

УДК 536.21:592:621

Памяти Эмирава Субханверди Нурмагомедовича,
доктора технических наук

О ВЛИЯНИИ ДАВЛЕНИЯ НА ТЕМПЕРАТУРНУЮ ЗАВИСИМОСТЬ ЭФФЕКТИВНОЙ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ АНТИМОНИДА ГАЛЛИЯ С РАЗНОЙ СТЕПЕНЬЮ УПОРЯДОЧЕНИЯ

© 2022 г. Р. М. Алиев^{a, b}, А. А. Аливердиев^{a, c, *}, Ю. П. Заричняк^d,
Э. Н. Рамазанова^b, В. Д. Бейбалаев^{a, c}

^aИнститут проблем геотермии и возобновляемой энергетики – филиал объединенного
Института высоких температур РАН, Махачкала, 367030 Россия

^bДагестанский государственный технический университет, Махачкала, 367003 Россия

^cДагестанский государственный университет, Махачкала, 367025 Россия

^dНациональный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики,
Санкт-Петербург, 197101 Россия

*e-mail: aliverdi@mail.ru

Поступила в редакцию 17.08.2021 г.

После доработки 16.10.2021 г.

Принята к публикации 28.10.2021 г.

Проанализированы результаты экспериментальных измерений температурной зависимости эффективной теплопроводности различных форм антимолида галлия (монокристалла, поликристаллов). Теплопроводность измеряли абсолютным стационарным методом в температурном и барическом диапазонах 273–423 К и 0.1–350 МПа соответственно. Показано, что для поликристаллических соединений температурная зависимость эффективной теплопроводности во всем исследуемом диапазоне с увеличением давления ослабляется, сохраняя ярко выраженный степенной характер. Барические зависимости как относительной эффективной теплопроводности при фиксированной температуре, так и зависимости относительного изменения степенного коэффициента температурной зависимости в пределах экспериментальной погрешности можно аппроксимировать двухпараметрическими степенными функциями. На основании этого предложено описание *PT*-зависимости эффективной теплопроводности во всем исследуемом диапазоне, для которого установлена корреляционная связь барических компонент. Выявлено аномальное поведение температурной зависимости теплопроводности монокристаллического образца GaSb с повышением давления, для которого наблюдается существенный рост абсолютного значения степенного коэффициента температурной зависимости вплоть до ~ 1.5 при $P = 330$ МПа. В целом барические зависимости эффективной теплопроводности поликристаллических образцов демонстрируют существенно больший и нелинейный относительный рост теплопроводности по сравнению с монокристаллом, что свидетельствует о большом вкладе в эффективную теплопроводность границ зерен.

Ключевые слова: теплофизика, эффективная теплопроводность, процессы теплопереноса, высокие давления, полупроводники, поликристаллы, композитные материалы, границы зерен.

DOI: 10.31857/S1028096022060048

ВВЕДЕНИЕ

Поведение температурно-барической зависимости естественных и искусственных многокомпонентных неоднородных материалов является предметом особого интереса, важным для множества приложений, как для решения прикладных задач в различных отраслях инженерии, так и для наук о Земле (геологии, геотермии, где в качестве

многокомпонентных соединений выступают горные породы).

Анализ экспериментальных и теоретических работ показал, что температурная зависимость теплопроводности большого класса соединений хорошо описывается степенным законом $\lambda \sim T^n$, в котором показатель степени n находится в пределах от -1 до 0.5 . Значение $n = -1$ относится к достаточно чистым кристаллическим материалам

с волновым механизмом переноса тепла (модели теплопроводности Эйкена [1] и Дебая [2]), а $n \approx 0.5$ – к аморфным твердым телам с активационным механизмом теплопереноса [3]. В общем случае величина и знак показателя n дает возможность оценить упорядочение исследуемого вещества и преобладающие в нем процессы теплопереноса [4]. Барическая зависимость эффективной теплопроводности комплексных соединений обычно демонстрирует выраженную нелинейность, и с ростом давления в температурной зависимости наблюдается изменение показателя степени n . Применяв степенное представление как к переменной (T), так и для фиксированной (T_0) температурам, в описании температурно-барической зависимости теплопроводности можно перейти к безразмерным величинам [5]:

$$\lambda(T, P) = \lambda(T_0, 0) (1 + \delta_{T_0}(P)) \left(\frac{T}{T_0} \right)^{n_0(1-\nu(P))}. \quad (1)$$

Такое представление позволяет выделить всего две опорные величины $n_0 = n(0)$ и $\lambda(T_0, 0)$ и две безразмерные барические функции

$$\nu(P) = 1 - \frac{n(P)}{n_0} \quad (2)$$

и

$$\delta_{T_0}(P) = \frac{\lambda(T_0, P)}{\lambda(T_0, 0)} - 1. \quad (3)$$

Это облегчает сравнительный анализ материалов, для которых абсолютные значения параметров отличаются более чем на порядок.

В ряде недавних публикаций [5–7] показано хорошее соответствие экспериментальных зависимостей эффективной теплопроводности искусственных и естественных неоднородных материалов уравнению (1). Более того, для большинства исследованных материалов обнаружилось сходное поведение функций $\delta_{T_0}(P)$ и $\nu(P)$, которые при выборе определенной температуры T_0 можно аппроксимировать одним выражением. Целью настоящей работы стало продолжение сравнительного изучения экспериментальных температурно-барических зависимостей искусственных соединений одинакового состава, но с разной степенью упорядочения. В [6] представлены результаты сравнительного анализа для арсенида мышьяка аморфной и поликристаллической модификаций. В настоящей работе были выбраны полупроводниковые соединения антимонида галлия, используемые во множестве приложений (например, [8, 9]).

Для анализа были взяты результаты серий экспериментальных измерений из [10–12]. Две серии поликристаллических образцов GaSb p -типа с концентрацией носителей $1.18 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ (далее

образцы 1 и 2 соответственно) были синтезированы по методике, описанной в [13]. Образцы второй серии были подвергнуты дополнительному отжигу, что привело к укреплению и укрупнению блоков. Фазовый состав синтезированных образцов контролировали методом рентгеноструктурного анализа. Монокристаллы GaSb n -типа с концентрацией носителей $3.38 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (образец 3) были получены по заказу из Московского института ГИРЕДМЕТ.

Теплопроводность измеряли абсолютным стационарным методом. Установка позволяла проводить измерения при гидростатическом давлении от атмосферного до 400 МПа. Передающей давление средой служил газ аргон. Подробное описание установки приведено в [7, 11]. Суммарная погрешность измерений не превышала 4%. В случае монокристаллического образца тепловой поток направляли параллельно оси роста кристалла c . Для оценки вклада электронной составляющей теплопроводности были проведены измерения электропроводности. Анализ электронной доли теплопроводности для выбранных по закону Видемана–Франца с учетом двухзонной модели зоны проводимости показал, что она не превышает 1–3% для всех исследуемых образцов, и в первом приближении ею можно пренебречь.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальные барические и температурные зависимости эффективной теплопроводности поликристаллических образцов антимонида галлия (без дополнительного отжига и с дополнительным отжигом) и монокристаллического представлены на рис. 1 и 2 соответственно. Как видно из рис. 1, барическая зависимость эффективной теплопроводности поликристаллических образцов носит ярко выраженный нелинейный характер и в целом похожа на барические зависимости множества искусственных и естественных неоднородных материалов, представленных в недавних работах, например [5–7]. Следует особо отметить, что именно начальная барическая область является предметом большей части прикладных задач. Переходя к температурным зависимостям, можно отметить, что, как видно из рис. 2, аппроксимация степенным законом $\lambda \sim T^n$ во всем исследованном диапазоне для всех образцов дает соответствие с экспериментом в пределах экспериментальной погрешности. Далее из данных, представленных на рис. 1 и 2, можно вычислить функции $\delta_{T_0}(P)$ и $\nu(P)$, более удобные для сравнения.

Ранее были предложены различные способы и модели нелинейности барической зависимости функций $\delta_{T_0}(P)$ и $\nu(P)$ [5–7]. Все они достаточно

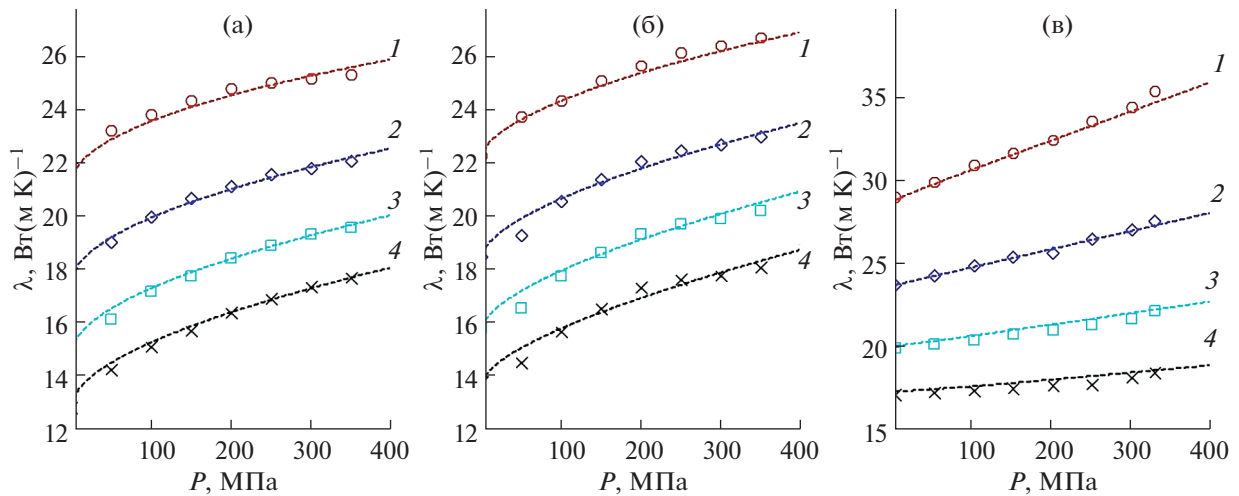


Рис. 1 (цветной on-line). Барические зависимости эффективной теплопроводности при 273 (1), 323 (2), 373 (3) и 423 К (4) образцов антимонида галлия: поликристаллических без (а) и с дополнительным отжигом (б); монокристаллического (в). Точками показаны экспериментальные зависимости, пунктирными линиями – результаты аппроксимации по формулам (1)–(5).

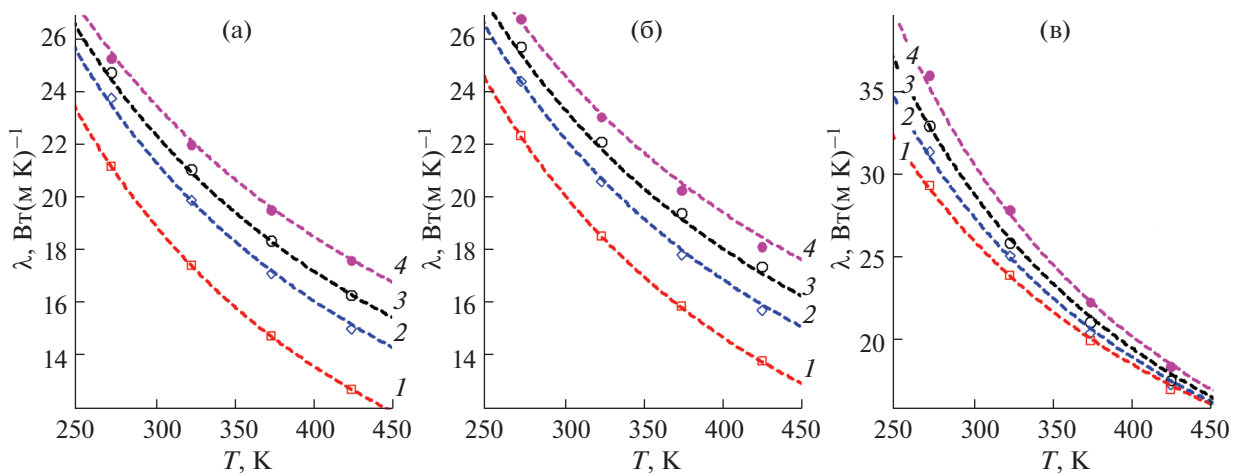


Рис. 2 (цветной on-line). Температурные зависимости эффективной теплопроводности при 0.1 (1), 100 (2), 200 (3) и 350 МПа (4) образцов антимонида галлия: поликристаллических без (а) и с дополнительным отжигом (б); монокристаллического (в). Точками показаны экспериментальные зависимости, пунктирными линиями – результаты аппроксимации по формулам (1)–(5).

обоснованы и дают хорошую аппроксимацию экспериментальных зависимостей. Для большинства исследуемых образцов наиболее удобной представляется следующая модель:

$$\delta_{T_0}(P) = \alpha_1 (P/P_0)^{\beta_1}, \quad (4)$$

$$\nu(P) = \alpha_2 (P/P_0)^{\beta_2}, \quad (5)$$

где α определяет соответствующую величину для произвольно выбранного фиксированного давления P_0 , а β – нелинейность соответствующей зависимости.

Представления (4) и (5), как и входящие в них коэффициенты, являются эмпирическими, их физический смысл достаточно условен. Тем не менее они могут быть использованы для достаточно точных практических расчетов для большого числа композитных материалов как искусственного, так и естественного происхождения. Следует отметить, что функция $\delta_{T_0}(P)$ параметрически зависит от выбранной (произвольной) температуры T_0 , и, соответственно, от нее также зависят коэффициенты α_1 и β_1 . В то же время величина $\nu(P)$ является объективным, не завися-

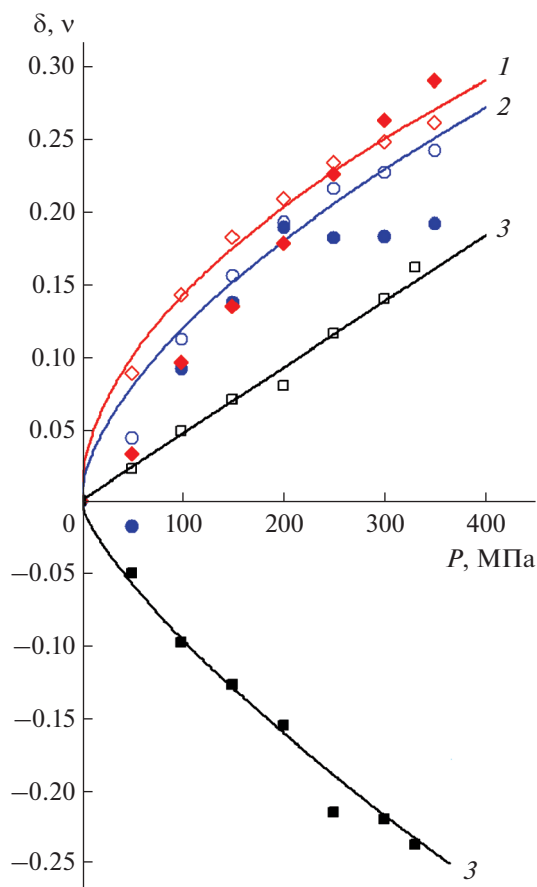


Рис. 3 (цветной on-line). Барические зависимости $\nu(P)$ (закрашенные точки) и $\delta T_0(P)$ (пустые точки), $T_0 = 323 \text{ K}$ ($\approx T_0^*$). Цифрами обозначены образцы в соответствии с табл. 1.

щим ни от какой дополнительной величины параметром.

В недавней работе [5] была отмечена сильная коррелированность функций $\delta T_0(P)$ и $\nu(P)$ для гранитов. В [6] была исследована данная корреляция для селенида мышьяка. В случае поликристаллических образцов антимонида галлия также

наблюдалась схожесть указанных выше функций. На рис. 3 представлены зависимости $\delta T_0(P)$ и $\nu(P)$. Экспериментальные данные представлены точками, результаты аппроксимации по формулам (4) и (5) – линиями. В качестве T_0 выбрана температура 323 К, при которой $\delta T_0(P)$ и $\nu(P)$ для поликристаллических соединений максимально близки друг к другу.

На рис. 1 и 2 вместе с экспериментальными данными представлены результаты аппроксимации, полученные согласно (1) с использованием двухпараметрических представлений (4) и (5) и сводными параметрами ($\lambda(T_0, 0)$, $n_0 = n(0)$, $\alpha_{1,2}$ и $\beta_{1,2}$), взятыми из табл. 1. Как видно из рисунков, результаты подтверждают высказанное ранее предположение [5, 6] о возможности использования в случае неупорядоченных поликристаллических твердых тел вместо функции $\nu(P)$ функции $\delta T_0(P)$, взятой при некоторой температуре T_0^* , характерной для данного состава. В то же время для монокристаллического образца поведение температурно-барической зависимости эффективной теплопроводности отличается качественно. Действительно, если температурная зависимость в случае поликристаллических образцов с ростом давления падает, то в случае монокристаллического она растет, что выражается увеличением абсолютного значения n и отрицательным значением $\nu(P)$.

Таблица 1 содержит также значения $\lambda(T_0, 0)$, $n_0 = n(0)$, вычисленные из температурных зависимостей теплопроводности поликристаллических образцов GaSb при атмосферном давлении, представленных в [14, 15]. Все проанализированные зависимости демонстрируют сходное температурное поведение. Разница в значениях λ_0 по [10–12, 14, 16] с одной стороны и по [15] (а также [17, 18] и ряда других работ) с другой, вероятно, обусловлена особенностями роста образцов. Действительно, 2% теллура [14] или 0.15–0.2% цинка [19] приводят к уменьшению решеточной теплопроводности в 2.5 раза и более.

Таблица 1. Сводные данные по образцам GaSb, $T_0 = 323 \text{ K}$ ($\approx T_0^*$), $P_0 = 350 \text{ МПа}$

Образец	Поликристалл (1)	Поликристалл после отжига (2)	Монокристалл (3)	Поликристалл [14]	Поликристалл [15]
$\lambda_0, \text{Вт} \cdot (\text{м} \cdot \text{К})^{-1}$	17.50	18.51	23.75	22.3	30.8
n_0	-1.16	-1.10	-1.20	-1.00	-1.31
$\alpha_1; \alpha_2$	0.27	0.25	0.17; -0.24	(-)	(-)
$\beta_1; \beta_2$	0.52	0.56	1; 0.75	(-)	(-)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе описано поведение эффективной теплопроводности GaSb с различной степенью упорядочения. Рост фоновой теплопроводности с давлением, по всей видимости, обусловлен ростом характеристической температуры Дебая. С другой стороны, температурно-барическое поведение эффективной теплопроводности монокристалла, включая усиление ее температурной зависимости с увеличением давления (выражающейся в увеличении абсолютной величины степенного показателя n почти до 1.5 при $P = 330$ МПа), не до конца ясно. Экстраполяция в сторону более высоких температур при вычислении согласно (1)–(3) в соответствии с величинами, приведенными в табл. 1, свидетельствует о возможном понижении эффективной теплопроводности с увеличением давления при температурах выше 550 К.

Кроме того, в поликристаллических образцах на величину теплопроводности влияет рассеяние фононов на границах блоков и других кристаллических дефектах [20], что подтверждается сравнительным анализом величин λ_0 и барических зависимостей функций $\nu(P)$ и $\delta_{T_0}(P)$ первого и второго поликристаллических образцов. Действительно, второй образец подвергался дополнительному отжигу, что привело к укрупнению блоков и выразилось в изменении основных параметров и их приближении к значениям, полученным на монокристалле. Таким образом, расширение температурного диапазона исследований может пролить свет и на процессы дополнительного рассеяния фононов на границах блоков.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках плановых тем госзадания в Институте проблем геотермии и возобновляемой энергетики – филиале ОИВТ РАН при частичной поддержке РФФИ (грант № 20-08-00319а).

Статья посвящается памяти профессора С.Н. Эмирова (1935–2020). Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант № 20-08-00319а).

Конфликт интересов: авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Eucken A. // Ann. d. Phys. 1911. V. 339. № 2. P. 185. <https://doi.org/10.1002/andp.19113390202>
2. Debye P. // Ann. d. Phys. 1912. V. 344. № 14. P. 789. <https://doi.org/10.1002/andp.19123441404>
3. Ziman J.M. Electrons and Phonons: The Theory of Transport Phenomena in Solids. OUP Oxford: Science, 2001. 554 p.
4. Эмиров С.Н., Аливердиев А.А., Алиев Р.М., Рамазанова Э.Н., Заричняк Ю.П., Григорьев Б.А. // Изв. РАН. Сер. физ. 2021. Т. 9. № 85. С. 1277. <https://doi.org/10.31857/S0367676521090106>
5. Emirov S., Aliverdiev A., Beybalaev V., Amirova A. // Thermal Sci. 2021. V. 25. № 4A. P. 1. <https://doi.org/10.2298/TSCI200408176E>
6. Эмиров С.Н., Аливердиев А.А., Бейбалаев В.Д., Рамазанова Э.Н., Алиев Р.М., Аморова А.А. // Изв. РАН. Сер. физ. 2021. Т. 9. № 85. С. 1272. <https://doi.org/10.31857/S036767652109009X>
7. Emirov S.N., Aliverdiev A.A., Zarichnyak Yu.P., Emirov R.M. // Rock Mechan. Rock Engin. 2021. V. 54. P. 3165. <https://doi.org/10.1007/s00603-020-02353-3>
8. Dutta P.S., Bhat H.L. // J. Appl. Phys. 1997. V. 81. P. 5821. <https://doi.org/10.1063/1.365356>
9. Кировская И.А., Новгородцева Л.В., Кропотин О.В., Матяш Ю.И. // Поверхность. Рентген., синхр. и нейтрон. исслед. 2021. № 6. С. 52. <https://doi.org/10.31857/S1028096021060091>
10. Амирханов Х.И., Крамынина Н.Л., Эмиров С.Н. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 8. С. 2486.
11. Магомедов Я.Б., Эмиров С.Н. Влияние давления на высокотемпературную теплопроводность полупроводников. Махачкала: Наука–Дагестан, 2017. 152 с.
12. Лугуев С.М., Крамынина Н.Л., Лугуева Н.В. // ФТТ. 2017. Т. 59. № 3. С. 614. <https://doi.org/10.1134/S1063783417030234>
13. Борисова З.У. Химия стеклообразных полупроводников. Л.: ИЛУ, 1972. 245с.
14. Du Z., Song S., Sun X. // Physica B: Condensed Matter. 2021. V. 609. P. 412914. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2021.412914>
15. Kumar V.N., Arivanandan M., Koyoma T., Udono H., Inatomi Y., Hayakawa Y. // Appl. Phys. A. 2016. V. 122. P. 885. <https://doi.org/10.1007/s00339-016-0409-9>
16. Yun S., Guo T., Li Y., Zhang J., Li H., Chen J., Kang L., Huang A. // Ceramics International. 2018. V. 44. № 17. P. 22023. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.08.193>
17. Steigmeier E.F., Kudman I. // Phys. Rev. 1966. V. 141. P. 767. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.141.767>
18. Feser J.P., Xu D., Lu H., Zhao Y., Shakouri A., Gosard A.C., Majumdar A. // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 103. P. 103102. <https://doi.org/10.1063/1.4820151>
19. Fu Q., Wu Z., Li J. // RSC Adv. 2020 V. 10. № 47. P. 28415. <https://doi.org/10.1039/d0ra00898b>
20. Дульнев Г.Н., Заричняк Ю.П. Теплопроводность смесей и композиционных материалов. Л.: Энергия, 1974. 264 с.

On the Effect of Pressure on the Temperature Dependence of the Effective Thermal Conductivity of Gallium Antimonide with Different Degrees of Ordering

R. M. Aliev^{1, 2}, A. A. Aliverdiev^{1, 3, *}, Yu. P. Zarichnyak⁴, E. N. Ramazanova², V. D. Beybalaev^{1, 3}

¹*Institute for Geothermal Researches and Renewable Energy, a Branch of the Joint Institute for High Temperatures RAS, Makhachkala, 367030 Russia*

²*Dagestan State Technical University, Makhachkala, 367003 Russia*

³*Dagestan State University, Makhachkala, 367025 Russia*

⁴*National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics, Saint Petersburg, 197101 Russia*

*e-mail: aliverdi@mail.ru

The results of experimental measurements of the temperature dependence of the effective thermal conductivity of various forms of gallium antimonide (single crystal, polycrystals) were analyzed. Thermal conductivity was measured by the absolute stationary method in the temperature and pressure ranges 273–423 K and 0.1–350 MPa, respectively. For polycrystalline compounds, the temperature dependence of the effective thermal conductivity in the entire investigated range was shown to decrease with pressure, retaining a pronounced power-law character. The pressure dependences of both the relative effective thermal conductivity at a fixed temperature and the dependence of the relative change in the power-law coefficient of the temperature dependence within the experimental error could be approximated by two-parameter power functions. A description of the PT -dependence of the effective thermal conductivity in the entire investigated range was proposed, for which the correlation relationship of the baric components was found. An anomalous behavior of the temperature dependence of the thermal conductivity of a single-crystal GaSb sample with an increase in pressure was revealed, for which a significant increase in the absolute value of the power-law coefficient of the temperature dependence was observed up to ~ 1.5 at $P = 330$ MPa. The pressure dependences of the effective thermal conductivity demonstrated a significantly greater and nonlinear relative increase in thermal conductivity compared to a single crystal, which indicated a large contribution to the effective thermal conductivity of grain boundaries.

Keywords: thermal physics, effective thermal conductivity, heat transfer processes, high pressures, semiconductors, polycrystals, composite materials, grain boundaries.