

Особенности теплопроводности поликристаллического сульфида цинка

С. М. Лугуев, Н. В. Лугуева, А. Б. Батдалов, Т. С. Лугуев

Исследована теплопроводность ZnS, полученного разными методами, в интервале температур 4 – 400 К. Установлено, что величина и температурная зависимость теплопроводности поликристаллического ZnS существенно зависят от его микроструктуры, обусловленной способами получения. В микрокристаллических образцах ZnS, полученных методом рекристаллизационного прессования, наблюдается значительное снижение теплопроводности по сравнению с монокристаллом. В текстурированных образцах, осажденных из паровой фазы, обнаружена анизотропия теплопроводности относительно направления роста кристалла.

Ключевые слова: сульфид цинка, теплопроводность.

The results of the experimental studies at range 4 – 400 K of thermal conductivity of ZnS polycrystals with different technological prehistory are presented in the paper. It is established that the magnitude and temperature dependence of polycrystals thermal conductivity depend strongly on their microstructure, due to the method of obtaining. In the microcrystalline samples ZnS, obtained by recrystallization pressing, there is a significant thermal conductivity decrease compared with the single crystal. In the textured samples obtained by deposition from the vapor phase, observed an anisotropy of thermal conductivity relative to the direction of crystal growth.

Key words: zinc sulfide, thermal conductivity.

Введение

В связи с перспективами широкого использования в различных отраслях техники наноструктурированных материалов представляет несомненный интерес изучение особенностей физических свойств, в частности такого важного параметра, как коэффициент теплопроводности κ , мелкозернистого поликристаллического ZnS. В качестве объекта исследования нами выбран сульфид цинка, технология получения которого хорошо отработана.

Сульфид цинка ZnS прозрачен в широкой инфракрасной области спектра и используется в оптическом приборостроении [1]. Применение в условиях термомеханических нагрузок требует оптимизации оптических, теплофизических и механических свойств материала, и для этого используются различные методы их получения. Один из основных критериев выбора метода изготовления образцов — получение материала с высокой теплопроводностью. Для технического применения во многих случаях

используются материалы, полученные рекристаллизационным прессованием тонкодисперсного порошка или осаждением из паровой фазы. Эксплуатация элементов конструкционной оптики в переменном тепловом режиме и при больших термических нагрузках требует знания данных о коэффициенте теплопроводности реальных кристаллов. Эти данные необходимы также для оптимизации технологических режимов получения материалов с заданными свойствами. В зависимости от способа получения в материале преобладают те или иные типы дефектов. Сравнение экспериментальных данных о коэффициенте теплопроводности монокристаллов и поликристаллических образцов с различной технологической предысторией позволяет определить характер влияния на теплоперенос размеров зерен, состояния межзеренных границ, пористости, текстуры и дислокаций. В литературе имеются данные о коэффициенте теплопроводности κ монокристаллов сульфида цинка в интервале температур 4 – 300 К [2]. Проведенные нами исследования коэффициента

теплопроводности ZnS, полученного различными методами, в интервале температур 80–400 К, показали существенную зависимость κ образцов от их микроструктуры [3–6].

Цель настоящей работы — исследование коэффициента теплопроводности ZnS, полученного различными методами в области температур 4–400 К, а также изучение механизмов переноса тепла и факторов, ограничивающих теплопроводность в мелкозернистом, поликристаллическом ZnS.

Методика эксперимента

Образцы были изготовлены из блоков ZnS, полученных разными методами: микрокристаллические образцы — методом рекристаллизационного прессования в вакууме тонкодисперсного (размер частиц 25 нм) порошка ZnS, поликристаллические образцы — осаждением из паровой фазы. Первые образцы имели размер зерен 1–2 мкм, относительную плотность 0,998 от плотности монокристалла ZnS. Вторые — имели четкую геометрическую и структурную ориентацию. Составляющие их кристаллиты вытянуты в кристаллографическом направлении $\langle 111 \rangle$, это направление совпадает с направлением роста кристаллитов. Средний размер зерна в плоскости осаждения — 2 мм. По данным рентгеноструктурного анализа все исследованные образцы имели кубическую структуру (β -ZnS-сфалерит).

Измерения температурной зависимости коэффициента теплопроводности образцов выполнены на двух экспериментальных установках, реализующих абсолютные стационарные методы измерения в диапазоне температур 4–400 К. Измерения в области 80–400 К выполнены на установке, по конструкции аналогичной установке типа А, рассмотренной в [7]. В интервале температур 4–100 К измерения проводили по методике, описанной в работе [8]. Погрешность измерений κ в обеих экспериментальных установках в зависимости от температурной области измерений составляла 2–4 %.

Результаты эксперимента и их обсуждение

На рис. 1 представлены экспериментальные данные температурной зависимости коэффициента теплопроводности поликристаллических образцов сульфида цинка с различной микроструктурой и монокристалла ZnS в интервале 4–400 К. Температурная зависимость коэффициента теплопроводности исследованных образцов имеет вид, характерный для диэлектриков: при низких температурах теплопроводность с ростом температуры резко

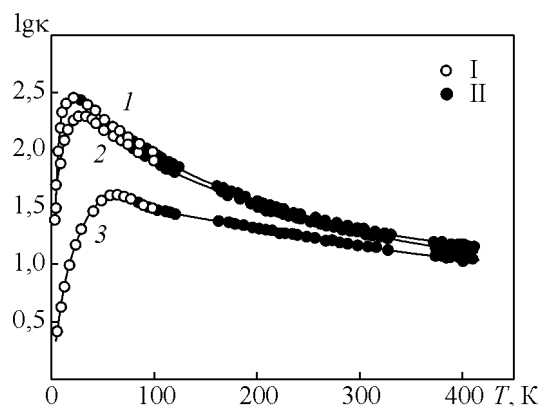


Рис. 1. Температурная зависимость коэффициента теплопроводности образцов ZnS при 4–400 К: 1 — монокристалл; 2 — текстурированный поликристаллический материал, полученный осаждением из паровой фазы; 3 — поликристаллический материал со средним размером зерен 1 мкм, приготовленный горячим прессованием. Данные, полученные на установке для интервала температур: I — 4–100 К, II — 80–400 К.

возрастает, после снижается, приближаясь к зависимости T^{-1} . Как видно из рис. 1, высота и температура низкотемпературного максимума теплопроводности зависит от микроструктуры образцов ZnS, обусловленной методами их получения. Температура, при которой теплопроводность проходит через низкотемпературный максимум, составляет 20, 30 и 60 К, соответственно, для монокристалла, образца с поликристаллической структурой, полученного осаждением из паровой фазы, и поликристаллического образца, полученного рекристаллизационным прессованием. Значения коэффициента теплопроводности образцов, полученных осаждением из паровой фазы, со средним размером зерен в плоскости осаждения 2 мм и монокристалла ZnS близки между собой в области температур > 70 К как по абсолютной величине, так и по температурной зависимости, а при более низких температурах наблюдается их заметное расхождение. Данные для образца с размерами зерен 1 мкм значительно ниже по величине во всем исследованном диапазоне температур. Наибольшее расхождение данных по теплопроводности κ для этого образца с данными для монокристалла и крупнозернистого образца наблюдается в области максимума теплопроводности и ниже.

Рассмотрим возможные компоненты, дающие вклад в теплопроводность исследованных образцов сульфида цинка. Электросопротивление всех исследованных нами образцов превышало 10^8 Ом·см. Это позволяет считать, что носители заряда не вносят заметного вклада в теплоперенос в этих материалах. Ввиду прозрачности исследованных образцов в

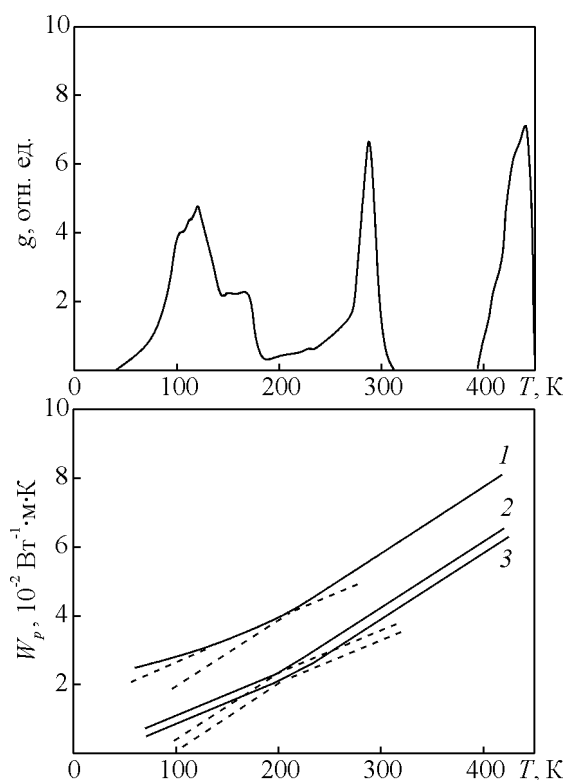


Рис. 2. Температурная зависимость теплового сопротивления ZnS: 1 — поликристаллический материал с размером кристаллитов 1 мкм, 2 — 2 мм; 3 — монокристалл. Вверху плотность фоновых состояний для ZnS [11].

ИК-области спектра можно было ожидать участия в теплопроводности фотонной компоненты. Оценка фотонной компоненты для ZnS, проведенная по формуле Генцеля [9] для монокристалла и поликристаллического образца с размером зерен 1 мкм, показала, что при 300 К она составляет десятые доли процента от общей теплопроводности для монокристалла и тысячные доли процента для микрокристаллического ZnS. При расчетах использованы значения коэффициента поглощения и коэффициента преломления из работы [10]. Таким образом, можно считать, что экспериментально полученные значения теплопроводности образцов к определяются переносом тепла колебаниями кристаллической решетки.

Рассмотрение температурной зависимости теплового сопротивления кристаллической решетки $W_p = 1/\kappa$ (рис. 2) и сопоставление ее с плотностью фоновых состояний позволяет сделать вывод об участии в теплопереносе различных фоновых ветвей. Известно, что температурная зависимость теплового сопротивления решетки кристаллов в высокотемпературной области (выше максимума теплопроводности) носит линейный характер и может быть представлена в виде $W_p = BT + C$. Коэффициент

B , определяющий наклон зависимости $W_p(T)$, характеризует соединение, а C — постоянная, величина которой определяется дефектами, содержащимися в конкретном образце.

Как видно из рис. 2, в диапазоне температур 80–400 К зависимости $W_p(T)$ образцов сульфида цинка с различной микроструктурой представляют собой параллельные прямые с изломом в области 210 К (изменение коэффициента B). На рис. 2 сверху приведена зависимость плотности состояний фононов от энергии для ZnS из работы [11]. При $T > 200$ К возбуждены поперечные акустические (ТА) фоновые ветви, для которых температура Дебая $\theta_{TA} = 131$ К [11], и начинает возрастать относительное число фононов, соответствующих продольной акустической (ЛА) ветви ($\theta_{LA} = 306$ К). Увеличение участия этих фононов в теплопереносе приводит к изменению наклона зависимости $W_p(T)$. Как следует из теории [12] $B \sim \gamma^2/\theta^3$ (γ — параметр Грюнайзена). В сульфиде цинка отношение γ^2/θ^3 для поперечных акустических фононов в 3 раза меньше, чем для продольных акустических фононов [5]. Исходя из этого, изменение наклона температурной зависимости теплового сопротивления в области температур выше 210 К и возрастание при этом коэффициента B может быть обусловлено усилением вклада в теплоперенос продольных акустических фононов. Проведенные исследования теплопроводности ZnS при всестороннем сжатии также свидетельствуют в пользу этого утверждения [4].

Перенос тепла фононами в поликристаллах ZnS в исследованном интервале температур ограничивается рассеянием фононов фононами и дефектами. Более низкие значения теплопроводности κ в поликристаллических образцах обусловлены вкладом в их тепловое сопротивление процессов рассеяния фононов на дефектах в объеме, в приграничном слое зерен и межзеренными границами. В образцах с меньшим размером зерен концентрация таких дефектов существенно больше, чем в крупнокристаллических образцах, соответственно, и их вклад в тепловое сопротивление более значителен. Как показали расчеты длины свободного пробега фононов [5, 6], в образцах ZnS с размером зерен ~ 1 мкм уже при температурах порядка 120 К вклады фонон-фононных и фонон-границных процессов рассеяния в ограничение средней длины свободного пробега фононов сопоставимы по величине. При этих температурах рассеяние фононов границами зерен начинает сказываться на величине и температурной зависимости теплопроводности. При дальнейшем снижении температуры увеличивается относительный вклад процессов рассеяния фононов на границах

зерен в ограничение средней длины свободного пробега фононов и снижение теплопроводности. К сожалению, из-за отсутствия точных сведений о дефектах как в зернах, так и в приграничных слоях зерен в исследованных образцах сульфида цинка невозможен строгий теоретический учет их влияния на теплопроводность.

Выше температуры максимума теплопроводности роль фонон-фононных процессов возрастает с ростом температуры. При снижении же температуры и уменьшении фонон-фононного рассеяния тепловое сопротивление определяется рассеянием точечными дефектами, дислокациями, межзеренными границами. Ввиду этого интервал температур вблизи и ниже максимума теплопроводности имеет значительный интерес для исследования структурных дефектов, которые снижают и сдвигают максимум способом, характерным для данного дефекта. Теория низкотемпературной теплопроводности предсказывает [13], что точечные дефекты равномерно снижают теплопроводность как в области температур ниже максимума, так и выше максимума. Поэтому точечные дефекты, снижая высоту максимума, не сдвигают его по температуре. Снижение теплопроводности в результате рассеяния фононов протяженными дефектами (дислокациями, границами зерен) более существенно в низкотемпературной области. В результате этого максимум теплопроводности в поликристаллах сдвигается в сторону высоких температур.

Как видно из рис. 1, в текстурированных поликристаллических образцах сульфида цинка максимум теплопроводности заметно снижается и несколько сдвигается в высокотемпературную область, что свидетельствует о рассеянии фононов протяженными дефектами. В этих образцах такими дефектами являются границы зерен и винтовые дислокации, возникающие при росте кристаллов [14]. В поликристаллических образцах ZnS с микронными размерами зерен происходит существенное снижение высоты низкотемпературного максимума теплопроводности и сдвиг его в область более высоких температур по сравнению с монокристаллом и крупноблочными поликристаллическими образцами. Это определяется тем, что в этих образцах протяженных дефектов (дислокаций, межзеренных границ) значительно больше. Эти факторы ведут к сильному снижению высоты и сдвигу максимума теплопроводности.

В текстурированных поликристаллических образцах сульфида цинка в интервале температур 80 – 400 К коэффициент теплопроводности был измерен как при тепловом потоке вдоль оси роста поликристалла (κ_{\parallel}), так и при тепловом потоке, пер-

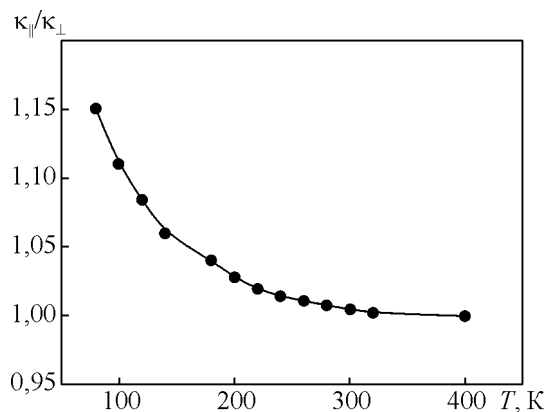


Рис. 3. Температурная зависимость анизотропии коэффициента теплопроводности текстурированных поликристаллов ZnS.

пендикулярном этому направлению (κ_{\perp}). В результате была обнаружена анизотропия теплопроводности относительно направления роста поликристаллов. При 80 К коэффициент теплопроводности образца, в котором направления теплового потока и роста кристалла совпадают, на 15 % выше, чем к образцу, в котором направления теплового потока и роста кристаллитов взаимно перпендикулярны (рис. 3). Исследованные образцы имеют кубическую структуру, и анизотропия теплопроводности в них не связана с анизотропией упругих свойств кристаллов. Для выяснения причины различия величин κ_{\parallel} и κ_{\perp} рассмотрим влияние на теплоперенос имеющихся в кристалле ориентированных дислокаций. Поскольку величина фонон-дислокационного рассеяния пропорциональна синусу угла между осью дислокации и направлением теплового потока [15], то тепловое сопротивление решетки, обусловленное рассеянием фононов дислокациями, увеличивается с ростом угла между осью дислокации и градиентом температуры. Поэтому дислокации наиболее эффективно рассеивают фононы, когда тепловой поток перпендикулярен направлению роста поликристаллического образца. В результате этого $\kappa_{\perp} < \kappa_{\parallel}$, и наличие анизотропии коэффициента теплопроводности поликристаллического ZnS возможно связать с ориентированными дислокациями. С повышением температуры и ростом фонон-фононного рассеяния роль рассеяния фононов дислокациями снижается, и при $T > 300$ К анизотропия к относительно роста поликристалла практически не наблюдается.

Заключение

Величина коэффициента теплопроводности поликристаллического сульфида цинка в области температур 4 – 400 К существенно зависит от его

микроструктуры, обусловленной методами его получения. Изменение высоты и температуры низкотемпературного максимума теплопроводности указывает на заметное влияние протяженных дефектов на теплоперенос в поликристаллическом ZnS и его зависимость от размеров и структуры кристаллитов. В текстурированных образцах ZnS обнаружена анизотропия теплопроводности относительно направления роста кристаллитов, обусловленная рассеянием фононов ориентированными винтовыми дислокациями. Установлена корреляция между температурной зависимостью теплопроводности исследованных образцов и особенностями фононного спектра сульфида цинка.

Литература

1. Hilton A.R. Infrared transmitting materials. J. Electronic Materials, 1973, v. 2, no. 2, p. 212 – 225.
2. Slack G.A. Thermal conductivity of II-VI compounds and phonon scattering by Fe²⁺ Impurities. Phys. Rev. B, 1972, v. 6, no. 10, p. 3791 – 3802.
3. Лугуева Н.В., Дронова Г.Н., Лугуев С.М. Теплопроводность оптической керамики КО-2. ОМП, 1983, № 10, с. 30 – 31.
4. Лугуева Н.В., Крамынина Н.Л., Лугуев С.М. Теплопроводность поликристаллического ZnS при всестороннем сжатии. ФТТ, 2001, т. 43, № 2, с. 222 – 225.
5. Лугуева Н.В., Лугуев С.М. Влияние особенностей структуры на теплопроводность поликристаллического сульфида цинка. ФТТ, 2002, т. 44, № 2, с. 251 – 256.
6. Лугуева Н.В., Лугуев С.М. Влияние дефектов структуры на теплопроводность поликристаллов ZnS, ZnSe, CdTe. Теплофизика высоких температур, 2004, т. 42, № 1, с. 58 – 63.
7. Девяткова Е.Д., Петров А.В., Смирнов И.А., Мойжес Б.Я. Плавленый кварц как образцовый материал при измерении теплопроводности. ФТТ, 1960, т. 1, № 4, с. 738 – 746.
8. Батдалов А.Б., Катрич Н.И., Редько Н.А., Тамарченко В.И., Шалыт С.С. Кинетические явления в вольфраме при низких температурах. ФТТ, 1977, т. 19, № 3, с. 672 – 681.
9. Genzel L. Der Anteil der Warmestrahlung bei Wärmeleitungsvorgängen. Physik, 1953, v. 135, no. 2, s. 177 – 195.
10. Kumta P.N., Risbud S.H. Rare-earth chalcogenides – an emerging class of optical materials. J. Mater. Sci., 1994, v. 29, no. 8, p. 1135 – 1158.
11. Talwar D.N., Vandevyver M., Kunc K., Zigone M. Lattice dynamics of zinc chalcogenides under compression: phonon dispersion, mode Grüneisen, and thermal expansion. Phys. Rev. B, 1981, v. 24, no. 2, p. 741 – 753.
12. Slack G.A. The thermal conductivity of nonmetallic crystals. Solid State Physics, 1979, v. 34, p. 1 – 71.
13. Carruthers P. Theory of thermal conductivity of solids at low temperatures. Rev. Modern Phys., 1961, v. 33, no. 1, p. 92 – 138.
14. Физика и химия соединений A²B⁶. Под ред. А.С.Медведева. М.: Мир, 1970, 624 с.
15. Оскотский В.С., Смирнов И.А. Дефекты в кристаллах и теплопроводность. Л.: Наука, 1972, 160 с.

Статья поступила в редакцию 25.07.2011 г.

Лугуев Садык Магомедович — Институт физики Дагестанского научного центра Российской академии наук (г. Махачкала), кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник. Специалист в области тепловых и термоэлектрических свойств твердых тел. E-mail: luguev.if@mail.ru.

Лугуева Наталия Васильевна — Институт физики Дагестанского научного центра Российской академии наук (г. Махачкала), кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области тепловых и термоэлектрических свойств твердых тел. E-mail: luguev.if@mail.ru.

Батдалов Ахмед Батдалович — Институт физики Дагестанского научного центра Российской академии наук (г. Махачкала), доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией. Специалист в области явлений переноса в твердых телах. E-mail: dissovet.if@gmail.com

Лугуев Тимур Садыкович — Институт физики Дагестанского научного центра Российской академии наук (г. Махачкала), кандидат физико-математических наук, научный сотрудник. Специалист в области математического моделирования. E-mail: luguev.if@mail.ru.