

УДК 536.7.63

## ТЕПЛОЕМКОСТЬ ТелЛУРИДА КАДМИЯ ПРИ СРЕДНИХ И ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

© 2006 г. Л. М. Павлова\*, А. С. Пашинкин\*, Д. С. Гаев\*\*, А. С. Пак\*

\*Московский институт электронной техники (технический университет), Москва

\*\*Кабардино-Балкарский государственный университет, г. Нальчик

Поступила в редакцию 02.08.2005 г.

Предлагается модифицированный метод Шомейта для обработки энтальпий ( $H_T^0 - H_{298.15}^0$ ), который обеспечивает согласование высокотемпературных данных по  $C_p$  как с надежно измеренной ве-

личной  $C_{p, 298.15}^0$ , так и с производной  $\left(\frac{\partial C_p^0}{\partial T}\right)_{298.15}$ . Последнее дает более “плавную” стыковку данных по точности экспериментальных зависимостей  $C_p(T)$ .

Предложенная методика применена к анализу экспериментально полученных распределений теплоемкости теллурида кадмия в зависимости от температуры и получено новое аппроксимирующее уравнение для наиболее достоверных данных в интервале от 298 К до точки плавления CdTe. Данная методика сравнивается с другими известными способами совместной обработки данных  $C_p(T)$ . Показано, что рекомендуемые в нашей работе значения теплоемкости CdTe согласуются с надежно определенными коэффициентами термического расширения (КТР) этого соединения. Выполнена оценка характеристической температуры Дебая теллурида кадмия в широком диапазоне температур и проанализирован характер ее изменения с температурой.

PACS: 65.20. + w, 65.40. Va

### ВВЕДЕНИЕ

Теллурид кадмия представляет собой полупроводниковый материал с редким сочетанием физико-химических свойств [1], что определяет его широкое использование в полупроводниковой электронике и оптоэлектронике [2]. Одной из важных термодинамических характеристик вещества является теплоемкость. Поэтому надежные данные о теплоемкости CdTe представляют большой интерес. Теплоемкость CdTe измерялась различными методами в большом числе работ, однако полученные результаты, как и рекомендуемые уравнения, обнаруживают разную температурную зависимость  $C_p(T) = f(T)$ , особенно в области высоких температур. Традиционная стыковка низкотемпературных и высокотемпературных значений теплоемкости по методу Шомейта не дает желаемого результата.

Теплоемкость теллурида кадмия изучалась различными методами в широком интервале температур, однако полученные результаты включали в себя заметные систематические и случайные ошибки.

В области низких температур теплоемкость теллурида кадмия определялась методом адиабатической калориметрии [3–8], который является наиболее надежным при измерениях теплоемкости. В данной работе низкотемпературные значе-

ния  $C_p$  использовались для расчета  $C_{p, 298.15}^0$  и производной  $C_{p, 298.15}^0$ . При статистической оценке указанных величин, опираясь на справочные издания [9, 10], мы исключили из дальнейшего рассмотрения данные [3, 5] как мало достоверные и добавили результаты более поздних работ [7, 8]. Обработка взвешенным методом наименьших квадратов (МНК) с учетом ошибок измерений, приведенных авторами [4, 7, 8], позволила получить  $C_{p, 298.15}^0 = 50.05 \pm 0.3$  Дж/(моль К) и производную  $\left(\frac{\partial C_p^0}{\partial T}\right)_{298.15} = 0.020 \pm 0.003$  Дж/(моль К<sup>2</sup>).

Измерения теплоемкости CdTe при средних температурах проводились тремя методами: дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), плоских температурных волн и импульсного нагрева (см. табл. 1). Учитывая качество синтезированных образцов CdTe, методику и погрешности измерений теплоемкости, можно считать надежными для этого температурного интервала результаты работ [11–14]. Работы [15] и [16], не отвечающие перечисленным выше требованиям, были исключены из дальнейшего рассмотрения. Отметим, что метод ДСК для средних температур при измерении теплоемкости полупроводников является наиболее изученным по сравнению с ме-

**Таблица 1.** Результаты обработки экспериментальных зависимостей  $C_p = f(T)$  теллурида кадмия при средних температурах, полученные методами ДСК, плоских температурных волн и импульсного нагрева

Метод измерения	$\Delta T$ , К	Характеристика материала	Погрешность измерения, %	$C_{p, 298.15}^0$ Дж/(моль К)	$\left(\frac{\partial C_p^0}{\partial T}\right)_{298.15}$ Дж/(моль К <sup>2</sup> )	Коэффициенты уравнения $C_p^0 = a + bT - cT^{-2}$			Источник
						$a$	$b \times 10^3$	$c \times 10^{-5}$	
ДСК	360–760	монокристалл, содержание основной примеси (Zn) < 10 <sup>-3</sup> мас. %	3–5	50.54 <sup>(1)</sup>	0.012	45.959	14.34	-0.27267	[11]
	303–523	поликристаллический, синтезирован путем прямого сплавления чистых Cd и Te с содержанием примесей не более 10 <sup>-3</sup> мас. % при 723 К	2	51.2	0.011	47.804	11.52	0	[12]
	500–760	монокристалл, содержание основной примеси (Zn) < 10 <sup>-3</sup> мас. %	3–5	–	–	–	–	–	[14]
Метод плоских температурных волн	308–700	поликристаллический, синтезирован путем прямого сплавления чистых Cd и Te с содержанием примесей не более 10 <sup>-3</sup> мас. % при 1173 К	3.5	52.9 <sup>(1)</sup>	0.056	36.26	55.88	0	[15] <sup>(2)</sup>
	364–963	оптическая поликристаллическая керамика (КО-61), полученная методом горячего прессования	4–10 <sup>(3)</sup>	49.99	0.018	46.688	13.38	0.6423	[13]
Метод импульсного нагрева	237–473	поликристаллический, легированный Ga до концентрации 10 <sup>-3</sup> ат. %, получен газофазным синтезом	3–8	54.6 <sup>(1)</sup>	0.088	28.47	87.61	0	[16] <sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup> Значения, полученные на основе уравнения  $C_p = f(T)$ .

<sup>(2)</sup> Уравнение, полученное в настоящей работе.

<sup>(3)</sup> Наша оценка ошибки измерения.

тодами плоских температурных волн и импульсного нагрева, применяемых в основном для металлов [17]. По нашим оценкам в работах [11, 12, 14] ошибка единичных измерений  $C_{p, 298.15}^0$  теллурида кадмия методом ДСК в интервале температур от 300 до 760 К находится в пределах от 3 до 5%, а погрешность измерения методом плоских температурных волн (4%), приведенная в работе [13], сильно занижена и при 1000 К в действительности составляет не менее 10%.

В области высоких температур теплоемкость чаще всего определяется непрямым методом сброса. Данная методика для теллурида кадмия была использована в интервале температур 406–1373 К (см. табл. 2). Анализ этой таблицы позволяет исключить из дальнейшего рассмотрения данные [18], поскольку они содержат систематическую ошибку, заметно превышающую случайный разброс величин теплоемкости.

Таким образом, с целью получения аппроксимирующего уравнения температурной зависимо-

сти теплоемкости для теллурида кадмия в широком интервале температур необходимо проанализировать и совместно обработать результаты, полученные прямыми и непрямыми методами, имеющими разную физико-химическую основу и разные погрешности.

## МЕТОДЫ “СТЫКОВКИ” ДАННЫХ ПО ТЕПЛОЕМКОСТИ

Вопросу “стыковки” низкотемпературных и высокотемпературных данных по теплоемкости посвящен ряд работ [22–26]. Способы совместной обработки можно разделить на две группы: более ранние, использующие метод Шомайта [22], и более современные подходы с применением МНК для поиска минимума целевой функции, составленной из разнородных уравнений для  $C_p$  и  $(H_T^0 - H_{298.15}^0)$  в зависимости от температуры с учетом их статистических весов [25, 26]. Основные проблемы методов заключаются в априорном выборе вида за-

**Таблица 2.** Результаты статистической обработки экспериментальных зависимостей  $H_T^0 - H_{298}^0 = f(T)$  твердого CdTe, полученных методом “сброса”

Метод статистической обработки	$\Delta T$ , К	Характеристика материала	Погрешность измерения $H_T^0 - H_{298}^0$ , %	$C_p$ , Дж/(моль К)		Коэффициенты уравнения $C_p = a + bT - cT^{-2}$			Источник
				298 К	$T_m$ , К	$a$	$b \times 10^3$	$c \times 10^{-5}$	
МНК <sup>(1)</sup>	473–965	содержит следы Sn	4.5	56.35	–	51.88	14.98	–	[18]
МНК <sup>(2)</sup>	406–826	отсутствует	5 <sup>(3)</sup>	49.88	–	39.64	21.72	–3.278	[19]
МНК <sup>(2)</sup>	800–1373	содержание примесей $10^{-3}$ мас. %	19–21	49.89	62.0	47.2	10.81	0.49	[20]
МНК <sup>(1)</sup>	506–900	содержание примесей менее $10^{-3}$ мас. %	4	51.18 <sup>(4)</sup>	–	51.18	–	–	[21]

(1) Обработка МНК без ограничений на параметры.

(2) Обработка МНК с ограничениями на параметры.

(3) Наша оценка погрешности измерений.

(4) Величина, найденная экстраполяцией уравнения  $C_p = f(T)$ .

висимости  $C_p(T)$  и получении правдоподобного характера кривизны и гладкости этой зависимости. Отчасти эта проблема может быть решена с помощью сплайнов [26], однако элемент эмпирического выбора параметра сглаживания в данной методике все же присутствует, что по сути дела не снимает отмеченные выше трудности при обработке.

Более простой с математической точки зрения является обработка результатов по методике Шомейта, в которой данные по энтальпии сброса “привязывают” к наиболее достоверному значению теплоемкости, обычно при 298.15 К. Использование функции Шомейта в виде целевой для поиска неизвестных коэффициентов аппроксимирующего уравнения  $C_p(T)$  позволяет в определенной степени выявить и устранить систематические погрешности, присущие в области средних температур методу сброса.

Согласно [22] функция Шомейта имеет вид

$$\Psi(T) = \frac{T[(H_T^0 - H_{298.15}^0) - C_{p,298.15}^0(T - 298.15)]}{(T - 298.15)^2}. \quad (1)$$

Физический смысл функции  $\Psi(T)$  более очевиден из другой формы записи уравнения (1)

$$\Psi(T) = \frac{T}{(T - 298.15)}[\bar{C}_p - C_{p,298.15}^0], \quad (2)$$

где  $\bar{C}_p$  – средняя теплоемкость.

Если температурная зависимость теплоемкости подчиняется уравнению Майера–Келли

$$C_p = a + bT - c/T^2, \quad (3)$$

то функция Шомейта в зависимости от температуры имеет линейный характер

$$\Psi(T) = A + BT. \quad (4)$$

Используя метод МНК, можно определить коэффициенты  $A$  и  $B$  уравнения (4), а затем по формулам

$$a = A - 2B \times 298.15 + C_{p,298.15}^0, \quad (5)$$

$$b = 2B, \quad (6)$$

$$c = a(298.15)^2 \quad (7)$$

рассчитать коэффициенты аппроксимирующего уравнения Майера–Келли (3).

Обобщение метода Шомейта на случай более сложной зависимости  $C_p(T)$  дано в [24].

Следует отметить, что метод Шомейта не обеспечивает достаточно точной “сшивки” низкотемпературной и высокотемпературной частей кривых  $C_p(T)$  по величине производной  $\partial C_p / \partial T$  в точке 298.15 К.

Из уравнения (2) следует, что при температуре 298.15 К функция Шомейта имеет неопределенность. В данной работе мы модифицировали метод Шомейта, раскрыв неопределенность  $\Psi(T)$  по правилу Лопиталю. В результате для стандартной температуры 298.15 К было получено дополнительное ограничение на значение  $\Psi(T)$  в виде равенства

$$\lim_{T \rightarrow 298.15} \Psi(T) = \frac{298.15}{2} \left( \frac{\partial C_p}{\partial T} \right)_{T=298.15}. \quad (8)$$

Модифицированная методика Шомейта с применением равенства (8) была апробирована в дан-

ной работе с целью получения уравнения для теплоемкости теллурида кадмия в широком интервале температур.

Следует отметить, что статистически согласованное уравнение  $C_p(T)$  для теллурида кадмия получено в работе [14] с помощью взвешенного МНК в температурном интервале 298–1300 К. Это уравнение признано достаточно надежным в области средних и высоких температур. Однако при выводе этого уравнения не были учтены калориметрические данные [19, 21], обработанные методом сброса. Авторы [14] при согласовании данных по  $C_p$  использовали значение теплоемкости при 298.15 К [10] и высокотемпературные данные [20].

Известен также более общий подход к анализу теплоемкости, основанный на статистическом согласовании взвешенным МНК данных по термодинамике, как фазовых равновесий, так и соответствующих компонентов и фаз. Такое согласование выполнено в ряде работ и лежит в основе рекомендаций базы данных SGTE (см. [27]).

Однако температурная зависимость  $C_p$  для CdTe, следующая из анализа уравнения  $G(T) - HSER(\text{CdTe})$ , рекомендуемого в [27], полностью не соответствует результатам [14], в которые заложена высокотемпературная информация прямых калориметрических измерений. Результаты работ [14, 27] приводятся в табл. 3, из которой видно, что при высоких температурах максимальные расхождения между рекомендуемыми значениями достигают 27%.

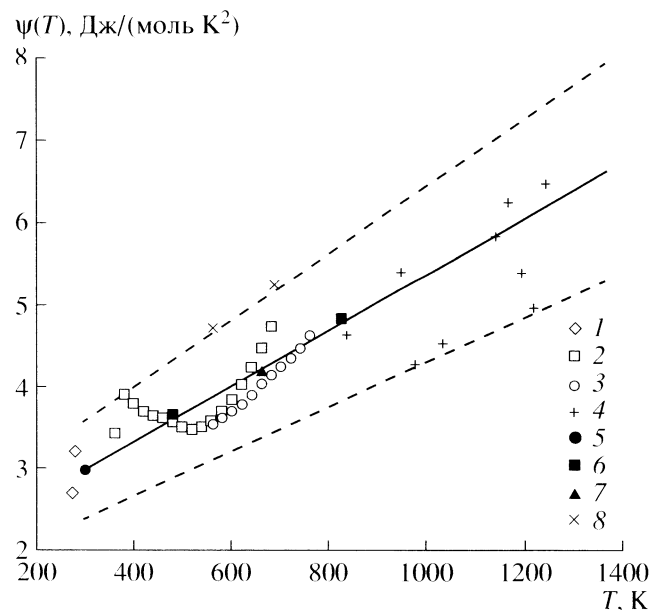
### МОДИФИЦИРОВАННЫЙ МЕТОД ШОМЕЙТА

Методика Шомейта, использованная в данной работе, состояла в следующем. Для расчета функции  $\Psi(T)$  по уравнению (1) предварительно единичные измерения  $C_p$  при средних температурах, полученные методами ДСК, плоских температурных волн или импульсного нагрева, были пересчитаны на значения  $H_T^0 - H_{298.15}^0$ . Интегрирование зависимостей  $C_p(T)$  проводилось по методу трапеций с шагом, соответствующим экспериментальным температурам. Затем было проведено сглаживание величин  $\Psi(T)$  с опорой на значение при 298.15 К и выявлены точки, отклоняющиеся более чем на 20% от линейной зависимости. Сказанное очевидно из рис. 1, где нижней точкой является опорная величина, рассчитанная по уравнению (8). В средней области располагаются все достоверные результаты работ [11, 14] и единичные точки [13, 19, 21]. Для данных [12] значения  $\Psi(T)$  лежат за пределами выбранного коридора ошибок и поэтому не представлены на графике. При высокой температуре наблюдается большой случайный разброс функции Шомейта [13, 20].

**Таблица 3.** Рекомендуемые значения теплоемкости теллурида кадмия в интервале от 298 К до точки плавления по данным разных работ

T, К	$C_p$ , Дж/(моль К)		
	[14]	[27]	Данная работа
298.15	50.21	49.89	50.05
300	50.24	50.02	50.09
400	51.70	55.50	51.61
500	52.88	59.06	52.65
600	53.96	61.86	53.50
700	54.99	64.30	54.26
800	55.99	66.55	54.97
900	56.97	68.69	55.65
1000	57.95	70.77	56.32
1100	58.91	72.79	56.97
1200	59.88	74.79	57.62
1300	60.84	76.77	58.26
1365	61.46	78.04	58.67

Это обстоятельство не позволяет считать уравнение  $C_p(T)$  для теллурида кадмия, найденное путем обработки высокотемпературных данных  $H_T^0 - H_{298.15}^0$  по методу Шомейта в работах [20, 28] (штрихпунктирная линия на рис. 1), достаточно



**Рис. 1.** Температурные зависимости функции Шомейта, рассчитанные с использованием различных методов обработки данных в сопоставлении с экспериментальными величинами: 1 – [4], 2 – [11], 3 – [14], 4 – [20], 5 – [10], 6 – [19], 7 – [21], 8 – [13], штриховые линии ограничивают коридор ошибок 2%.

**Таблица 4.** Рекомендуемые значения теплоемкости и КТР теллурида кадмия в температурном интервале от 298.15 до точки плавления

T, К	$\rho_T \times 10^3$ , кг/м <sup>3</sup>	$\alpha_V \times 10^5$ , К <sup>-1</sup>	$\frac{C_p}{H_T^0 - H_{298.15}^0}$ ,	$\frac{\alpha_V}{\ln(\rho_{298.15}/\rho_T)}$ ,	Отношение I/II
			I	II	
298.15	5.854	1.793	–	–	–
300	5.85	1.795	0.541	0.541	1.00
400	5.84	1.869	0.010	0.010	0.99
500	5.83	1.933	0.0051	0.0051	0.99
600	5.82	1.984	0.0034	0.0035	0.98
700	5.81	2.024	0.0026	0.0026	0.98
800	5.80	2.053	0.0021	0.0021	0.99
900	5.78	2.070	0.0017	0.0017	0.99
1000	5.77	2.075	0.0015	0.0015	1.00
1100	5.76	2.068	0.0013	0.0013	1.02
1200	5.75	2.049	0.0012	0.0011	1.03
1300	5.74	2.018	0.0011	0.0010	1.06
1365	5.73	1.991	0.0010	0.00093	1.07

надежным. Точки на рис. 1 были аппроксимированы прямой вида

$$\Psi(T) = (2.085 \pm 0.2) + (3.31 \pm 0.2) \times 10^{-3}T. \quad (9)$$

С использованием коэффициентов уравнения (9) и формул (5)–(7) в данной работе получена следующая зависимость теплоемкости CdTe от температуры в интервале 298.15–1365 К

$$C_p = 50.28 + 6.22 \times 10^{-3}T - 185342.8T^{-2}. \quad (10)$$

Расхождения между полученными результатами и рекомендуемыми значениями  $C_p(T)$  [14] на всем температурном интервале не превышают 5%. Результаты [27] плохо согласуются с данными [14] и нашей работы, причем отклонения растут с температурой (табл. 3).

#### СОГЛАСОВАНИЕ ДАННЫХ ПО КОЭФФИЦИЕНТУ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСШИРЕНИЯ (КТР) И ТЕПЛОЕМКОСТИ

При высоких температурах имеются лишь данные по  $H_T^0 - H_{298.15}^0$ , полученные методом “сброса” [20, 28]. Поэтому теплоемкость в этом интервале температур нуждается в дополнительной проверке. Ранее в [29] в квазигармоническом приближении анализировалась связь между  $C_p$  и КТР для фосфидов галлия и индия. Было найдено, что

$$\frac{C_p}{H_T^0 - H_{298.15}^0} = \frac{\alpha_V}{\ln\left(\frac{V_T}{V_{298.15}}\right)},$$

где  $\alpha_V$  – объемный КТР,  $V$  – мольный объем, или в другой форме записи

$$\frac{C_p}{H_T^0 - H_{298.15}^0} = \frac{\alpha_V}{\ln\left(\frac{\rho_{298.15}}{\rho_T}\right)}. \quad (11)$$

Подставляя в формулу (11) выражение

$$\rho_T = \rho_{298.15} \left(1 + \frac{\Delta l}{l}\right)^{-3},$$

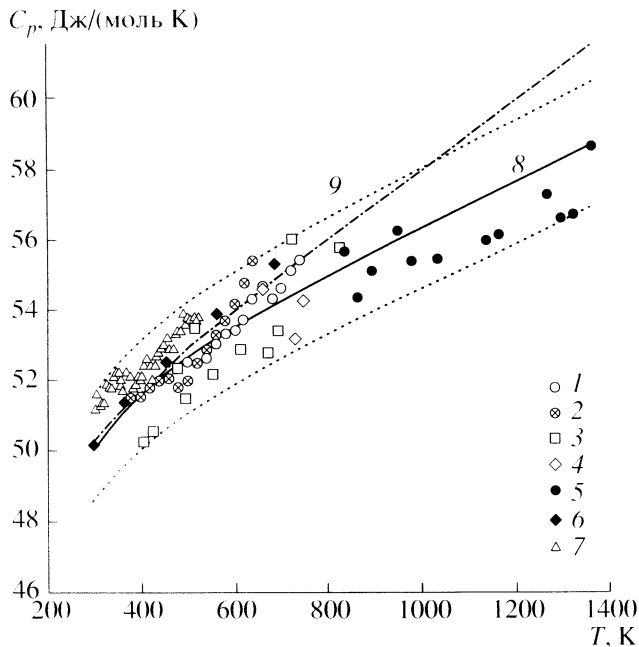
получим

$$\frac{C_p}{H_T^0 - H_{298.15}^0} = \frac{\alpha}{\ln\left(1 + \frac{\Delta l}{l}\right)}, \quad (12)$$

где  $\alpha$  – линейный коэффициент термического расширения,  $\frac{\Delta l}{l}$  – относительное линейное удлинение.

Соотношения (11) и (12) позволяют находить недостающие величины по известным характеристикам.

Правомерность применения уравнения (12) к анализу теплоемкости теллурида кадмия в интервале температур 298.15–1365 К проиллюстрирована в табл. 4.

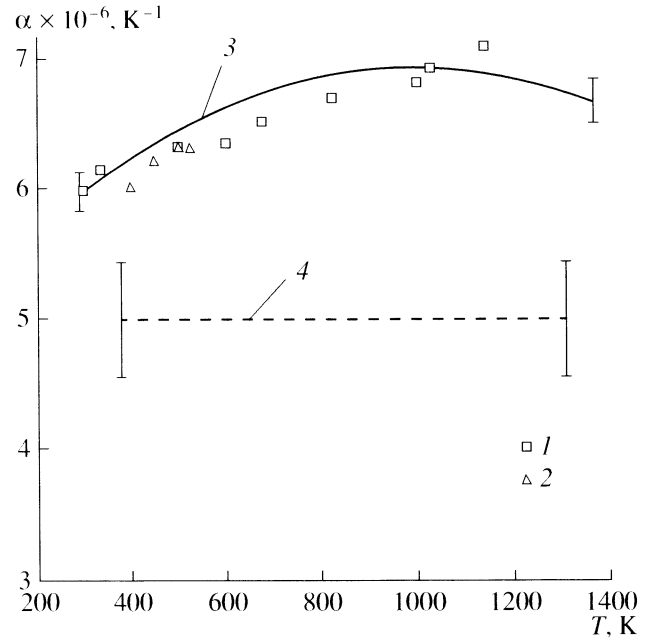


**Рис. 2.** Рекомендуемая температурная зависимость теплоемкости CdTe в интервале от 298 К до температуры плавления в сопоставлении с наиболее надежными единичными измерениями  $C_p$  по данным различных работ: 1 – [11], 2 – [14], 3 – [19], 4 – [21], 5 – [20], 6 – [13], 7 – [12], 8 – данная работа, 9 – [14], штриховые линии ограничивают коридор ошибок 3%.

Для выбора наиболее надежных данных по термическому расширению CdTe в области высоких температур были просистематизированы экспериментальные результаты по плотности и КТР [13, 30, 31], полученные методом линейного удлинения, и проникающего  $\gamma$ -излучения [32]. Измерения этими методами дают случайную ошибку в определении плотности порядка 0.5%, сопоставимую с точностью измерений теплоемкости с помощью адиабатической калориметрии. В результате проведенной совместной статистической обработки получены аппроксимирующие уравнения для относительного линейного удлинения и плотности CdTe в интервале температур 298–1365 К.

Дифференцирование этих уравнений по температуре дает температурную зависимость объемного КТР теллурида кадмия. Зависимости  $\rho(T)$  и  $\alpha_v(T)$  в дискретном виде приведены в табл. 4.

На рис. 2 представлена рекомендуемая нами зависимость КТР теллурида кадмия в интервале от 298.15 до точки плавления (1365 К) в сопоставлении с данными других работ [13, 30, 31, 33]. Из рис. 2 видно, что данные [13] и отдельные точки [33] согласуются с нашими рекомендациями в пределах ошибки эксперимента (2.5%). По нашему мнению, результаты работы [31], которые лежат заметно ниже других данных, по-видимому, недостаточно достоверны.



**Рис. 3.** Зависимость КТР теллурида кадмия в интервале от 298.15 К до точки плавления (1365 К) по данным разных работ: 1 – [13], 2 – [33], 3 – настоящая работа, 4 – [30, 31].

В последнем столбце табл. 4 представлены отношения величины  $\frac{C_p}{H_T^0 - H_{298.15}^0}$ , рассчитанной с использованием уравнения (10), к соотношению  $\frac{\alpha_v}{\ln\left(\frac{\rho_{298.15}}{\rho_T}\right)}$ . Эти отношения близки к единице, что

указывает на соблюдение равенства (11) с хорошим приближением во всем температурном диапазоне.

Согласно (11) нами был использован ряд экспериментальных величин  $H_T^0 - H_{298.15}^0$  [18–21], полученных исключительно методом сброса. В результате расчетов получена оценка значений  $C_p$  на основе данных по теплосодержанию, не связанных с априорным выбором конкретного вида уравнения  $H_T^0 - H_{298.15}^0 = f(T)$  и  $C_p(T)$ .

На рис. 3 представлены результаты отбора наиболее надежных единичных измерений  $C_p$ , полученных методами ДСК [11, 12, 14], плоских температурных волн [13] и “сброса” [19–21]. При таком подходе к оценке теплоемкости очевидно, что данные [20, 28] являются достаточно надежными, поскольку лежат в коридоре ошибок  $\pm 3\%$ .

На основании рекомендованных величин теплоемкости (табл. 3) были рассчитаны соответ-

**Таблица 5.** Рекомендуемые термодинамические функции теллурида кадмия для интервала 298.15–1365 К

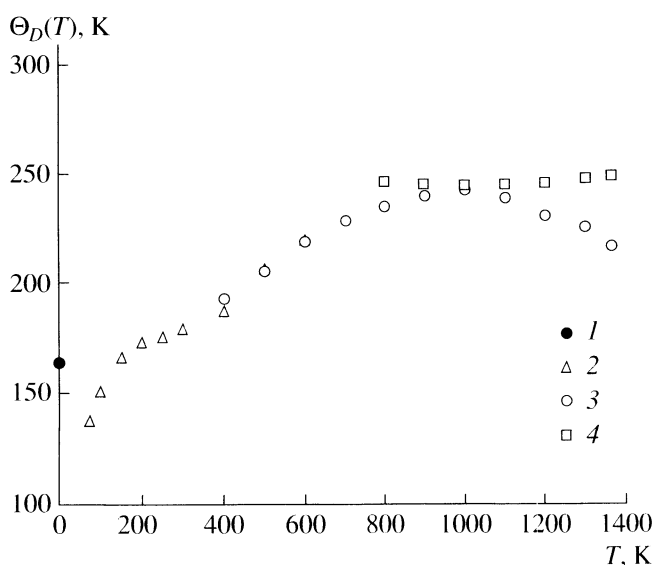
$T, \text{K}$	$H_T^0 - H_{298.15}^0, \text{Дж/моль}$	$S_T^0, \text{Дж/(моль К)}$
298.15	0	$94 \pm 0.6^{(1)}$
300	93	94.3
400	5184	109.0
500	10399	121.0
600	15707	130.3
700	21096	139.0
800	26557	146.0
900	32088	152.4
1000	37686	158.3
1100	43351	163.7
1200	49080	169.0
1300	54873	173.3
1365	58674	176.1

<sup>(1)</sup> Значение стандартной энтропии твердого CdTe по справочному изданию [9].

ствующие значения энтальпии  $H_T^0 - H_{298.15}^0$  и энтропии  $S_T^0$ , которые представлены в табл. 5.

#### ОЦЕНКА ТЕМПЕРАТУРЫ ДЕБАЯ

Приведенные выше в табл. 3 и 5 термодинамические функции дают возможность определить



**Рис. 4.** Значения характеристической температуры Дебая CdTe в интервале 0–1365 К: 1 – [6]; 2 – расчет на основе безразмерной величины  $C_V/S$ ; 3, 4 – расчет из значений КТР по методике [29] и с помощью эмпирической формулы [36] соответственно.

зависимость  $\Theta_D = f(T)$  теллурида кадмия в широком интервале температур.

В работах [4, 8] температура Дебая для теллурида кадмия была рассчитана с использованием значений теплоемкости  $C_V$  по табулированным функциям Дебая в области от низких до комнатных температур. Характер поведения функций  $\Theta_D$  отличается резким снижением в области температур выше 200–210 К. Однако оценка  $\Theta_D$  для теллурида кадмия в интервале 242–359 К рентгеновским методом [34] дает значение от 122 до 133 К, что не соответствует резкому снижению  $\Theta_D$  с температурой, обнаруженному в работах [4, 8].

По несколько другой методике [29] мы рассчитали  $\Theta_D$ , используя безразмерную величину  $\frac{C_V}{S} = f\left(\frac{\Theta_D}{T}\right)$ , табулированную в приближении Дебая в работе [23], низкотемпературные данные [4, 35, 36] и рекомендуемые в нашей работе значения теплоемкости. Теплоемкость  $C_V$  при постоянном объеме рассчитывалась с помощью термодинамического соотношения

$$C_V = C_p - VT\alpha^2/\beta_T,$$

где  $\beta_T$  – изотермическая сжимаемость, которая оценивалась в области низких температур по упругим постоянным  $C_{ij}$  [35] и рекомендациям  $\Delta l/l$  [33] с использованием соотношения

$$\beta_T = \frac{3}{(C_{11} + 2C_{12})}.$$

Найденная зависимость  $\beta_T = f(T)$  экстраполировалась в область высоких температур по линейному закону. Результаты расчетов  $\Theta_D$  по указанной методике не дают аномального снижения температуры Дебая CdTe вблизи комнатных температур. Кроме того, они до 600 К неплохо согласуются с высокотемпературной частью  $\Theta_D(T)$ , рассчитанной по значениям КТР с использованием эмпирической формулы Сироты Н.Н. [37] и по методике, рассмотренной в [29]. Для интервала температур 75–1365 К результаты наших расчетов  $\Theta_D$  представлены на рис. 4.

Как видно из рис. 4, восстановленная из экспериментальных значений  $C_p$  и КТР функция  $\Theta_D(T)$  для теллурида кадмия в широком температурном интервале имеет сложный характер. На полученной зависимости  $\Theta_D(T)$  наблюдается два узких относительно пологих участка – низкотемпературный (~165 К) и высокотемпературный (~240 К), на которых  $\Theta_D$  практически не меняется с температурой. Согласно [38] наблюдаемый на рис. 4 характер зависимости  $\Theta_D(T)$  свидетельствует о влиянии дефектов различной природы. Возможно, что при низкой температуре – это точечные де-

фекты с участием подрешетки кадмия, а при высокой – подрешетки теллура.

Следует отметить заметный подъем температуры Дебая в интервале 300–700 К. На наш взгляд, такая зависимость может быть обусловлена изменением структуры теллурида кадмия, известного как политипные превращения [39, 40]. Последние приводят к нарушению кубической структуры CdTe при нагреве и образованию незначительного количества упорядоченных фрагментов гексагональной фазы (вюртцита), которая, по-видимому, становится более устойчивой вблизи точки плавления CdTe [41]. Отметим, что несовпадение знаков объемных изменений при плавлении теллурида кадмия по данным плотности [32] и термического анализа при высоких давлениях [42] может быть связано с упомянутыми структурными явлениями.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенный в работе метод “стыковки” результатов измерений теплоемкости при средних и высоких температурах дает новое аппроксимирующее уравнение для температурной зависимости теплоемкости CdTe в интервале температур от 298 К до точки плавления. Хорошее согласование рекомендуемых в нашей работе значений теплоемкости теллурида кадмия с коэффициентами термического расширения дает основание считать предложенное уравнение наиболее достоверным.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Физика и химия соединений  $A^{II}B^{VI}$ . Пер. с англ. / Под ред. Медведева С.А. М.: Мир, 1970. 624 с.
2.  $A^{II}B^{VI}$  Compounds 1997. Proc. 8th Intern. Conf. II–VI Compounds / Ed. Cox R.T. et al. Amsterdam: Elsevier, 1998. 1366 p.
3. Wohlrab M. Die spezifische Wärme von  $Bi_2Te_3$ , CdTe, PbTe and SnTe // Ann. Physik. 1966. Bd. 17. № 1–2. S. 89.
4. Демиденко А.Ф. Теплоемкости сульфида, селенида и теллурида кадмия при 55–300 К // Неорганич. материалы. 1969. Т. 5. № 2. С. 252.
5. Шаулов Ю.Х., Костина Е.Н. Теплоемкость и энтропия теллурида кадмия при низких температурах // ЖФХ. 1969. Т. 43. № 2. С. 478.
6. Русаков А.П., Векилов Ю.Х., Кадьшиевич А.Е. Удельная теплоемкость CdTe и HgTe и свойства их колебательного частотного спектра // ФТТ. 1970. Т. 12. № 11. С. 3238.
7. Петрова Ж.К. Исследование термодинамических свойств халькогенидов цинка и кадмия при низких температурах. В сб.: Термодинамическое и полупроводниковое материаловедение. М.: МИЭТ, 1980. С. 118.
8. Сирота Н.Н., Гавалешко Н.П., Новикова В.В. и др. Теплоемкость и термодинамические функции твердых растворов  $(CdTe)_x(HgTe)_{1-x}$  в области 5–300 К // ЖФХ. 1990. Т. 64. № 4. С. 1126.
9. Термические константы веществ. Спр. / Под ред. Глушко В.П. Вып. VI. Ч. 1. М.: ВИНТИ, 1972. 370 с.
10. Термические константы веществ. Спр. / Под ред. Глушко В.П. Вып. VI. Ч. 2. М.: ВИНТИ, 1973. 467 с.
11. Малкова А.С., Жаров В.В., Шмойлова Г.И., Пашишкин А.С. Теплоемкость теллуридов цинка и кадмия в интервале 360–760 К // ЖФХ. 1989. Т. 63. № 1. С. 41.
12. Gambino M., Vasiliev V., Bros J.P. Molar Heat Capacities of CdTe, HgTe and CdTe–HgTe Alloys in the Solid State // J. Alloy Comp. 1991. V. 176. P. 13.
13. Гаджиев Г.Г., Исмаилов Ш.М., Дадашев А.И. Тепловые свойства керамик на основе соединений  $A^{II}B^{VI}$  // ТВТ. 1993. Т. 31. № 3. С. 390.
14. Пашишкин А.С., Малкова А.С., Михайлова М.С. Теплоемкость твердых халькогенидов цинка и кадмия // ЖФХ. 2002. Т. 76. № 4. С. 638.
15. Aboousehly A.M., Abu Basha H.M., El-Sharkawy A.A. Thermophysical Properties and Mechanism of Heat Transfer of Polycrystalline CdS, CdSe and CdTe in the Temperature Range 300–700 K // High Temp.–High Press. 1990. V. 21. № 2. P. 187.
16. Horowitz N.C., Wurst J.H. Thermal Properties CdTe // J. Amer. Ceram. Soc. 1975. V. 58. № 9–10. P. 462.
17. Филиппов Л.П. Измерения теплофизических свойств веществ методом периодического нагрева. М.: Энергоатомиздат, 1984. 104 с.
18. Mezaki R., Tilleux E.W., Jambois T.F., Margrave J.L. High–Temperature Thermodynamic Functions for Refractory Compounds. In: Advances in Thermophysical Properties at Extreme Temperatures and Pressures. Proc. Third Sympos. on Thermophys. Properties. N.Y.: Am. Soc. Mech. Eng., 1965. P. 138.
19. Agarwal R., Venugopal V., Sood D.D. The Determination of the Enthalpy of Formation and the Enthalpy Increment of  $Cd_{0.5}Te_{0.5}$  by Calvet Calorimetry // J. Alloys Comp. 1993. V. 2000. P. 93.
20. Yamaguchi K., Kameda K., Takeda Y., Itagaki K. Measurements of High Temperature Heat Content of the II–VI and IV–VI (II: Zn, Cd, IV: Sn, Pb, VI: Se, Te) Compounds // Mater. Tran. JIM. 1994. V. 35. № 2. P. 118.
21. Amzil A., Mathu J.-C., Castanet R. Calorimetric Investigation on the Cd–Te Binary Alloys // J. Alloy Comp. 1997. V. 256. P. 192.
22. Shomate C.H. High–Temperature Heat Contents of Magnesium Nitrate Calcium and Barium Nitrate // J. Am. Chem. Soc. 1944. V. 66. № 4. P. 928.
23. Цагарейшвили Д.Ш. Некоторые вопросы термодинамики неорганических веществ. Тбилиси: Мецниереба, 1980. С. 42.
24. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Спр. изд. / Под ред. Глушко В.П. 3-е изд. Т. 1. Кн. 1. М.: Наука, 1978. 496 с.
25. Литвиненко В.Ф., Корнилов А.Н. Совместная обработка экспериментальных данных по энтальпии и теплоемкости. Расширенные тез. докл. IX Всесо-

- юзн. конф. по калориметрии и химической термодинамике. Тбилиси: Мецниереба, 1982. С. 451.
26. *Тотов В.А., Малахов Д.В.* О совместной обработке экспериментальных данных по температурным зависимостям теплоемкостей и энтальпий // *ЖФХ*. 1996. Т. 70. № 12. С. 2137.
27. *Yang J., Silk N.J., Watson A. et al.* The Thermodynamics and Phase Diagrams of the Cd–Hg and Cd–Hg–Te Systems // *Calphad*. 1995. V. 19. № 3. P. 399.
28. *Yamaguchi K., Hongo K., Hack K. et al.* Measurement and Assessment of the Thermodynamic Properties and the Phase Diagram of the Cd–Te System // *Mater. Trans. JIM*. 2000. V. 41. № 7. P. 790.
29. *Глазов В.М., Пашилкин А.С., Павлова Л.М.* Термическое расширение и некоторые характеристики прочности межатомной связи фосфидов галлия и индия // *Неорган. материалы*. 2001. Т. 37. № 12. С. 1415.
30. *Глазов В.М., Чижевская С.Н., Евгеньев С.Б.* Тепловое расширение веществ с алмазоподобной структурой и объемные изменения при их плавлении // *ЖФХ*. 1960. Т. 43. № 2. С. 372.
31. *Евгеньев С.Б.* Исследование теплового расширения и плотности полупроводниковых веществ различных структурных групп в твердой и жидкой фазах. Дис. ... канд. техн. наук. М.: МИСиС, 1968. 175 с.
32. *Глазов В.М., Павлова Л.М.* Термическое расширение и некоторые характеристики прочности межатомной связи фосфидов галлия и индия // *ЖФХ*. 2001. Т. 75. № 10. С. 1733.
33. *Thermophysical Properties of Matter. The TPRS Data Series. V. 13. Thermal Expansion Non-metallic Solids.* N.Y.: IFI / Plenum., 1977. 1168 p.
34. *Сирота Н.Н., Янович В.Д.* Изменение среднеквадратичных динамических смещений теллурида цинка и кадмия в зависимости от температуры. В сб.: *Химическая связь в полупроводниках и твердых телах*. М.: Наука и техника, 1965. С. 211.
35. *Векилов Ю.Х., Русаков А.П.* Упругие постоянные и характеристики динамики решетки некоторых соединений A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup> // *ФТТ*. 1971. Т. 13. № 4. С. 1157.
36. *Hultgren R., Desai P.D., Hawkins D.T. et al.* Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys. Metals Park, Ohio: ASM, 1973. 627 p.
37. *Сирота Н.Н.* О физических свойствах твердых растворов и соединений в связи с энергией взаимодействия компонентов // *Изв. сектора физ. хим. анализа АН СССР*. 1952. Т. 21. С. 90.
38. *Bak-Misiuk J., Paszkowicz W., Misiuk A.* Influence of the Point Defects on Thermal Expansion of Semiconductors // *Nukleonika*. 1994. V. 39. № 3. P. 237.
39. *Верма А., Кришна П.* Полиморфизм и политипизм в кристаллах. М.: Мир, 1969. 276 с.
40. *Пашилкин А.С., Тищенко Г.Н., Корнеева И.В., Рыженко Б.Н.* О полиморфизме некоторых халькогенидов цинка и кадмия // *Кристаллография*. 1960. Т. 5. № 2. С. 261.
41. *Иванов Ю.М.* Особенности синтеза теллурида кадмия в области гомогенности // *Неорган. материалы*. 1996. Т. 32. № 12. С. 1454.
42. *Jayaraman A., Klement W.Jr., Kennedy G.C.* Melting and Polymorphic Transitions for Some Group II–VI Compounds at High Pressures // *Phys. Rev.* 1963. V. 130. № 6. P. 2277.