

Теплопроводность и соотношение Видемана–Франца в расплавах антимонидов индия и галлия

© Я.Б. Магомедов[¶], А.Р. Билалов

Институт физики Дагестанского научного центра Российской академии наук,
367003 Махачкала, Россия

(Получена 17 августа 2000 г. Принята к печати 26 октября 2000 г.)

Исследованы теплопроводность и электропроводность антимонидов индия и галлия в твердом и жидком состояниях. Показано, что вычисленные значения числа Лоренца (L) в расплавах InSb и GaSb, в отличие от металлов, после плавления увеличиваются с температурой. Аномальный температурный рост L согласуется с аномальными для металлических расплавов температурными зависимостями плотности, вязкости и координационного числа этих расплавов при тех же температурах.

В последнее время много внимания уделяется проблеме влияния структурного разупорядочения на кинетические свойства полупроводников и металлов. Для теоретического объяснения влияния плавления на механизм переноса заряда в полупроводниках предложены несколько моделей, наиболее удачной из которых оказалась теоретическая модель Мотта [1]. Согласно этой модели, в зависимости от степени изменения ближнего порядка при плавлении возможны три варианта трансформации плотности энергетических состояний носителей заряда в полупроводниках, в соответствии с которыми полупроводники после плавления переходят в металлическое, полуметаллическое состояние или сохраняют полупроводниковые свойства. Одним из существенных критериев, определяющих полупроводниковую или металлическую природу расплавов, Мотт считает величину электропроводности.

Расположив исследованные к тому времени расплавы с электронной проводимостью по убывающей величине электропроводности, Олсгайер [2] выделил три группы расплавов (A, B, C), которые соответствуют трем вариантам трансформации энергетической зависимости плотности состояний электронов по Мотту.

В первую группу A наряду с расплавами обычных металлов входят расплавы полупроводников (германий, кремний, соединения $A^{III}B^V$), электропроводность которых превышает $5 \cdot 10^5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. Плавление этих полупроводников сопровождается коренным изменением ближнего порядка [3,4]: разрушается жесткая система ковалентных связей между атомами, существенно изменяется энергетический спектр электронов (зона проводимости сливается с валентной зоной), скачком изменяются плотность, координационное число, электропроводность, термоэдс, вязкость, коэффициент Холла, принимая значения, близкие к величине этих параметров для металлических расплавов. Плавление этих полупроводников, принято считать, приводит к их металлизации.

Одной из характерных особенностей металлического состояния вещества как в твердом, так и в расплавленном состояниях является тот факт, что основны-

ми носителями тепла и заряда являются свободные электроны. Согласно модели почти свободных электронов, развитой Займаном с сотрудниками [5], электронная теплопроводность (λ_e) определяется соотношением Видемана–Франца $\lambda_e = L\sigma T$, где σ — электропроводность, L — число Лоренца, зависящее от механизма рассеяния и степени вырождения электронного газа. Если допустить, что в расплавах полупроводников и металлов носители тока в основном упруго рассеиваются на молекулярных или атомных колебаниях структурных элементов, то для полностью вырожденного электронного газа в металлах число Лоренца $L_0 = 2.44 \cdot 10^{-8} \text{ Вт}^2/\text{К}^2$, а для случая невырожденного электронного газа в полупроводниках $L_{\text{МВ}} = 1.55 \cdot 10^{-8} \text{ Вт}^2/\text{К}^2$.

В металлических расплавах закон Видемана–Франца выполняется, и вблизи температуры плавления значения числа Лоренца оказываются близкими к значению L_0 [6]. Однако по мере роста температуры происходит постепенное уменьшение значения числа Лоренца в жидких металлах. Одной из причин такого отклонения от соотношения Видемана–Франца для металлических расплавов считают влияние неупругого рассеяния электронов относительно уединенными ионами в газоподобном состоянии [6].

В металлоподобных полупроводниковых расплавах, которые вошли по Мотту в группу A , соотношение Видемана–Франца не изучено из-за отсутствия надежных экспериментальных данных по теплопроводности. Имеющиеся в литературе данные по теплопроводности этих расплавов [7–9] охватывают узкий интервал температуры после плавления и сильно отличаются по величине и температурной зависимости.

Для выяснения механизма теплопроводности и проверки соотношения Видемана–Франца нами исследована теплопроводность и электропроводность расплавов антимонидов индия и галлия в широком температурном интервале.

Теплопроводность измерялась абсолютным сферическим методом в стационарном тепловом режиме [10], а исследование электропроводности проводилось четырехзондовым компенсационным методом [11]. Относительная погрешность измерений не превышала 4–5%

[¶] E-mail: kamilov@datacom.ru

для теплопроводности и 3–4% для электропроводности. Исследования проводились на одних и тех же поликристаллических образцах InSb и GaSb, полученных сплавлением исходных чистых компонентов, взятых в стехиометрическом соотношении, в кварцевых ампулах.

Температурные зависимости теплопроводности и электропроводности InSb и GaSb представлены на рис. 1 и 2. Там же представлены и имеющиеся в литературе данные по теплопроводности расплавов InSb и GaSb.

Полученные нами экспериментальные значения по электропроводности хорошо согласуются с литературными данными [3,4] в твердом и жидком состояниях. Экспериментальные данные по теплопроводности расплавов сразу после плавления согласуются с данными из работ [7,9] для InSb и из работы [7] для GaSb. Резкое уменьшение теплопроводности расплавов при дальнейшем нагревании после плавления, обнаруженное в работе [7], связано с погрешностями экспериментальной установки (часть расплава при дальнейшем нагревании после плавления, вероятно, вытекала из рабочего объема) и в данном эксперименте не наблюдается. Величины и температурные зависимости теплопроводности во всем исследованном интервале температур согласуются для расплавов InSb и расходятся значительно для расплавов GaSb с данными работы [9]. Имеющиеся в литературе данные по теплопроводности и электропроводности получены разными авторами на образцах разной технологии приготовления и с различной концентрацией носителей тока. Сопоставить эти данные между собой и проверить соотношение Видемана–Франца не представляется возможным.

В твердом состоянии представленные на рис. 1 и 2 данные по теплопроводности антимонидов индия и галлия хорошо согласуются с данными [7], и основными механизмами теплопроводности являются фоновый и электронный (при температурах, близких к температуре плавления). Наблюдаемое при высоких температурах отклонение температурной зависимости фоновой теплопроводности InSb и GaSb от закона T^{-1} можно объяснить, используя данные по влиянию всестороннего давления на теплопроводность этих соединений [12], тепловым расширением кристаллической решетки [13].

Электронная теплопроводность в расплавах InSb и GaSb, вычисленная из соотношения Видемана–Франца по данным электропроводности для вырожденного электронного газа, как видно из рис. 1 и 2 (штриховые кривые), не согласуется с экспериментальными данными. Экспериментальные данные λ_e для расплавов не согласуются с вычисленными и для случая невырожденного электронного газа.

Используя данные по температурной зависимости плотности [4], была вычислена молекулярная теплопроводность (λ_m) исследуемых расплавов по формуле Рао [14]. Рассчитанные таким образом значения λ_m во всем температурном интервале не превышают 0.46 и 0.65 Вт/(м·К) для InSb и GaSb соответственно.

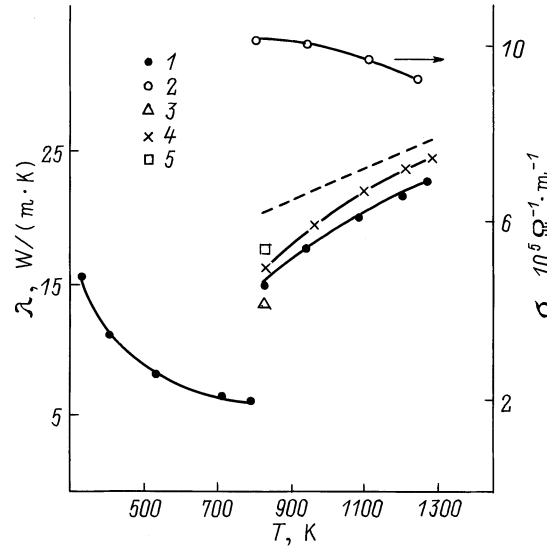


Рис. 1. Температурные зависимости теплопроводности λ (1) и электропроводности σ (2) расплава InSb; штриховая линия — расчет теплопроводности для вырожденного электронного газа; обозначениями 3–5 представлены данные из работ: 3 — [7], 4 — [9], 5 — [8].

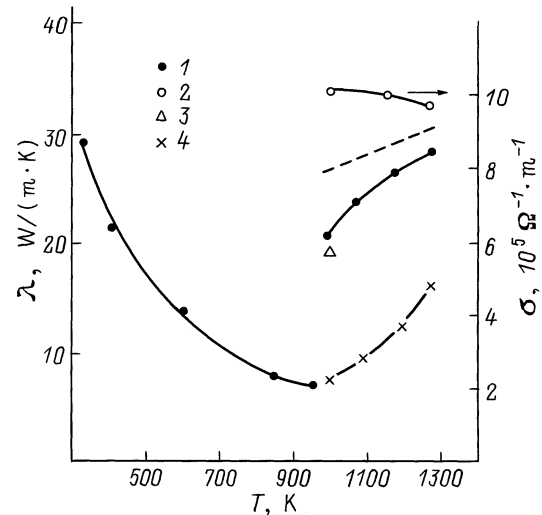


Рис. 2. Температурные зависимости теплопроводности λ (1) и электропроводности σ (2) расплава GaSb; штриховая линия — расчет теплопроводности для вырожденного электронного газа; обозначениями 3, 4 представлены данные из работ: 3 — [7], 4 — [9].

По экспериментальным данным теплопроводности расплавов InSb и GaSb с учетом величины λ_m из соотношения Видемана–Франца были вычислены значения чисел Лоренца для различных температур. В отличие от металлических расплавов полученные значения чисел Лоренца в расплавах InSb и GaSb в интервале 200–300 К после плавления с температурой растут (от $1.7 \cdot 10^{-8}$ до $2.1 \cdot 10^{-8}$ Вт²/К² для InSb и от $1.8 \cdot 10^{-8}$ до

$2.2 \cdot 10^{-8} \text{ Вт}^2/\text{К}^2$ для GaSb). Значения чисел Лоренца, равные $(2.1-2.2) \cdot 10^{-8} \text{ Вт}^2/\text{К}^2$ при температурах $T_m + (200-300) \text{ К}$ (T_m — температура плавления), характерны для металлических расплавов [6] и свидетельствуют о металлической природе этих расплавов при этих температурах.

Аномальная температурная зависимость числа Лоренца при температурах, близких к точке плавления, согласуется с аномальными для металлических расплавов температурными зависимостями плотности, вязкости, свободной энергии и энтропии активации вязкого течения расплавов этих соединений в том же интервале температур [15]. Аномальный ход этих параметров в расплавах соединений $A^{III}B^V$ объясняется сохранением наследственных черт структуры твердого состояния в некотором температурном интервале после их плавления.

Рост чисел Лоренца и аномалии в температурных зависимостях других параметров при дальнейшем нагревании расплавов InSb и GaSb после плавления позволяют утверждать, что процесс структурной перестройки и металлизация в этих соединениях при плавлении не проходят до конца и завершаются при перегреве расплавов на 200–300 К.

При плавлении InSb и GaSb не происходит полного слияния валентной зоны и зоны проводимости. В энергетической зависимости плотности состояний в интервале энергий, соответствующих запрещенной зоне для твердого состояния, по-видимому, сохраняется некоторый минимум, который сглаживается при дальнейшем нагревании расплавов. Расплавы этих соединений сразу после плавления, как нам представляется, занимают промежуточное положение между расплавами металлов и расплавами группы *B* по классификации Мотта.

В заключение авторы выражают благодарность Р.И. Баширову за предоставление образцов для исследования и В.М. Гусейнову за помощь при проведении эксперимента и изготовлении деталей экспериментальной установки.

Список литературы

- [1] Н. Мотт, Э. Девис. *Электронные процессы в некристаллических веществах* (М., Мир, 1974).
- [2] R.S. Allgaier. *Phys. Rev.*, **185**, 227 (1969).
- [3] A.F. Joffe, A.R. Regel. *Progr. Semicond. London*, **4**, 237 (1960).
- [4] В.М. Глазов, С.Н. Чижевская, Н.Н. Глаголева. *Жидкие полупроводники* (М., Наука, 1967).
- [5] Дж. Займан. *Электроны и фононы* (М., ИЛ, 1962).
- [6] Л.П. Филлипов. *Исследование теплопроводности жидкостей* (М., МГУ, 1970).
- [7] Х.И. Амирханов, Я.Б. Магомедов. *УФЖ*, **12** (2), 199 (1967).
- [8] Б.М. Могилевский, А.Ф. Чудновский. *Тр. IX Межд. конф. по физике полупроводников* (М., Наука, 1969) т. 2, р. 1313.
- [9] В.И. Федоров, В.И. Мачусев. *ТВТ*, **8**, 447 (1970).

- [10] Я.Б. Магомедов. *ТВТ*, **28**, 396 (1990).
- [11] Х.И. Амирханов, Я.Б. Магомедов, С.А. Алиев, Г.Б. Багдусев, З.А. Исаев, А.В. Щеголькова. Сб.: *Физические свойства теллура* (Махачкала, Дагучледгиз, 1969).
- [12] G.A. Slack. *Sol. St. Phys.*, **34**, 1 (1979).
- [13] Ja.B. Magomedov, Sh.M. Ismailov, N.L. Kramynina. *High Temperatures. High pressures*, **26**, 657 (1994).
- [14] M.R. Rao. *Phys. Rev.*, **59**, 212 (1971).
- [15] А.Р. Регель, В.М. Глазов. *Закономерности формирования структуры электронных расплавов* (М., Наука, 1982).

Редактор Т.А. Полянская

Thermal conductivity and Viedemann–Franz correlation in the melts of antimonides of indium and gallium

Ya.B. Magomedov, A.R. Bilalov

Institute of Physics of Daghestan Scientific center,
Russian Academy of sciences
367003 Makhachkala, Russia

Abstract The thermal conductivity and electrical conductivity of antimonides of indium and gallium have been investigated both in solid and liquid states. It is shown that calculated values of the Lorenz number (L) in the melts of InSb and GaSb in contrast to that in metals increases with temperature after melting. An anomalous temperature rise of L agrees with the anomalous for metallic melts temperature dependences of density, viscosity, coordination number of these melts at the same temperatures.