрон-электронного взаимодействия [16].

По концентрационной зависимости  $\lambda$  на участке  $0\text{--}1.25 \text{ mol.}\% \text{ MnTe}$  была произведена оценка эффективного сечения фононов на примесных атомах Mn с использованием формулы Иоффе [10]

$$\frac{\lambda}{\lambda_0} = 1 + \Phi \frac{N}{N_0} \frac{l_0}{d}, \quad (3)$$

где  $\lambda_0$  и  $\lambda$  — коэффициенты теплопроводности кристалла без примесей и с примесями,  $N$  и  $N_0$  — число примесных и всех атомов в единице объема соответственно,  $d$  — расстояние между атомами,  $l_0$  — средняя длина свободного пробега фононов, входящая в выражение для коэффициента теплопроводности нелегированного кристалла;  $\lambda_0 = (1/3)l_0C_vv_g$  (где  $C_v$  — объемная теплоемкость и  $v_g$  — средняя групповая скорость),  $\Phi$  — коэффициент, входящий в выражение для эффективного сечения рассеяния фононов  $S = \Phi d^2$ . Подставляя значения  $\lambda_0$ ,  $\lambda$ ,  $N$ ,  $N_0$ , а также  $C_v$  [2] и  $v_g$  [8], получаем, что  $\Phi = 1.9$  и  $S = 1.9d^2 = 0.48a_0^2$  при 300 К. Полученное значение  $S$  показывает, что в рассматриваемых твердых растворах примесные атомы не являются центрами эффективного рассеяния фононов, что наблюдалось для других изовалентных твердых растворов замещения [10].

## Список литературы

- [1] А.В. Любченко, Е.А. Сальков, Ф.Ф. Сизов. Физические принципы полупроводниковой инфракрасной фотоэлектроники. Наук. думка, Киев (1984). 254 с.
- [2] Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова. Полупроводниковые материалы на основе соединений  $A^{IV}B^{VI}$ . Наука, М. (1975). 195 с.
- [3] E.I. Rogacheva, N.A. Sinelnik, O.N. Nashchekina. Acta Phys. Pol. **84A**, 4, 729 (1993).
- [4] Е.И. Рогачева. Изв. АН СССР. Неорган. материалы **25**, 5, 643 (1989).
- [5] E.I. Rogacheva. Jpn. J. Appl. Phys. **32S**, 3, 775 (1993).
- [6] E.I. Rogacheva, I.M. Krivulkin, V.P. Popov, T.A. Lobkovskaya. Phys. Stat. Sol. (a) **148**, K65 (1995).
- [7] Е.С. Платунов. Теплофизические измерения в монотонном режиме. Энергия, М. (1972). 143 с.
- [8] Ю.И. Равич, Б.А. Ефимова, И.А. Смирнов. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe и PbS. Наука, М. (1968). 384 с.
- [9] R. Berman. Thermal conduction in solids. Clarendon Press, Oxford (1976). 286 p.
- [10] В.М. Могилевский, А.Ф. Чудновский. Теплопроводность полупроводников. Наука, М. (1972). 536 с.
- [11] М.Н. Виноградова, Н.В. Коломоец, Л.М. Сысоева. ФТП **5**, 2, 218 (1971).
- [12] J. Neuwirth, W. Jantsch, L. Palmetshofer, W. Zulehner. J. Phys. C: Sol. Stat. Phys. **19**, 14, 2475 (1986).
- [13] Т. Судзуки, Х. Есинага, С. Такеути. Динамика дислокаций и пластичность. Мир, М. (1989). 294 с.
- [14] D. Stauffer, A. Aharony. Introduction to Percolation Theory. Taylor and Francis, London–Washington (1992). 181 p.
- [15] А.З. Паташинский, В.Л. Покровский. Флуктуационная теория фазовых переходов. Наука, М. (1982). 382 с.
- [16] Х.Р. Майлина, Ю.А. Никулин, Л.В. Прокофьева, Ю.И. Равич. ФТТ **32**, 2, 493 (1990).