

УДК 536.21

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ТРОЙНЫХ НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ $PbTe-PbSe-PbS$

© 2021 г. Ю. П. Заричняк^{1, *}, В. А. Иванов², Н. В. Пилипенко¹,
А. Э. Рамазанова³, С. Н. Эмиров³

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики”, Санкт-Петербург, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки “Федеральный исследовательский центр “Якутский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук”, Институт физико-технических проблем Севера имени В.П. Ларионова Сибирского отделения Российской академии наук, Якутск, Россия

³Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики – филиал Объединенного института высоких температур Российской академии наук, Махачкала, Россия

*E-mail: zarich4@gmail.com

Поступила в редакцию 19.04.2021 г.

После доработки 12.05.2021 г.

Принята к публикации 28.05.2021 г.

Предложены модель структуры и метод расчета теплопроводности тройных сплавов. Исходными данными для расчета теплопроводности любых концентраций компонентов (в пределах треугольника Гиббса) являются справочные данные по теплопроводности компонентов и их бинарных твердых растворов эквимолярной или эквимолекулярной концентрации. Среднеквадратичное расхождение с экспериментом менее 10%.

DOI: 10.31857/S0367676521090362

Широкое применение в полупроводниковом приборостроении имеют кристаллы халькогенидов свинца PbS , $PbSe$, $PbTe$. Халькогениды свинца и их твердые растворы широко используются в инфракрасной оптоэлектронике для изготовления лазеров и светодиодов, фотоприемников в диапазоне 8–14 мкм и термоэлектрических генераторов, работающих в области температур 600–900 К [1]. Разработка перечисленных устройств требует знания теплопроводности твердых растворов полупроводниковых соединений.

Все возможные значения концентрации компонентов A , B , C тройной системы представляются на плоскости концентрационным треугольником Гиббса ABC , изображенном на рис 1. Характер поверхности теплопроводности – состав в неупорядоченных непрерывных твердых растворах не монотонный с наличием локальных экстремумов – минимальных значений теплопроводности на боковых гранях. В зависимости от специализации исследователей и доступности компьютерной техники для расчета теплопроводности тройных сплавов используется широкий спектр строгих [2, 3] и приближенных методов [4, 5]. Использование этих методов для тройных

систем требует знания многих постоянных эмпирических коэффициентов, хотя и обеспечивает приемлемую во многих случаях погрешность расчета (от 12 до 17% [4]), сопоставимую с неопределенностью используемых справочных данных о теплопроводности компонентов сплава, их концентрации и погрешностью измерений. Для отработки метода расчета теплопроводности тройных непрерывных твердых растворов более сложных сплавов, компонентами которых являются не только элементы периодической таблицы, но и химические соединения с различными типами проводимости (фононной, электронной и смешанной), рассмотрим некоторые сечения на диаграмме свойства – состав. Рассечем треугольник концентраций на рис. 1 плоскостями постоянного состава 4–5–6–7 и 1–10–11–2 компонента B . Плоскости, проходящие через точки 5–6 и 10–11 концентрационного треугольника, соответствуют постоянной атомной (мольной) концентрации X_B компонента B . Плоскости $X_B = \text{const}$ перпендикулярны плоскости ABC концентрационного треугольника Гиббса.

Различие параметров атомов/молекул примесей A , C от свойств исходного компонента B при-

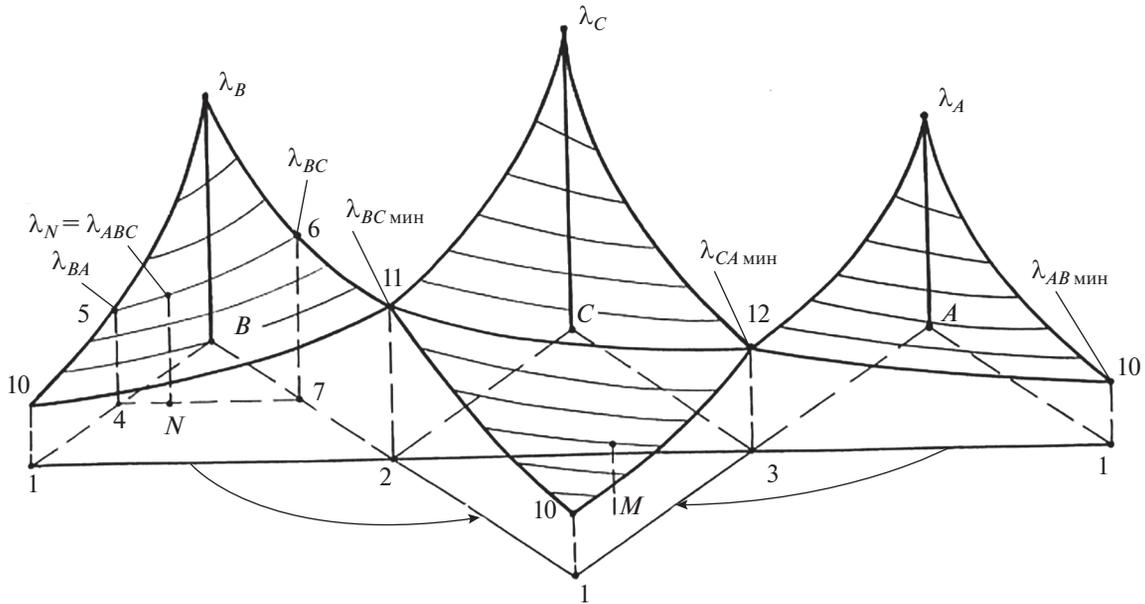


Рис. 1. Развертка диаграммы состав–теплопроводность тройного сплава с неограниченной растворимостью компонентов на 3 угловых зоны 1–B–2, 2–C–3, 3–A–1 и центральную зону 1–2–3 треугольника концентраций Гиббса.

водит к усилению рассеяния носителей тепловой энергии. Перемещение фигуративной точки N по линии 4–7 из точки 4 в сторону точки 7 соответствует замене примеси компонента A компонентом C . Если характеризовать каждый из атомов примеси A и C некими эффективными сечениями рассеяния (учитывающими все процессы рассеяния в реальном материале) носителей S_{AB} и S_{CB} (рис. 3), то можно полагать, что эффективное сечение рассеяния в точке N углового треугольника 1–B–2 имеет некоторое промежуточное значение между сечениями рассеяния $S_{AB} < S_{ABC} < S_{CB}$. Монотонное изменение величины эффективного сечения рассеяния будет сопровождаться монотонным изменением эффективной теплопроводности тройного раствора λ_{ABC} линия 5–6.

РАСЧЕТ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ТРОЙНОГО ТВЕРДОГО РАСТВОРА НА КВАЗИБИНАРНЫХ РАЗРЕЗАХ В УГЛОВЫХ ЗОНАХ КОНЦЕНТРАЦИОННОГО ТРЕУГОЛЬНИКА ГИББСА

Для описания концентрационной зависимости теплопроводности тройного твердого раствора на сечениях $X_i = \text{const}$ воспользуемся непрерывные представления о структуре раствора и свойствах его компонентов в сочетании с методом последовательного сведения структуры трехкомпонентной неоднородной системы к структуре двухкомпонентной системы [6], способ определения теплопроводности которой нам известен.

Объем, занятый кристаллической решеткой основного компонента B (точка N на рис. 1), мысленно разделим на две части между компонентами A и C пропорционально концентрации компонентов A и C . Отвлекаясь от образа дискретной кристаллической решетки, можно считать с феноменологической точки зрения, что доля объема тройного твердого раствора, мысленно отделенная с компонентом C , есть не что иное, как двойной твердый раствор BA , т.е. континуум с теплопроводностью λ_{BA} .

Доля объема V_{BC} тройной системы ABC , заполненная сплошной средой с теплопроводностью λ_{BC} , определяется соотношением концентрации компонентов A и C , т.е.

$$V_{BC} \approx x_C / (x_A + x_C), \quad V_{AB} \approx x_C / (x_A + x_C), \quad (1)$$

$$V_{BC} = 1 - V_{AB}.$$

Оставшаяся доля объема V_{AB} считается заполненной континуумом с теплопроводностью, равной теплопроводности бинарного раствора BA в точке 4.

Хаотическое распределение примесей A и C в кристаллической решетке компонента B предопределяет хаотическое смешение двух квазибинарных двойных твердых растворов BA и BC в общем объеме тройного твердого раствора ABC .

Если изложенные выше соображения не содержат принципиальных противоречий, то по заданным (или вычисленным любым известным способом) значениям теплопроводности двойных твердых растворов в точках 5 и 6 и их объем-

ной концентрации $V_{BA,BC}$ можно рассчитать теплопроводность такой смеси континуумов. Последнее равносильно представлению структуры трехкомпонентного твердого раствора в виде микронеоднородной смеси двух бинарных твердых растворов VA и VC .

Эффективная теплопроводность такой квазибинарной системы может быть определена с помощью модели хаотической структуры по приближенной формуле [6]:

$$\lambda_{ABC} = \lambda_{AB}(1 - V_{BC})^2 + 4V_{AB}V_{BC} \frac{\lambda_{AB}\lambda_{BC}}{\lambda_{AB} + \lambda_{BC}} + \lambda_{BC}V_{BC}^2. \quad (2)$$

Концентрационная зависимость теплопроводности тройного раствора λ_{ABC} на любом сечении $X_{Bi} = \text{const}$ треугольника $1B2$, вычисленная по формуле (4), действительно имеет монотонный характер, показанный линиями 5–6, 10–11 на рис. 1.

Поверхность теплопроводности тройных твердых растворов в области концентраций, ограниченных треугольником $1-B-2$, представляет собой поверхность двойной кривизны с минимумом теплопроводности на боковой грани BA в точке 1, соответствующим минимальной теплопроводности двойного твердого раствора AB с равной атомной/молярной концентрацией компонентов.

Теплопроводность тройных твердых растворов в области концентраций, ограниченных треугольниками $2-C-3$ и $3-A-1$, вычисляется аналогичным образом, что и в треугольнике $1-B-2$ соответствующей заменой индексов компонентов.

Перечислим исходную информацию, необходимую для расчета теплопроводности тройных твердых растворов, по изложенной выше методике. Если фигуративная точка N , соответствующая составу тройного раствора, находится, например, в области концентраций, ограниченных треугольником $1B2$ (рис. 1), то для расчета теплопроводности всех точек, принадлежащих поверхности теплопроводности над этой областью достаточно знать: теплопроводность компонента B , теплопроводность двух твердых растворов $B-A$ и $B-C$ [6] и состав сплава.

Аналогичным образом проводится расчет теплопроводности в остальных угловых зонах $2-C-3$, $3-A-1$ с соответствующей заменой индексов компонентов.

СОПОСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАСЧЕТА С ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМИ ДАННЫМИ

Как отмечалось ранее, ожидаемое расхождение расчетных и экспериментальных значений, обусловленное погрешностью измерений, погрешностью задания состава, погрешностью исходной

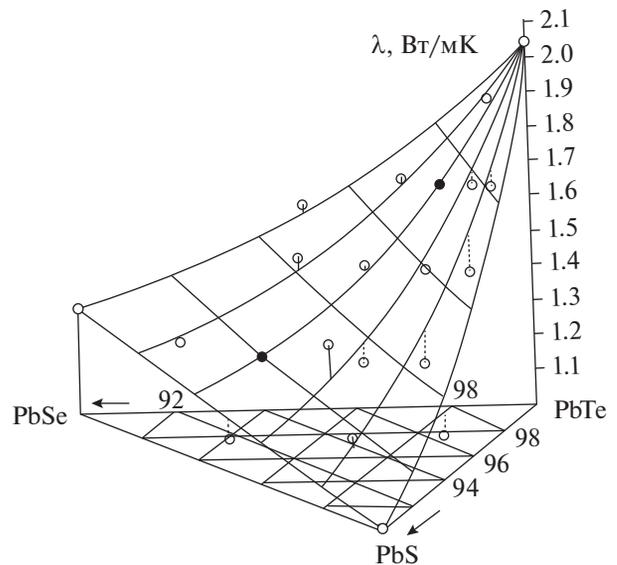


Рис. 2. Теплопроводность тройных непрерывных твердых растворов полупроводниковых соединений. Сопоставление результатов расчетов с экспериментом [2].

(справочной) информации по свойствам компонентов, может составлять 8–15%. Естественно, ожидать и некоторой дополнительной погрешности, вызванной приближенным характером метода расчета теплопроводности тройных твердых растворов. Величина погрешности метода расчета обусловлена степенью грубости используемых приближений. На рис. 2 результаты расчетов сопоставлены с экспериментальными данными [1]. Наблюдаемые расхождения экспериментальных данных по сравнению с расчетной поверхностью не имеют систематического характера, заниженные значения компенсируются аналогичными положительными отклонениями того же масштаба, что, вероятно, объясняется случайными погрешностями расчетов и измерений.

Форма гистограммы расхождений расчетных и экспериментальных значений теплопроводности тройных непрерывных неупорядоченных твердых растворов близка к закону нормального распределения. Систематических отклонений не обнаружено. Среднеквадратичное расхождение результатов расчета с опытом составляет менее 10%, что сопоставимо, как с погрешностью самих измерений, так и с ожидаемой величиной расхождений.

Итак, используя результаты [6] или любой известный в литературе метод расчета теплопроводности двойных непрерывных твердых растворов в сочетании с предлагаемой методикой, можно рекомендовать ее для приближенной оценки (прогнозирования) теплопроводности тройных непрерывных твердых растворов. А также для обобщения,

интерполяции, экстраполяции и контроля результатов измерений еще на этапе разработки инновационных сплавов для сокращения затрат времени и средств.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 18-08-00059а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Алексеева Г.Т.* Теплопроводность халькогенидов свинца и твердых растворов на основе PbTe. Авто-

реф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Ленинград: ФТИ АН СССР, 1984.

2. *Lin Qiu Ning ZhuoYanhui Feng et al.* // Phys. Rep. 2020. V. 843. P. 1.
3. *Davies R.H., Dinsdale A.T., Gisby J.A. et al.* // CALPHAD J. 2002. V. 26. No. 2. P. 229.
4. *Mei S., Knezevic I.* // arXiv: 1710.08851v1. 2017.
5. *Bungardt W., Kallenbach R.* // Metals. 1950. V. 4. No. 5. P. 317.
6. *Заричняк Ю.П., Рамазанова А.Э., Эмиров С.Н.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 9. С. 1328; *Zarichnyak Yu.P., Ramozanova A.E., Emirov S.N.* // Bull. Russ. Acad. Sci. 2020. V. 84. No. 9. P. 1134.

Thermal conductivity of ternary continuous disordered solid solutions of semiconductor compounds PbTe–PbSe–PbS

Yu. P. Zarichnyak^{a,*}, V. A. Ivanov^b, N. V. Pilipenko^a, A. E. Ramazanov^c, **S. N. Emirov^f**

^aNational Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics, St. Petersburg, 197101 Russia

^bInstitute of Physical and Technical Problems of the North, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Yakutsk, 677980 Russia

^cInstitute of Geothermal and Renewable Energy Problems – Branch of the Joint Institute for High Temperatures of Russian Academy of Sciences, Makachkala, 367030 Russia

*e-mail: zarich4@gmail.com

A structure model and a method for calculating the thermal conductivity of ternary alloys are proposed. The initial data for calculating the thermal conductivity of any component concentrations (within the Gibbs triangle) are reference data on the thermal conductivity of the components and their binary solid solutions of equiatomic or equimolecular concentration. The standard deviation from the experiment is less than 10%.