



Михальченко В.П.

**О КОРРЕЛЯЦИИ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
АЛМАЗОПОДОБНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ
СОЕДИНЕНИЙ С РЕШЕТОЧНОЙ
ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬЮ**

Михальченко В.П.

(Институт термоэлектричества, ул. Науки, 1,
Черновцы, 58029, Украина)

- Проведен анализ и сопоставление механических (упругих) свойств полупроводниковых соединений типа A^nB^{8-n} ($n = 1, 2, 3$), обладающих различной степенью ионности химической связи f_m с их решеточной теплопроводностью χ_R при $T = 300$ К. Показано, что с ростом f_m и степени упругой анизотропии $A = 2C_{44}/(C_{11} - C_{22})$ (C_{ij} – упругие постоянные в обозначениях Фойгта), величины χ_R монотонно убывают от фосфидов к сульфидам и до галогенидов. Таким образом, установлена впервые функциональная зависимость $\chi_R(A)$. Предложена оценка технологических параметров, необходимых при конструировании и изготовлении термоэлектрических устройств.

Введение

Название этой работы может вызвать определенное недоумение среди специалистов в области термоэлектричества: имеет ли смысл анализировать, сопоставлять и обсуждать механические свойства и теплопроводность χ твердых тел, используемую в расчетах термоэлектрической добротности $Z = \alpha^2 \sigma / \chi$ (α , σ – коэффициенты Зеебека и электропроводности)? Действительно, рассматривая ряды Зеебека, Юсти и Мейсснера, легко усмотреть, что металлы, обладающие высокими значениями σ , χ и механических свойств (упругие постоянные C_{ijkl} , модули Юнга, сдвига, сжатия и др.), характеризуются существенно меньшими значениями Z в сравнении с полуметаллами и полупроводниками (см., напр., [1]).

Однако при выборе конкретного термоэлектрического материала (для любой области его применения) вопрос о взаимно-однозначном соответствии механических, тепловых и термоэлектрических свойств должен решаться путем учета всех реальных факторов, обеспечивающих как механическую стабильность, так и высокие значения Z в широких интервалах температур и давлений. Ниже изложены анализ и процедура соответствующих расчетов применительно к бинарным полупроводниковым соединениям типа A^nB^{8-n} ($n = 1, 2, 3$). Выбор этих материалов обусловлен тем, что они характеризуются различной степенью ионности химической связи f_m , существенно влияющей как на равновесные (механические, термические, калорические), так и неравновесные (решеточная теплопроводность, внутреннее трение, вязкость) свойства и, в особенности, на электрофизические свойства. Как подчеркнуто в [2], механические характеристики, такие как твердость, хрупкость и пластичность не менее важны, чем собственно термоэлектрические свойства данного материала, для обеспечения высокой надежности соответствующих изделий, приборов и устройств.

С ретроспективной точки зрения следует обратить внимание на те обстоятельства, которые сыграли важную роль в понимании и осмыслении научных и прикладных аспектов термоэлектрического приборостроения.

По мере расширения области исследований физических свойств от элементарных

полупроводников Ge , Si , $\beta-Sn$ к их бинарным аналогам – соединениям A^nB^{8-n} ($n = 1, 2, 3$) изменилась не только кристаллическая структура (напр., исчез центр инверсии), но и образовался качественно новый тип химической связи – смешанная ионно-ковалентная – вследствие взаимодействий между двумя сортами атомов, находящихся в соответствующих узлах кристаллической решетки типа алмаза. Кроме того, различие в их зонной структуре, т.е. энергетических спектрах $\varepsilon(\vec{p})$ (ε – энергия, \vec{p} – квазиимпульс) привели к существенным изменениям электрических, магнитных, оптических, термоэлектрических и термомагнитных свойств. Уместно подчеркнуть, что в отличие от электрофизических, механические и тепловые свойства упомянутых соединений не подвергались количественному анализу в должной мере, вплоть до настоящего времени, и лишь в недавней работе [3] количественно оценивалось влияние степени ионности f_m соединений A^nB^{8-n} ($n = 1, 2, 3$) на их упругие свойства. Таким образом, цель настоящей работы сводится к следующему:

I. Установить количественную корреляцию механических свойств соединений A^nB^{8-n} ($n = 1, 2, 3$) с их решеточной теплопроводностью χ_p .

II. Исходя из п. I, предложить процедуру оценок механических свойств термоэлектрических материалов при их термомеханической обработке, необходимых как при конструировании, так и при изготовлении высокочастотных приборов, обладающих надежной механической стабильностью.

Физическая интерпретация связи между механическими (упругими) свойствами и решеточной теплопроводностью χ_p

В исторически первой теории теплопроводности диэлектрических твердых тел, предложенной П.Дебаем [4], получено фундаментальное соотношение:

$$\chi_p = \frac{1}{3} C_V \bar{v} \bar{l}, \quad (1)$$

где C_V – теплоемкость единицы объема вещества, \bar{v} – средняя скорость распространения звуковых волн, \bar{l} – средняя длина их свободного пробега.

В дебаевском приближении кристаллическая решетка рассматривается, как непрерывная упругая среда (так называемый упругий континуум), в которой могут распространяться продольные и поперечные акустические колебания с различными частотами ω , зависящими линейно от волнового вектора $\vec{q} = \frac{2\pi}{\lambda} \vec{n}_0$ (λ – длина волны). Это означает, что дисперсия колебаний $\omega(\vec{q})$ не учитывается, вследствие чего групповая и фазовая скорости упругих волн совпадают.

Тем не менее, атомная структура по П. Дебаю учитывается, вводя ограничивающую (максимальную) частоту $\omega_{\max} = \omega_D$ (т. наз. дебаевская частота). Последняя определяется из условия сохранения числа степеней свободы $3N$ (N – число Авогадро) – условия нормировки:

$$3N = A \int_0^{\omega_D} f_D(\omega) d\omega, \quad (2)$$

где A – постоянная, фигурирующая в выражении дебаевской функции спектрального распределения частот $f_D = A \cdot \omega^2$, т.е. числа колебаний, попадающих в интервал частот

$[\omega, \omega + d\omega]$ ($0 \leq \omega \leq \omega_{\max} \equiv \omega_D$). Таким образом, A определяется однозначно:

$$3N = A \int_0^{\omega_D} \omega^2 d\omega = A\omega_D^3/3,$$

откуда

$$A = 9N/\omega_D^3 \equiv 9N/\omega_{\max}^3. \quad (3)$$

Обычно максимальная частота $\omega_{\max} \equiv \omega_D$ представляется путем введения дебаевской характеристической температуры θ_D , определяемой как

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k} \omega_{\max} \equiv \frac{\hbar}{k} \omega_D, \quad (4)$$

где \hbar и k – постоянные Планка и Больцмана.

Из (4) следует, что θ_D обладает размерностью температуры (К), вследствие чего её физический смысл становится достаточно прозрачным: θ_D представляет собой границу раздела между классической областью температур $T > \theta_D$, в которой квантование колебаний решетки несущественно и квантовой областью температур $T < \theta_D$, где квантование колебаний решетки является принципиальным и существенным в расчетах тепловых равновесных и неравновесных свойств твердых тел – диэлектриков, полупроводников, полуметаллов и металлов ^{*)}.

Возвращаясь к ур. (1), можно усмотреть корреляцию между χ_P и упругими свойствами вещества. Действительно, согласно классической теории упругости величины упругих модулей Юнга E , сдвига G , всестороннего сжатия B твердого тела пропорциональны квадрату скорости распространения звуковых волн различной поляризации (продольной, поперечной, смешанной): $E \sim \rho v_{\text{прод}}^2$, $G \sim \rho v_{\text{попр}}^2$ и т.д. Следовательно, чем выше абсолютные значения E , G , B среды, тем больше величины χ_P . Кроме того, на основании соотношения (1) можно объяснить даже температурную зависимость $\chi(T) \sim 1/T$ в классической области $T > \theta_D$.

Дальнейшее развитие теории теплопроводности П. Дебая связано с именами известных физиков – Р. Пайерлсом, Г. Лейбфридом, Дж. Займаном и др. [4].

Используя атомистические модели кристаллических решеток, учитывая различные типы взаимодействий между атомами (молекулами), получены зависимости $\chi_P(T)$, в широких интервалах температур $T \gtrsim \theta_D$. Упомянутые зависимости приведены в известных монографиях [4, 6]. Наиболее приемлемым для прикладных расчетов в кристаллах кубической сингонии по мнению [7], является соотношение Лейбфрида-Шлёмана в области $T > \theta_D$:

$$\chi_P(T) = \frac{12}{5} \sqrt[3]{4} \left(\frac{k}{\hbar} \right)^3 M \delta \theta_D^3 / \gamma_T^2 T, \quad (5)$$

где M – масса атома; δ^3 – объем, приходящийся на один атом; γ_T – параметр Грюнайзена, учитывающий изменения частот колебаний решетки вследствие объемного термического расширения ^{**)}

^{*)} О гносеологической значимости θ_D (определяемой разнообразными физическими методами), как атрибута современной физики твердого тела, см., напр., недавнюю работу [5].

^{**)} В общем случае для кристаллов любой симметрии величины θ_D и γ_T образуют симметричный тензор второго ранга, а именно: тензор дебаевских частот [8] и тензор Грюнайзена [9].

$$\gamma_T = -d \ln \theta_D / d \ln V > 0. \quad (6)$$

Существенно подчеркнуть, что термодинамический параметр γ_T может быть рассчитан, используя данные, измеряемые экспериментально:

$$\gamma_T = \frac{\beta V}{\kappa C_V}, \quad (7)$$

где β – коэффициент объемного расширения, κ – объемная сжимаемость, C_V – решеточная теплоемкость грамм-атома вещества^{*)}. Для оценок многих решеточных свойств кристаллов принимают среднее значение $\langle \gamma_T \rangle \approx 2$ (хотя для ковалентных кристаллов $\gamma_T = (0.50 \div 0.75)$), а для квантовых и криокристаллов $\gamma_T = 3$ [11]). В соответствии с выражением (5) связь между $\chi_P(T)$ и упругими свойствами кристаллов проявляется в том, что θ_D можно рассчитать из экспериментальных данных компонент тензора упругих постоянных C_{ijkl} (четвертого ранга), фигурирующего в обобщенном законе Гука, устанавливающего линейную зависимость между тензором напряжений σ_{ij} и тензором деформаций ε_{kl} . Рассчитанная таким путем $\theta_D^{(ypr)}$ совпадает с величиной $\theta_D^{(c)}$, определенной из данных температурной зависимости решеточной теплоемкости $C_V(T)$ в криогенной области температур порядка $\theta_D/100$, в которой выполняется истинный закон $C_V \sim T^3$ П. Дебая.

Таким образом, из рассматриваемой выше физической аргументации связи между механическими и тепловыми свойствами неметаллических кристаллов можно прийти к однозначному заключению, а именно: чем выше абсолютное значение компонент тензора упругих постоянных, тензора дебаевских частот и чем меньше абсолютные значения компонент тензора Грюнайзена^{**)}, тем выше теплопроводность данного кристалла, независимо от кристаллической сингонии.

Например, алмаз, обладающий “рекордным” значением $\theta_D \approx 2000$ К среди непроводящих кристаллов, характеризуется наивысшей величиной χ_P , которая в $2 \div 5$ раз превышает теплопроводность *Si* и *Ag* – лучших проводников тепла.

Подчеркнем, что при физическом обосновании корреляции между механическими свойствами и χ_P полупроводниковых сплавов типа *Ge-Si*, алмазоподобных соединений типа $A^n B^{8-n}$ ($n = 1, 2, 3$), интерметаллических соединений (легированных и нелегированных), а также других термоэлектрических материалов, сведения о характере химической связи, т.е. распределения электронной плотности $\rho(x)$ в этих элементарных ячейках, являются необходимыми и существенными.

Теоретические расчеты $\rho(x)$ (зонной структуры) достаточно подробно изложены в литературе (см. напр., [12]). Экспериментальное определение $\rho(x)$ обычно осуществляется из данных анализа интенсивностей рентгеновских дифракций и определения Фурье-компонент структурного фактора (т. наз. F^2 тела [13]).

^{*)} Величины γ_T могут быть определены также из данных температурного ослабления интенсивностей рентгеновских дифракций, из данных зависимостей сжимаемости от давления, ударных адиабат Гюгонио, из данных поглощенной кристаллом энергии мощного лазерного излучения в импульсном режиме при постоянном объеме [10].

^{**)} В некоторых кристаллах с различным характером химической связи, т. наз. модальные компоненты тензора Грюнайзена γ_i могут быть отрицательными. Последнее обстоятельство, однако, не влияет на знак χ_P , как это видно из уравнения (5).

Тем не менее, степень ионности смешанной ионно-ковалентной связи алмазоподобных полупроводниковых соединений $A^n B^{\delta-n}$ ($n = 1, 2, 3$) с достаточной степенью точности может быть определена по отклонению от соотношения М. Борна для упругих постоянных C_{ij} этих соединений, как показано в [14, 15]:

$$f_m = 1 - \Lambda, \quad (8)$$

где

$$\Lambda = \frac{4C_{11}(C_{11} - C_{12})}{(C_{11} + C_{12})^2} \quad (9)$$

(C_{ij} – в обозначениях В. Фойгта).

Отметим, что из C_{ij} могут быть рассчитаны весьма важные в прикладном смысле упругие характеристики, такие как модуль Юнга E , модуль кручения G (зависящие от направления в кристалле). Кроме того, не менее важны в физическом смысле упругие параметры (не зависящие от направления в кристалле), определяемые из данных C_{ij} , а именно: модуль всестороннего сжатия

$$B = \frac{(C_{11} + 2C_{12})}{3} \quad (10)$$

и фактор упругой анизотропии

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (11)$$

(так называемый A -фактор), физический смысл которых достаточно прозрачен. Величина B в известной мере отражает энергию межатомного (межмолекулярного, межионного) отталкивания и A -фактор является мерой относительного сопротивления кристаллической решетки двум типам деформации сдвига: C_{44} – характеризует сопротивление сдвигу по плоскости (010) в направлении [001], а $(C_{11} - C_{12})/2$ – сопротивление сдвигу по плоскости (110) в направлении $[\bar{1}10]$. Именно по этой же причине для интерпретации жесткости химических связей и межатомных взаимодействий используется A -фактор. В частности, для бинарных алмазоподобных соединений типа $A^n B^{\delta-n}$ ($n = 1, 2, 3$) была установлена четкая количественная корреляция между A -фактором и степенью ионности связи f_m в недавней работе [3], а именно: A -фактор является монотонно-возрастающей функцией f_m , а в предельном случае чисто ковалентной связи (алмаз, $f_m = 0$) показана принципиальная невозможность реализации соединений $A^n B^{\delta-n}$ ($n = 1, 2, 3$), обладающих $A \leq 0.12$.

Влияние степени ионности химической связи f_m и A -фактора на решеточную теплопроводность χ_P

С точки зрения современной физики твердого тела, теплопроводность χ_P обусловлена ангармоничностью тепловых колебаний решетки. Наиболее общее проявление ангармоничности заключается в нарушении динамической зависимости колебательных мод, т.е. (на языке квантовой механики) фонон-фононным взаимодействием (так называемые N - и U -процессы [4]). Именно благодаря U -процессам (процессам переброса от немецкого “Umklapp”), решеточная теплопроводность является конечной, (а не бесконечной, как в “гармоническом” кристалле) величиной. Отметим попутно, что “гармонический” кристалл принципиально не

может быть термоэлектриком ($Z = 0!$). Поскольку теплопроводность любого кристаллического твердого тела зависит как от типа (характера) химической связи (зонной структуры), так и от температуры, то для анализа зависимостей $\chi_P(T)$ рассматриваются три характерные области температур:

а) область высоких температур $T > \theta_D$, в которой $\chi_P(T) \sim 1/T_0$;

б) область низких температур $T < \theta_D$, в которой $\chi_P(T) \sim \exp(\theta_D/\xi T)$, где $1.5 \leq \xi \leq 2$ в зависимости от типа химической связи;

в) область криогенных температур $T \ll \theta_D$, $\chi_P(T) \sim C_T(T)$, а длина свободного пробега фононов $l_\phi \approx L$, где L – макроскопический размер образца (т. наз. эффект Казимира [4]).

В области температур (б) и (в) существенное влияние на χ_P помимо степени ионности и ангармоничности оказывают дефекты реального кристаллического строения твердого тела – точечные, линейные и плоскостные [16].

В настоящей работе мы ограничимся анализом χ_P в зависимости от f_m и A -фактора области (а), в которой влияние дефектов на χ_P не является доминирующим. Кроме того, область (а) $T > \theta_D$, как правило, соответствует температурам, которые являются рабочими для большинства термоэлектрических изделий и устройств [1]. Для обнаружения ожидаемой корреляции между f_m , A -фактором и решеточной теплопроводностью χ_P , использованы экспериментальные данные C_{ij} и A -факторы, приведенные в табл. 1 недавней работы автора [3], а значения χ_P при $T \geq \theta_D$ заимствованы из справочников [17, 18].

Соединения $A^n B^{8-n}$ выбирались попарно с минимальной разницей по степени ионности f_m , для того, чтобы усмотреть “разрешающую способность” в оценках χ_P .

В таблице 1, помимо упомянутых, показаны и приведены также средние значения массы $\langle m \rangle = (m_1 + m_2)/2$, удельные объемы V и плотности ρ , которые потребуются для дальнейшего обсуждения результатов.

Таблица 1

Тип соединения	$\langle m \rangle$, г	ρ , г/см ³	V , см ³ /г·ат	f_m	A	χ_P , Вт/см·К	Примечания
$A^3 B^5$ AlP	46.4	2.85	10.2	0.033	1.78	0.900	} $T = 300$ К
GaP	80.8	4.40	11.5	0.046	1.81	0.770	
$A^2 B^6$ ZnS	77.9	4.10	12.0	0.171	2.34	0.026	
CdS	115.2	4.82	14.0	0.181	2.70	0.020	
$A^1 B^7$ CuI	152.0	5.63	16.9	0.207	3.16	0.0161*	Интерполяции
CuBr	115.6	4.72	15.2	0.440	6.00	0.013	$T = 300$ К

Анализируя данные таблицы 1 по возрастающей степени ионности f_m (сверху вниз), можно убедиться в том, что имеет место четкая корреляция не только между f_m и A -фактором, но и между f_m и χ_P : по мере убывания жесткости связи (т.е., увеличения степени ионности f_m и A -фактора), наблюдается систематическое уменьшение решеточной теплопроводности χ_P от фосфидов (минимальные значения χ_P и A), сульфидов (промежуточные значения χ_P и A) и до галогенидов, обладающих наибольшей степенью ионности f_m и A -фактором. Однако для CuI экспериментальная величина χ_P нам неизвестна и по этой причине её оценка проведена путем интерполяции на шкале χ_P (обозначена звездочкой). Можно полагать, что при такой

интерполяции мы не слишком ошибаемся, поскольку установленная закономерность $f_m(\chi_p)$ вполне достоверна, что независимо подтверждается уменьшением χ_p с ростом удельного объема V (т.е., уменьшения жесткости связи).

Отметим, что для большинства полупроводниковых кристаллов вклад в общую теплопроводность носителей (электронов или дырок), как правило, незначителен [4], хотя для некоторых соединений с высокой термоэлектрической добротностью (напр., Bi_2Te_3) такой вклад является существенным.

С общефизической точки зрения установленная закономерность $f_m(\chi_p)$ вполне естественна: из соотношения (1) следует, что чем выше обусловленная жесткостью связи скорость распространения звуковых волн в данном кристалле, тем выше его решеточная теплопроводность (что было хорошо известно и ранее). Новизной настоящей работы является заключение: решеточная теплопроводность полупроводниковых соединений типа A^nB^{8-n} ($n=1, 2, 3$) является монотонно-убывающей функцией фактора упругой анизотропии (A -фактора) кристаллических твердых тел.

О влиянии температуры Дебая на решеточную теплопроводность в области высоких температур

Физическая интерпретация зависимостей типа $\theta_D(\chi_p)$ должна исходить из того, что температура Дебая θ_D , помимо её общефизической значимости, может рассматриваться как мера жесткости связи в колеблющейся кристаллической решетке. Этот вопрос широко дискутировался в свое время на Всесоюзных совещаниях по применению дифракции рентгеновских лучей и в периодических физических изданиях (см., напр., библиографию в [19]). Автором настоящей работы в свое время было показано, что θ_D , определяемая из рентгенографических данных, может рассматриваться как мера жесткости связи $f \sim m \cdot \theta_D^2$ колеблющейся решетки при центральных и нецентральных взаимодействиях ближайших и вторых по близости соседей [20].

Таким образом, концепция “жесткость связи – решеточная теплопроводность” может быть проанализирована для соединений A^nB^{8-n} ($n = 1, 2, 3$), величины θ_D которых известны, либо могут быть вычислены по экспериментальным данным компонент тензора упругих постоянных C_{ijkl} .

Исходя из соображений, изложенных в предыдущих параграфах настоящей работы, можно ожидать, что закономерности, установленные для соединений A^nB^{8-n} , а именно $f_m(\chi_p)$ и $A(\chi_p)$, будут адекватно отражены и в зависимостях $\theta_D(\chi_p)$ упомянутых соединений. Вместе с тем следует отметить, что ранее было хорошо известно, что в области высоких температур $\chi_p \sim \theta_D^3/T$ (см. ф-лу 5). Однако ни в одной из публикаций, относящихся к оценкам χ_p , величина θ_D не интерпретировалась как мера жесткости химической связи. Поэтому установление закономерностей $\theta_D(\chi_p)$ на основе экспериментальных данных может служить в качестве независимой дополнительной аргументации того, что характеристическая температура Дебая θ_D действительно является мерой жесткости химической связи в твердых телах.

Напомним, что при расчетах θ_D по упругим постоянным C_{ij} , необходимо вычислить среднюю скорость звука, которая зависит как от типа кристаллографической сингонии, так и от степени упругой анизотропии. Как показано автором в [5] для кристаллов кубической симметрии при $A \leq 2.36$, величины θ_D рассчитываются по сравнительно простой формуле:

$$\theta_D^{-3} = \frac{k_B m}{18\pi^2 h^3} \rho^{3/2} \left[\left(\frac{1}{C_{11}} \right)^{3/2} + \left(\frac{2}{C_{11} - C_{12}} \right)^{3/2} + \left(\frac{1}{C_{44}} \right)^{3/2} \right], \quad (12)$$

где C_{ij} – в обозначениях В. Фойгта, остальные обозначения общеприняты. Тем не менее, для кристаллов, обладающих $A \geq 2.36$, более точными являются формулы Беттса и др. [21], где учитываются шесть направлений усреднения скоростей звука:

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left(\frac{9N}{4\pi V} \right)^{1/3} \rho^{-1/2} J_i^{-1/3}, \quad (13)$$

где N – число Авогадро, а величины J_i представляют собой комбинации C_{ij} , которые не приводятся здесь вследствие их громоздкости^{*)}.

В таблице 2 приведены значения θ_D , рассчитанные при $T = 300$ К по (12) из данных C_{ij} , табл. 1 работы [3], и соответствующих χ_P , жесткости связи $\langle m \rangle \theta_D^2$ и среднего значения массы $\langle m \rangle$. Величины θ_D оказались практически совпадающими с таковыми, определенными из данных теплоемкости, согласно справочнику [18].

Таблица 2

Соединение, тип	$\langle m \rangle$, г	θ_D (К)	$\langle m \rangle \theta_D^2 \times 10$ дин/см	χ_P , Вт/см·К	Примечания	
A^3B^5	<i>AlP</i>	46.4	588	2.71	0.90	Для всех соединений принято $\langle \gamma_T \rangle = 1$ при $T = 300$ К
	<i>GaP</i>	80.8	446	1.62	0.77	
A^2B^6	<i>ZnS</i>	77.9	310	0.76	0.026	
	<i>CdS</i>	115.2	260	0.73	0.020	
A^1B^7	<i>CuI</i>	152.0	178	0.49	0.016	
	<i>CuBr</i>	115.6	154	0.28	0.013	

Из таблицы следует, что для всех типов соединений A^nB^{8-n} ($n = 1, 2, 3$) с уменьшением жесткости связи $f \sim m \cdot \theta_D^2$ закономерно убывает решеточная теплопроводность, и в соответствии с формулой (5) сохраняется закономерность увеличения χ_P с ростом θ_D . Некоторое влияние на зависимость $\chi_P(\theta_D)$ может оказать небольшое различие в параметрах Грюнаизена γ_T , которые для чисто-ковалентных кристаллов составляют величину $\gamma_T = 0.75$ [11].

Таким образом, из данных таблиц 1 и 2 можно прийти к однозначному утверждению, что характеристическая температура Дебая θ_D действительно является мерой жесткости химической связи независимо от кристаллографической сингонии и типа решеток Браве.

Некоторые практические рекомендации

Анализ упругих свойств соединений A^nB^{8-n} ($n = 1, 2, 3$) и их корреляции с теплопроводностью позволяет рекомендовать и некоторые технологические параметры этих материалов, такие, как твердость, хрупкость, пластичность. Действительно, выбирая материал с минимальными значениями χ_P для обеспечения высоких значений термоэлектрической добротности $Z \sim 1 / \chi_P$, при конструировании и изготовлении приборов или устройств требуется также минимальная твердость, минимальная хрупкость и максимальная пластичность выбранных материалов. Из данных таблиц 1 и 2 следует, что минимальные значения χ_P относятся к соединениям A^1B^7 . Что касается их прочностных свойств, то необходимо принять во внимание соотношение недавней работы [3], связывающей упругие и пластические свойства:

- 1) сопротивление пластической деформации τ_{II} пропорционально модулю сдвига G и

^{*)} Различие в величинах θ_D , рассчитанных по (12) и (13), составляет $\sim 10\%$ при $A \geq 2.36$ [5].

вектору Бюргера \vec{b} , $\tau_{II} = G \cdot \vec{b}$;

2) прочность на разрыв τ_P пропорциональна модулю сжатия B и периоду решетки (удельному объему V): $\tau_D = B \cdot V$;

3) отношение B/G – как индикатор пластичности и хрупкости: высокие значения B/G характеризуют пластичность материала, а низкие – его хрупкость, а именно: если $B/G < 1.75$, то материал заведомо хрупкий.

Из данных таблиц 1 и 2 следует, что максимальные значения $\tau_{II} \sim G \cdot \vec{b}$ соответствует соединению AlP и минимальное τ_{II} – соответствует $CuBr$. Для этих же соединений наблюдаются и экстремальные значения прочности на разрыв τ_P – $\max(B \cdot V)$ для InP и $\min(B \cdot V)$ для $CuBr$. Что касается отношения B/G , то согласно табл. 1 и 2, $\max(B/G) = 5.32$ для $CuBr$ и $\min(B/G) = 1.57$ для AlP , т.е., наиболее хрупкие соединения с малой степенью ионности связи f_m и наиболее пластичные – с высоким значением f_m , что вполне естественно.

Процедура точной оценки твердости H соединений $A^n B^{8-n}$ обсуждена в недавней работе [3]. В нулевом приближении допускается оценка H относительно (алмаза $f_m = 0$) по отношению модулей всестороннего сжатия $B_{алм}/B_{соед}$. Используя экспериментальные данные $B_{алм} = 630$ ГПа [22] и соответствующих соединений табл. 1 и 2, получено $H_{GaP} = 19.6$ ГПа и $H_{CuI} = 7.4$ ГПа, т.е., закономерность $H(f_m)$ вполне естественна: величина твердости всегда выше в кристаллах с жесткими связями (см. также $f = \langle m \rangle \cdot \theta_D^2$ для GaP и CuI). Применительно к технологическим процессам горячего прессования и экструзии наряду с малыми значениями χ_P требуются также высокая пластичность и низкие значения хрупкости и твердости.

Выводы

1. При анализе связи механических свойств полупроводниковых соединений типа $A^n B^{8-n}$ ($n = 1, 2, 3$) с их теплопроводностью χ_P , показано впервые, что величина χ_P зависит однозначно от степени упругой анизотропии (A -фактора).
2. Установлено, что с ростом A -фактора зависимость $\chi_P(A)$ является монотонно убывающей функцией при $T = 300$ К.
3. Показано, что с ростом θ_D зависимость $\chi_P(\theta_D)$ является монотонно-возрастающей функцией θ_D , тем самым подтверждая, что $f = \langle m \rangle \cdot \theta_D^2$ является мерой жесткости химической связи в колеблющейся решетке кристаллических твердых тел, независимо от типа кристаллографической сингонии.

Автор признателен акад. НАН Украины Л.И. Анатичуку за предложенную тему и полезные обсуждения.

Литература

1. Анатичук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства / Л.И. Анатичук. – К.: Наук. думка, 1976. – 765 с.
2. Материалы, используемые в полупроводниковых приборах / [ред. К. Хогарт]. – М.: Мир., 1968. – 407 с.
3. Михальченко В.П. Механические свойства термоэлектрических материалов на основе бинарных полупроводниковых соединений / В.П. Михальченко, М.В. Рынжук // Термоэлектричество. – 2011. – №2. – С. 17 – 26.
4. Могилевский Б.М. Теплопроводность полупроводников / Б.М. Могилевский, А.Ф. Чудновский. – М.: Наука, 1972. – 516 с.

5. Михальченко В.П. Об эффективных температурах Дебая фуллерита C_{60} / В.П. Михальченко // Физика твердого тела. – 2010. – Т. 52, Вып. 7. С. 1444 – 1452.
6. P.G. Klemens, Solid State Phys. (F. Seitz, D. Turnbull ed.) V.7, p. 1-98, Acad. Press. Publ. N.-Y. (1958).
7. Миснар А. Теплопроводность твердых тел, жидкостей, газов и их композиций / А. Миснар. – М.: Мир, 1968.
8. Ya.A. Josilevski, On Debye frequency tensors. Phys. stat. sol. (b), v. 53, p. 405, (1972),
9. Михальченко В.П. Энциклопедический словарь “Физика твердого тела” / В.П. Михальченко. – К.: Наук. думка – 1996. – 204 с.
10. Михальченко В.П. О величинах параметра Грюнайзена фуллерита C_{60} в широких интервалах температур и давлений / В.П. Михальченко, В.В. Моцкин // Актуальные проблемы ФТТ, Минск: изд. центр БГУ. – 2005. – Т. 2. – С. 281 – 283.
11. M. Sangaja, On Grüneisen gamma of solids. Ind. J. Pure and Appl. Phys., v.8, p. 232 (1970),
12. Цидильковский И.М. Зонная структура полупроводников / И.М. Цидильковский. – М. Наука, 1978. – 377 с.
13. Жданов Г.С. Физика твердого тела / Г.С. Жданов. – М.: изд. МГУ, 1961. – 478 с.
14. Михальченко В.П. Об отклонение для соотношения Борна для кристаллов со структурой алмаза и сфалерита / В.П. Михальченко // Физика твердого тела – 2003. – Т. 45, Вып. 3. – С. 429 – 433.
15. Михальченко В.П. Новая шкала ионности для полупроводниковых соединений $A^{III}B^V$, $A^{II}B^{VI}$, $A^I B^{VII}$ / В.П. Михальченко // Термоэлектричество. – 2004. – №2. – С. 51 – 59.
16. Оскотский В.С. Дефекты в кристаллах и теплопроводность / В.С. Оскотский, И.А. Смирнов. – Л.: изд. Наука, 1972. – 160 с.
17. Баранский П.И. Полупроводниковая электроника [Справочник]/ П.И. Баранский, В.П. Клочков, И.В. Потыкевич. – К.: Наук. думка, 1975. – 703 с.
18. Таблицы физических величин. Справочник [под ред. К.К. Кикоина]. – М.: Атомиздат, 1976. – 1006 с.
19. F.R. Herbstein, Methods of measuring Debye temperatures and comparison of results for some cubic crystals. Advances in Physics, v. 10, p. 313-355 (1961)
20. Михальченко В.Б. О рентгеновской характеристики температуре ванадия / В.Б. Михальченко, В.Б. Лотоцкий // Физика металлов и металловедение. – 1971. Том. 32, С. 1300 – 1304.
21. Дж. Алерс, в кн. Динамика решетки (физическая акустика) под. ред. У. Мезона, М.: Мир, 1968, С. 13 – 14.
22. Физические свойства алмаза, под. ред. Н.В. Новикова. – К.:Наук. Думка 1987. – 275 с.

Поступила в редакцию 11.10.2012.