

ТЕМПЕРАТУРНАЯ И БАРИЧЕСКАЯ ЗАВИСИМОСТИ КОЭФФИЦИЕНТА ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ СУЛЬФИДА ЦИНКА И ИХ КОРРЕЛЯЦИЯ С ПАРАМЕТРАМИ ФОНОННОГО СПЕКТРА

Н.В. ЛУГУЕВА, С.М. ЛУГУЕВ, Н.Л. КРАМЫНИНА

Институт физики

Дагестанского НЦ РАН

367003 Махачкала, ул. М. Ярагского 94

Влияние температуры и гидростатического давления на теплопроводность монокристалла и поликристаллов сульфида цинка исследованы в интервале температур 80- 450 К и давлений до 0.35 ГПа. Из экспериментальных данных барической зависимости коэффициента теплопроводности определен параметр Бриджмена. Проведен анализ экспериментально полученных температурных и барических зависимостей коэффициента теплопроводности сульфида цинка и их сопоставление с литературными данными по параметрам фононного спектра этого соединения.

The influence of the temperature and hydrostatic pressure on the thermal conductivity of zinc sulphide monocrystal and polycrystal thermal conductivity was investigated in the temperature interval 80-450 K and pressure up to 0.35 GPa. The Bridgman parameter was determined on the basis of the baric dependence of the thermal conductivity coefficient. The analysis of the experimentally obtained temperature and baric dependences of the zinc sulphide thermal conductivity and their comparison with the literature data on this compound phonon spectrum were carried out.

Исследования температурных и барических зависимостей коэффициента теплопроводности к диэлектриков являются важными для понимания процессов фононного теплопереноса в твердых телах, получения информации о динамике кристаллической решетки, процессах взаимодействия фононов друг с другом и дефектами. Однако, имеющийся в литературе экспериментальный материал по теплопроводности таких кристаллов недостаточен, а существующая теория теплопроводности дает качественную картину и не всегда позволяет интерпретировать результаты экспериментального исследования реальных кристаллов. В связи с этим комплексные исследования температурных и барических зависимостей к позволили бы получить ценную информацию о механизмах теплопроводности в реальных кристаллах. Актуальным для изучения фононного теплопереноса является также установление корреляции между температурной зависимостью коэффициента теплопроводности и параметрами фононного спектра кристаллов. Исследованный в настоящей работе сульфид цинка ZnS имеет простую кубическую кристаллическую структуру (сфалерит) с хорошо исследованными упругими постоянными [1-4] и фононным спектром [5-8], что облегчает интерпретацию результатов экспериментального исследования температурной и барической зависимостей коэффициента теплопроводности. С целью установления характера влияния параметров фононного спектра на коэффициент теплопроводности нами выполнены измерения температурной (при 80-450 К) и барической (при давлениях до 0.35 ГПа) зависимостей коэффициента теплопроводности сульфида цинка.

Исследованные образцы ZnS имели различную технологическую предысторию. Были исследованы образцы, полученные методом рекристаллизационного прессования в вакууме (КО-2), осаждением из паровой фазы (ПО-2), и монокристалла ZnS. Барическая зависимость к исследовалась на поликристаллах КО-2. Образцы КО-2, полученные методом рекристаллизационного прессования тонкодисперсного порошка ZnS, имели размер зерен 1-2 мкм, относительную плотность 0.998 и 0.991 от плот-

ности монокристалла ZnS. Образцы ПО-2, полученные осаждением из паровой фазы, состояли из кристаллитов размером 1-3мм, имели плотность, равную плотности монокристалла ZnS. По данным рентгеноструктурного анализа все исследованные образцы имели кубическую структуру (β - ZnS - сфалерит).

В интервале температур 80-450 К измерения температурной зависимости коэффициента теплопроводности проводились на экспериментальной установке, аналогичной установке типа А из работы [9], основанной на создании стационарного теплового режима в измерительной ячейке. Для исключения погрешностей, связанных с конвективным теплообменом, в приборе создавался вакуум $\sim 10^{-5}$ мм рт.ст. Потери тепла излучением с боковых поверхностей образцов учитывались при расчетах коэффициента теплопроводности. В области температур 160-250К измерения проводились также в квазистационарных условиях с использованием переохлажденного этилового спирта в качестве хладагента. Температурный дрейф при этом не превышал 0,5 К в час. Погрешность измерения теплопроводности на этой установке при обоих температурных режимах составляет 2-4% в зависимости от интервала температур. Калибровка установки проводилась по плавленному кварцу, фарфору и нержавеющей стали IX18Н9Т. Расхождение результатов калибровки с рекомендованными для этих материалов данными было меньше ошибки измерений.

Исследования влияния гидростатического давления до 0.35 ГПа на теплопроводность в интервале температур 273-423 К проводились на установке, основанной на одном из вариантов плоского абсолютного компенсационного метода в стационарном тепловом режиме [10, 11]. Измерения барической зависимости к проводились как при повышении, так и при понижении давления в установке. Гистерезиса и остаточных явлений после снятия давления не было обнаружено.

В литературе имеются данные о теплопроводности монокристаллов ZnS с примесями ионов Fe^{2+} интервале температур 4-300 К [12]. Исследования температурной зависимости теплопроводности оптических материалов

на основе сульфида цинка, полученных с использованием различных технологий [13, 14], показали существенную зависимость κ образцов от их технологической предыстории. На рис. 1 представлены полученные нами экспериментальные данные о температурной зависимости коэффициента теплопроводности сульфида цинка. На этом же рисунке для сравнения приведены данные о коэффициенте теплопроводности монокристалла ZnS из работы [12]. Из представленных на рис. 1 экспериментальных данных видно, что полученные нами результаты для монокристалла ZnS и данные из работы [12] практически совпадают. Теплопроводность мелкокристаллических образцов, полученных рекристаллизационным прессованием, во всем исследованном диапазоне температур заметно ниже теплопроводности образцов, полученных из паровой фазы, и монокристалла. Теплопроводность образцов, полученных из паровой фазы, и монокристалла близки между собой как по абсолютной величине, так и по температурной зависимости. Совпадают также в пределах погрешности эксперимента данные κ , полученные в стационарных (где измерительный прибор помещался в хладагент с фиксированной температурой) и квазистационарных условиях.

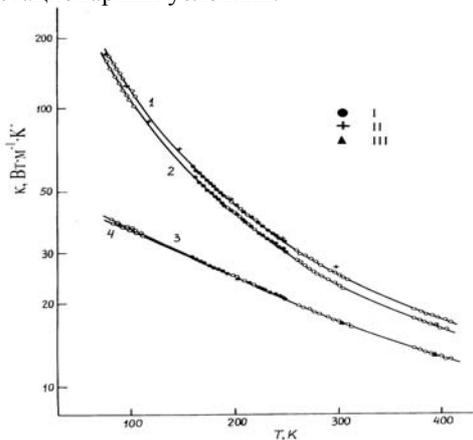


Рис.1. Температурные зависимости коэффициента теплопроводности κ образцов ZnS различной структуры: монокристалла (1), поликристалла ПО-2 (2), поликристалла КО-2 разной пористости (3, 4). I – измерения κ в квазистационарных условиях, II – к монокристалла ZnS из работы [12], III – к КО-2 из другой партии образцов [13].

Анализ абсолютной величины и температурной зависимости коэффициента теплопроводности образцов ZnS показывает, что основным механизмом переноса тепла в них в исследованной области температур являются колебания кристаллической решетки. Электрическое сопротивление всех исследованных нами образцов превышало 10^9 Ом·см. Это позволяет считать, что носители заряда не вносят в них заметного вклада в теплоперенос. Ввиду прозрачности исследованных образцов в ИК-области спектра можно было ожидать участия фотонной компоненты ($\kappa_{\text{фот}}$) в теплопроводности. Оценка $\kappa_{\text{фот}}$ по формуле Генцеля [15]

$$\kappa_{\text{фот}} = \frac{16 n^2 \sigma_0 T^3}{3 \alpha}, \quad (1)$$

где n – коэффициент преломления, σ_0 – постоянная Стефана-Больцмана, α – коэффициент поглощения излуче-

ния, показала, что при 300 К она составляет десятые доли процента от общей теплопроводности для монокристалла и тысячные доли процента для мелкокристаллического ZnS. При расчетах использованы значения α из [16], а n из [17]. Следовательно, фотонным теплопереносом в ZnS в исследованном диапазоне температур можно пренебречь, а величина κ , полученная в эксперименте, определяется переносом тепла колебаниями кристаллической решетки (κ_p).

Влияние различных механизмов рассеяния фононов на теплопроводность можно проследить при сравнении температурных зависимостей κ образцов ZnS с различной технологической предысторией, которые представлены на рис.1. Коэффициент теплопроводности образцов ПО-2, полученных осаждением из паровой фазы, несколько ниже к монокристалла ZnS. Коэффициент теплопроводности горячепрессованных образцов КО-2 заметно отличается от κ монокристалла ZnS и поликристалла ПО-2. Расчеты показали [14], что уменьшение κ , обусловленное пористостью, составляет не более 1.3% от κ образцов с нулевой пористостью. Снижение теплопроводности в образцах КО-2 в 3.9 раза при 80 К и в 1.6 раза при 300 К относительно к монокристалла ZnS не может быть объяснено только наличием в них микропор и граничного рассеяния. Этот факт, как и несколько более низкую, чем в монокристаллах, теплопроводность образцов ПО-2, полученных осаждением из паровой фазы, можно объяснить рассеянием фононов дефектами в приповерхностных слоях зерен. Межзеренные границы и приповерхностные слои зерен всегда содержат большое количество примесных атомов и оборванных связей [18], которые деформируют решетку и возбуждают вокруг себя поля упругих напряжений, рассеивающие фононы. В образцах КО-2 ввиду малости размеров зерен роль приповерхностных областей возрастает (рис. 2б), и концентрация таких дефектов существенно больше, чем в образцах ПО-2, что обуславливает более низкую теплопроводность прессованных образцов.

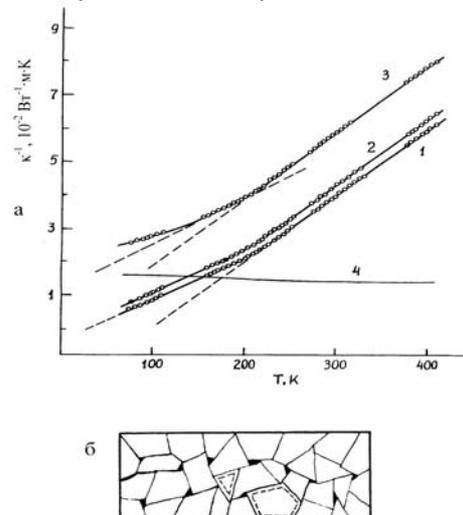


Рис.2. а) Температурные зависимости теплового сопротивления ($W = \kappa^{-1}$) образцов ZnS различной структуры. Нумерация образцов (1-3) та же, что и на рис. 1; 4 – разность тепловых сопротивлений КО-2 и ПО-2. б) схематическое изображение поликристалла, полученного методом горячего прессования.

При рассмотрении температурных зависимостей теплового сопротивления решетки $W = \kappa^{-1}$ (рис. 2а) для образцов ZnS различной технологической предыстории независимо от способа получения в области температуры 210 К наблюдается изменение наклона (излом). Наличие излома на зависимости $W(T)$ в районе температуры Дебая (Θ) было обнаружено ранее для щелочно-галогенидных соединений и некоторых халькогенидов свинца и кадмия [19] и ряда других соединений [20, 21, 22]. На теоретически рассчитанной зависимости $W(T)$ для NaCl также имелся такой излом [23]. Выше и ниже температуры излома зависимость $W(T)$ может быть представлена в виде

$$W = BT + C \quad (2)$$

Величина $BT = W_0$ - это тепловое сопротивление бездефектного кристалла. Коэффициент B , определяющий наклон прямой зависимости $W(T)$, характеризует вещество, а величина C характеризует дефекты, содержащиеся в конкретном кристалле. Известно, что в случае переноса тепла акустическими фононами и преобладания в рассеянии трехфононных процессов переброса тепловое сопротивление бездефектного кристалла может быть представлено в виде [24]

$$W_0(T) = A \frac{\gamma^2 T}{i^{1/3} M \delta \Theta^3}, \quad (3)$$

где A - постоянный коэффициент; γ - постоянная Грюнайна; M - средняя масса атома; i - число атомов в элементарной ячейке; δ^3 - средний объем, приходящийся на один атом; Θ - температура Дебая. Из сравнения формул (2) и (3) видно, что $B \sim \gamma^2 / \Theta^3$. Так как наклон прямой $W(T)$ определяется коэффициентом B , то изменение наклона связано с изменением величины этого коэффициента, т.е. с изменением отношения γ^2 / Θ^3 . Поскольку значение γ и Θ для различных фононных ветвей различны, то отношение γ^2 / Θ^3 (следовательно и B) может изменяться при изменении вклада в теплоперенос отдельных фононных ветвей.

Проведем сопоставление температуры изменения наклона зависимости (2) и параметров фононного спектра в ZnS. Рассмотрение роли акустических и оптических фононов в переносе тепла в ZnS показывает, что вклад оптических фононов в исследуемой области температур незначителен, поскольку оптические фононные моды в ZnS имеют характеристические температуры 426 К для поперечных оптических фононов и 477 К для продольных оптических фононов [8], и они начинают возбуждаться лишь в высокотемпературной области измерений. Ввиду этого, а также их малой групповой скорости, оптические фононы не могут дать заметный вклад в теплоперенос в исследованной области температур. Акустические же фононы доминируют в теплопереносе в исследованных образцах ZnS при температурах 80-400 К. В таблице приведены значения γ и Θ для поперечных (ТА) и продольных (ЛА) акустических ветвей фононного спектра сульфида цинка из работы [8], на основе которых проведены расчеты γ^2 / Θ^3 .

В сульфиде цинка при 210 К возбуждены все поперечные акустические фононы (для ТА ветви $\Theta = 131$ К).

При дальнейшем росте температуры происходит возбуждение фононов продольной акустической ветви, для которых $\Theta = 306$ К. Таким образом, с ростом температуры растет роль продольных фононов в переносе тепла в ZnS. Из таблицы видно, что для поперечных фононов γ^2 / Θ^3 примерно в 3 раза меньше, чем для продольных. Следовательно, при усилении роли продольных акустических фононов в переносе тепла коэффициент B в формуле (2) должен возрастать, соответственно, изменяется и наклон зависимости $W(T)$. Исходя из этого, изменение наклона зависимости $W(T)$ в материалах на основе сульфида цинка в высокотемпературной области обусловлено увеличением вклада в теплоперенос продольных акустических фононов. В пользу этого утверждения свидетельствуют и данные исследования коэффициента теплопроводности ZnS при всестороннем сжатии [25].

Таблица.

Температура Дебая, параметр Грюнайна и отношение γ^2 / Θ^3 для поперечных и продольных акустических ветвей сульфида цинка.

Фононы	Θ , К	γ	$\gamma^2 / \Theta^3, 10^{-8} \text{ K}^{-3}$
ТА	131	0,21	1,96
ЛА	306	1,33	6,17

Теплопроводность неметаллических кристаллов, подвергнутых всестороннему сжатию, изменяется вследствие уменьшения объема кристалла. Объемная зависимость теплопроводности выражается параметром Бриджмена: $g = -(\partial \ln \kappa / \partial \ln V)_T$, где V - объем образца. Это выражение может быть преобразовано к обычно измеряемой зависимости g от давления (P)

$$g = -(\partial \ln \kappa / \partial \ln V)_T = B_T (\partial \ln \kappa / \partial P)_T, \quad (4)$$

где B_T - изотермический модуль объемного сжатия. Увеличение давления и обусловленное этим уменьшение объема приводят к изменению частот колебаний решетки, ангармонизма связей, увеличению сил взаимодействия между атомами, что проявляется в росте температуры Дебая и уменьшении величины параметра Грюнайна.

На рис. 3 представлены зависимости коэффициента теплопроводности ZnS от давления при четырех фиксированных температурах: 273, 300, 360 и 420 К. С повышением давления теплопроводность растет, т.е. параметр Бриджмена в исследованных образцах ZnS положителен. На основе представленной, на рис. 3 барической зависимости коэффициента теплопроводности нами рассчитан параметр Бриджмена g для различных температур по формуле (4). Значение модуля всестороннего сжатия мы взяли из работы [4], где приведены данные B_T , полученные для поликристаллов ZnS, аналогичных исследованным нами образцам. Рассчитанный по формуле (4) при 273 К параметр $g = 13$. С повышением температуры он растет и при 420 К $g = 16$. Поскольку в области температур $T \geq \Theta$ [26]

$$g = 5\gamma - 1/3, \quad (5)$$

то значение g должно возрастать с ростом параметра Грюнайна, а параметр Грюнайна значительно выше для про-

дольных фононов, чем для поперечных (см. таблицу), и увеличение g свидетельствует о возрастании роли продольных акустических фононов в переносе тепла с ростом температуры.

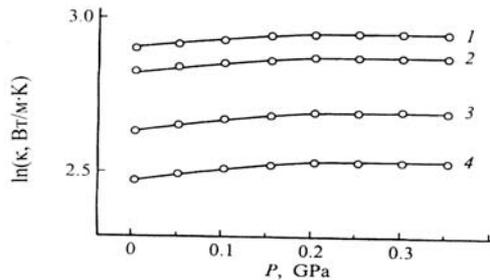


Рис.3. Барические зависимости коэффициента теплопроводности поликристаллического сульфида цинка при фиксированных температурах: 1 – 273 К, 2 – 300 К, 3 – 360 К, 4 – 420 К.

Если считать, что в теплопереносе участвуют только акустические фононы и среднее значение параметра Грюнайзена для них $\gamma_{cp} = 0.83$ [6], то рассчитанная из (5) величина $g = 3.82$. Это в 3.5 раза ниже значения g , полученного нами из экспериментальных данных. Существенное отличие значений g , полученных непосредственно из зависимости $\ln k = f(P)$ и рассчитанных из выражения (5), неудивительно, так как при определении g по формуле (5) не учитывались соотношение масс атомов в элементарной ячейке, конфигурация элементарной ячейки кристалла, упругая анизотропия, тип межатомной связи. Все это

может привести к изменению величины g по сравнению с рассчитанной по формуле (5). В работе [27] показано, что если отношение масс атомов в элементарной ячейке не равно 1, то это приводит к увеличению g по сравнению со значением, получаемым из (5), так как не учитывается различие масс ионов, образующих элементарную ячейку.

Сульфид цинка является материалом, обладающим упругой анизотропией, которая характеризует степень преобладания осевой поляризации колебаний над продольно-поперечной и описывается параметром $\xi = C_{11}/C_{44}$. В работе [28] указано на существование корреляции между величиной k и упругой анизотропией: с возрастанием величины ξ растет и теплопроводность. Поскольку для ZnS производная по давлению для C_{11} в 9 раз больше производной для C_{44} [8], то с ростом давления растет и упругая анизотропия, что ведет к увеличению экспериментально получаемого значения g .

Таким образом, проведенные исследования температурной зависимости коэффициента теплопроводности сульфида цинка позволили установить, что изменение наклона температурной зависимости теплового сопротивления этого соединения в области 210 К определяется параметрами фоннного спектра и обусловлено усилением в этой области температур участия в теплопереносе продольных акустических фононов. Это подтверждает и возрастание с температурой параметра Бриджмена, рассчитанного на основе экспериментально полученных барических зависимостей коэффициента теплопроводности.

[1]. D. Berlincourt, H. Jaffe, L.R. Shiorawa // Phys. Rev. 1963. V.129, N 3. P.1009-1017.
 [2]. D.H. Chung, W.R. Buessem // J. Appl. Phys. 1967. V38, N6. P.2535-2540.
 [3]. Ю.Х. Веклов, А.Н. Русаков // ФТТ. 1971. Т.13, N 4. С.1157-1162.
 [4]. И.М. Сильверстова, И.Б. Кобяков, А.А. Штернберг // ЖТФ. 1980. Т.50, N11. С.2451-2453.
 [5]. K. Kunc, M. Balkanski, and V.A. Nusimovich // Phys. Stat. Sol. (b). 1975. V.72, N 2. P.229-249.
 [6]. T. Soma // Sol. State Communc. 1980. V.34, N12. P.927-932.
 [7]. C. Herscovici, and M. Fibich // J. Phys. C. 1980. V.13, N9. P.1635-1647.
 [8]. D.N. Talwar, M. Vandevyver, K. Kunc, and M. Zigone // Phys. Rev. B. 1981. V.24, N2. P. 741-753.
 [9]. Е.Д. Девяткова, А.В.Петров, И.А. Смирнов, Б.Я. Мойжес // ФТТ. 1960. Т.2, N4. С.738-746.
 [10]. Х.И. Амирханов, Я.Б. Магомедов, С.Н. Эмиров // ФТТ. 1973. Т.15, N5. С.1512-1515.
 [11]. Sh.M. Ismailov, Ya.B. Magomedov, N.L. Kramynina // High Temp. - High Press. 1994. V.26, N4. P.657-662.
 [12]. G.A. Slack // Phys. Rev. B. 1972. V.6, N10. P.3791-3802.
 [13]. Н.В. Лугуева, Г.Н. Дронова, С.М. Лугуев // Опт.-мех.пром-сть. 1983. N10. С.30-31.
 [14]. Н.В. Лугуева, С.М. Лугуев // ФТТ. 2002. Т.44, N 2. С.251-256.
 [15]. L. Genzel // Physik. 1953. V.135, N 2. S.177-195.
 [16]. W. Piper, D.D.,Jonson, D.T.R. Marple // J. Phys. Chem. Sol. 1959. V.8, N3. P.475-477.
 [17]. P.N. Kumta, S.H. Risbud // J. Mater. Sci. 1994. V.29, N8. P.1135-1158.
 [18]. Ж.П. Сюше Физическая химия полупроводников. М.: Металлургия, 1969. 224с.
 [19]. Е.Д. Девяткова, И.А. Смирнов // ФТТ. 1962. Т.4, N9. С.2507-2513.
 [20]. M.G. Holland // Phys. Rev. 1964. V.134, N2A. P.471-480.
 [21]. P. Leroux Hugon, J.J. Veyssie // Phys. Stat. Sol. 1965. V.8, N2. P.561-568.
 [22]. F. Kelemen, F. Neda, E. Cruceanu, D. Niculescu // Phys. Stat. Sol. 1968. V.28, N2. P.421-428.
 [23]. Ю.А. Логачев, Б.Я. Мойжес и А.С. Скал // ФТТ. 1970. Т.12, N10. С.2791-2800.
 [24]. G.A. Slack // Solid State Physics. 1979. V.34. - P.1-71.
 [25]. Н.В.Лугуева, Н.Л.Крамынина, С.М.Лугуев // ФТТ. 2001. Т.43, N2. С.222-225.
 [26]. R.Rao // J. Phys. Soc. Japan. 1970. V.38, N4. P.1080-1082.
 [27]. G. A. Slack, R.G. Ross // J. Phys. C. 1985. V.18, N20. P.3957-3980.
 [28]. Ю.А. Логачев, Б.Я. Мойжес, А.В. Петров, Н.С. Цыпкина // ФТТ. 1974. Т.16, N9. P. 2489-2493.

Received:01.02.2007