

Теплопроводность поликристаллического ZnS при всестороннем сжатии

© Н.В. Лугуева, Н.Л. Крамынина, С.М. Лугуев

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

(Поступила в Редакцию 21 апреля 2000 г.)

Проведено исследование теплопроводности поликристаллического сульфида цинка при гидростатических давлениях до 0.35 GPa в диапазоне температур 273–420 К. Установлено, что увеличение всестороннего давления приводит к увеличению коэффициента теплопроводности ZnS. Экспериментально определен параметр Бриджмена, характеризующий объемную зависимость теплопроводности. Установлена корреляция между величиной коэффициента теплопроводности при всестороннем сжатии и изменением фононного спектра.

Исследования теплопроводности твердых тел при всестороннем сжатии являются очень важными для понимания процессов переноса тепла, связанных с динамикой кристаллической решетки. Однако проведение этих исследований сопряжено со значительными техническими трудностями, поэтому механизмы теплопроводности твердых тел под давлением мало изучены. Получаемые экспериментальные данные зачастую плохо согласуются с попытками теоретической интерпретации результатов.

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 κ — коэффициент теплопроводности, V — объем образца. Это выражение может быть преобразовано к обычно измеряемой зависимости κ от давления (P)

$$g = - \left(\frac{\partial \ln \kappa}{\partial \ln V} \right)_T = B_T \left(\frac{\partial \ln \kappa}{\partial P} \right)_T, \quad (1)$$

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 (Θ) и уменьшении величины параметра Грюнайзена (γ).

Теплопроводность решетки для веществ, содержащих более одного атома в элементарной ячейке, может быть определена в области температур вблизи и выше Θ по обобщенной формуле Лейбфрида–Шлемана [1]

$$\kappa = Bn^{1/3} \delta \bar{M} \bar{\Theta}^3 \bar{\gamma}^{-2} T^{-1}, \quad (2)$$

где B — коэффициент, зависящий от структуры и типа химической связи материала, n — число атомов в элементарной ячейке, δ^3 — средний объем, занимаемый одним атомом в кристалле, \bar{M} — средняя масса атома, $\bar{\Theta}$ и $\bar{\gamma}$ — средние значения температуры Дебая и параметра Грюнайзена для всех фононных ветвей, участвующих в теплопереносе. Из (2) видно, что возрастание Θ и уменьшение γ с ростом давления увеличивают коэффициент

теплопроводности. Следовательно, параметр Бриджмена для твердых тел — величина положительная. Однако для ряда веществ (лед, NH_4F , CuCl) обнаружено, что этот параметр отрицателен [2–5]. Аномальные значения g для этих веществ авторами [2–5] объясняются отрицательными значениями параметра Грюнайзена для поперечных акустических фононов и преимущественным по сравнению с другими фононными ветвями участием поперечных фононов в теплопереносе.

Сульфид цинка имеет отрицательную величину γ для поперечных акустических фононных ветвей [6–9], поэтому можно ожидать, что параметр Бриджмена для ZnS — величина отрицательная или небольшая положительная. Цель настоящей работы — экспериментальное определение величины параметра Бриджмена и выяснение роли фононов различных ветвей в переносе тепла в ZnS.

Сульфид цинка является соединением с простой кристаллической структурой и хорошо исследованными упругими постоянными и фононным спектром [6–9]. Упругие постоянные и скорость звука, экспериментально полученные для поликристаллов ZnS, практически не отличаются от значений этих параметров для монокристаллов [9]. Высокая для неметаллических кристаллов величина коэффициента теплопроводности ZnS [10,11] дает заметное изменение в абсолютных величинах под воздействием температуры и давления, что существенно при анализе экспериментальных результатов.

Исследованные нами образцы сульфида цинка представляли собой поликристаллы с размером зерен 1–2 μm , полученные методом рекристаллизационного прессования в вакууме порошка ZnS, и имели плотность, практически равную плотности монокристалла. По данным рентгеноструктурного анализа, образцы имели кубическую структуру (β -ZnS — сфалерит).

Исследования коэффициента теплопроводности ZnS в зависимости от давления нами проводились абсолютным компенсационным методом при стационарном тепловом режиме [12]. Измерения на этой установке осуществлялись как в изобарических условиях в температурном интервале 273–420 К, так и в изотермических условиях в интервале давлений до 0.35 с шагом 0.05 GPa.

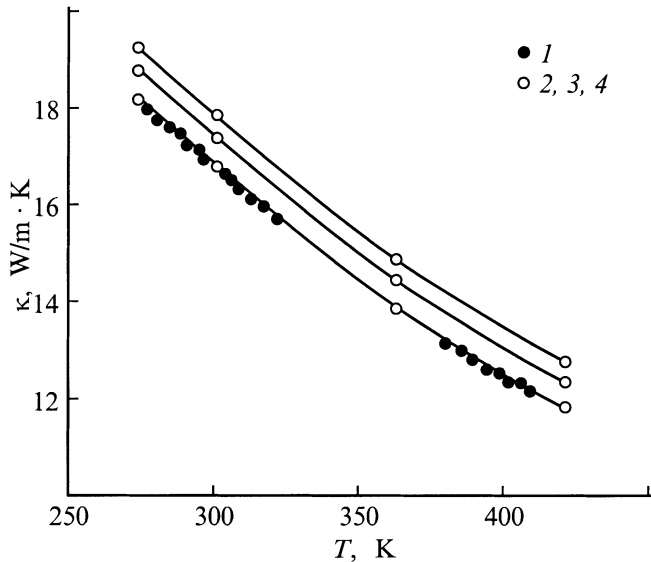


Рис. 1. Температурные зависимости коэффициента теплопроводности поликристаллического сульфида цинка при различных изобарических режимах: 1 — в вакууме, 2 — при атмосферном давлении, 3 и 4 — при давлениях 0.1 и 0.35 GPa соответственно.

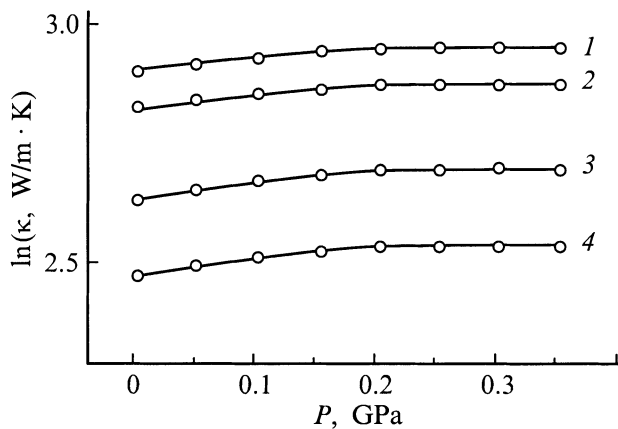


Рис. 2. Барическая зависимость коэффициента теплопроводности поликристаллического сульфида цинка при фиксированных температурах. T , К: 1 — 273, 2 — 300, 3 — 360, 4 — 420.

Измерения κ проводились как при повышении, так и при понижении давления в установке. Гистерезиса и остаточных явлений после снятия давления не обнаружено. Наряду с этим на тех же образцах были проведены измерения температурной зависимости κ в вакууме абсолютным стационарным методом на установке, аналогичной установке типа А, описание которой приведено в [13].

Полученные экспериментальные данные представлены на рис. 1 и 2. Результаты измерений κ на обеих установках: в вакууме на установке [13] и при атмосферном давлении на установке [12], совпали в пределах погрешности эксперимента.

Анализ абсолютной величины и температурной зависимости коэффициента теплопроводности, полученных для образцов ZnS, показывает, что основным механизмом переноса тепла в них в исследованной области температуры являются колебания кристаллической решетки. Поскольку электрическое сопротивление ZnS велико, то электронным теплопереносом можно пренебречь. Ввиду оптической прозрачности исследованных нами образцов можно было бы ожидать, что перенос тепла в них осуществляется и электромагнитным излучением (κ_{phot}). Оценка κ_{phot} проведена по формуле Генцеля

$$\kappa_{\text{phot}} = \frac{16}{3} \frac{n^2 \sigma_0 T^3}{k}, \quad (3)$$

где σ_0 — постоянная Стефана–Больцмана, n — показатель преломления, а k — коэффициент поглощения. Используя значения k из работы [14], а n из работы [15], мы получили, что для поликристалла с размером зерен $1\text{--}2\ \mu\text{m}$ $\kappa_{\text{phot}} < 10^{-3}\ \text{W/m}\cdot\text{K}$, что составляет 0.006% от величины коэффициента теплопроводности поликристаллического ZnS. Следовательно, фотонным теплопереносом в ZnS в исследованном диапазоне температур можно пренебречь. Правомочность этого подтверждает и линейная температурная зависимость теплового сопротивления в исследованном интервале температур. Таким образом, величина κ , полученная в эксперименте, определяется лишь переносом тепла колебаниями кристаллической решетки образцов.

Экспериментально полученная без давления температурная зависимость $\kappa \sim T^{-1}$ указывает на то, что тепло в сульфиде цинка переносится фононами и механизмами рассеяния фононов являются фонон-фононные процессы и процессы рассеяния фононов на дефектах. Последние в исследуемом интервале температур вносят постоянный вклад в тепловое сопротивление образцов. Более низкие абсолютные значения κ исследованных нами образцов по сравнению с данными, приведенными для монокристалла ZnS в работе [10] (примерно на 35% при 300 К), обусловлены интенсивным рассеянием фононов на дефектах вблизи межзеренных границ мелкозернистого поликристаллического ZnS.

На рис. 2 представлена зависимость 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. 2 барической зависимости коэффициента теплопроводности нами рассчитан параметр Бриджмена g для различных температур по формуле (1). Значение модуля всестороннего сжатия мы взяли из работы [9], где приведены данные B_T , полученные для поликристаллов ZnS, аналогичных исследованным нами образцам. Рассчитанный по формуле (1) при 273 К параметр $g = 13$. С повышением температуры он растет и при 420 К $g = 16$. Аналогичное возрастание g с температурой было обнаружено для галогенидов щелочных металлов [16]. Это объясняется авторами [16] тем, что с повышением температуры

возрастает роль продольных фононов в теплопереносе. Поскольку величина параметра Грюнайзена значительно выше для продольных фононов, чем для поперечных, то и величина g возрастает при увеличении роли продольных фононов в теплопереносе.

В работе [1] с помощью выражения (2) для параметра Бриджмена было получено следующее соотношение:

$$g = - \left(\frac{\partial \ln \kappa}{\partial \ln V} \right)_T = -3 \left(\frac{\partial \ln \Theta}{\partial \ln V} \right)_T + 2 \left(\frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln V} \right)_T - \frac{1}{3}. \quad (4)$$

Поскольку по определению $\gamma = -(\partial \ln \Theta / \partial \ln V)_T$, а объемная зависимость параметра Грюнайзена определяется как $q = -(\partial \ln \gamma / \partial \ln V)_T$, то

$$g = 3\gamma + 2q - \frac{1}{3}. \quad (5)$$

По этой формуле, зная γ и q , можно оценить значение g .

Обычно параметр Грюнайзена рассчитывают из теплового расширения или из экспериментальной зависимости упругих постоянных от давления. В первом случае при $T \geq \Theta$, когда возбуждены все акустические фононные ветви, γ есть среднее арифметическое значение γ_i для всех акустических фононных ветвей. В работе [8] при 300 К для ZnS получена величина $\gamma = 0.75$, рассчитанная из теплового расширения. Величина γ сульфида цинка, определенная из зависимости упругих постоянных от давления, не сильно отличается от предыдущей величины: $\gamma = 0.83$ [7]. Поскольку кристаллическая решетка ZnS содержит два атома в элементарной ячейке, то в сульфиде цинка помимо акустических ветвей существуют еще и три оптические фононные ветви. Ввиду того что отношение масс атомов цинка и серы $M_{Zn}/M_S = 2.05$, то, согласно [17,18], при таком соотношении масс атомов в элементарной ячейке возможен как дополнительный теплоперенос оптическими фононами, так и рассеяние акустических фононов оптическими. При участии в теплопереносе оптических фононов надо использовать параметр Грюнайзена γ , усредненный по его значениям как для акустических, так и для оптических ветвей. По методике, использованной в работе [5], определена величина $\bar{\gamma}$ по формуле

$$\bar{\gamma} = \frac{2\gamma_{TA}\Theta_{TA} + \gamma_{LA}\Theta_{LA} + 2\gamma_{TO}E_{TO} + \gamma_{LO}E_{LO}}{2\Theta_{TA} + \Theta_{LA} + 2E_{TO} + E_{LO}}, \quad (6)$$

где Θ_{TA} и Θ_{LA} — температуры Дебая для поперечных и продольных акустических ветвей соответственно, E_{TO} и E_{LO} — температуры Эйнштейна для поперечных и продольных оптических фононов, γ_{TA} , γ_{LA} , γ_{TO} , γ_{LO} — параметры Грюнайзена соответственно для поперечных и продольных акустических и оптических ветвей. Используя данные для γ_i , Θ_i и E_i из работы [6], мы получили значение параметра Грюнайзена, усредненное для всех фононных ветвей: $\bar{\gamma} = 1.6$.

В области температур $T \geq \Theta$ значение q определяется, согласно [19], выражением

$$q = \gamma [1 + 3\alpha(B'_S - 1)T], \quad (7)$$

где α — коэффициент линейного расширения, B'_S — производная по давлению от модуля адиабатической сжи-

маемости. Для сульфида цинка в исследованной температурной области $3\alpha(B'_S - 1)T \ll 1$ ($\alpha = 6.8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [8], $B'_S = 4.45$ [6]) и $q \simeq \gamma$. Тогда формула (5) примет вид

$$g = 5\gamma - \frac{1}{3}. \quad (8)$$

Если пренебречь участием в теплопереносе оптических фононов и считать $\gamma = 0.83$, то рассчитанная из (8) величина $g = 3.82$, что в 3.5 раза ниже значения g , полученного нами из экспериментальных данных. Если считать, что в теплопереносе участвуют и оптические фононы (это возможно при таком соотношении масс атомов в элементарной ячейке ZnS), то тогда при расчетах g по формуле (8) надо использовать $\bar{\gamma} = 1.6$. В этом случае $g = 7.7$, эта величина ближе к значению g , полученному из эксперимента, что указывает на участие оптических фононов в теплопереносе в ZnS.

Существенное отличие значений g , полученных непосредственно из зависимости $\ln \kappa = f(P)$ и рассчитанных из выражения (8) даже с учетом участия в теплопереносе оптических фононов, неудивительно, так как при определении g по формуле (4) не учитывались соотношение масс атомов в элементарной ячейке, конфигурация элементарной ячейки кристалла, анизотропия, тип межатомной связи. Все это может привести к изменению величины g по сравнению с рассчитанной по формуле (4). В работе [16] показано, что если отношение масс атомов в элементарной ячейке не равно 1, то это приводит к увеличению g по сравнению со значением, получаемым из (4), так как в формуле (2) 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 [17] указано на существование корреляции между величиной κ 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} [6], то с ростом давления растет и упругая анизотропия, что ведет к увеличению экспериментально получаемого значения g .

Величина g может возрасти и за счет того, что пики плотности состояний фононов при приложении давления смещаются: высокочастотные — в область более высоких частот, низкочастотные — в область низких частот [6]. Вследствие увеличения энергетической щели между поперечными и продольными акустическими фононами, а также и оптическими фононами уменьшается вероятность рассеяния этих фононов друг другом. При этом теплопроводность решетки возрастает с давлением, что также увеличивает величину g .

Таким образом, исследование зависимости коэффициента теплопроводности поликристаллического ZnS от давления позволило определить из экспериментальных данных параметр Бриджмена g . Наблюдающееся возрастание g с ростом температуры свидетельствует об уси-

лении роли оптических и продольных акустических фононов в теплопереносе. Более высокое значение g , полученное из экспериментальной зависимости $\ln \kappa = f(P)$, по сравнению с полученным из данных о параметре Грюнайзена, можно объяснить приближениями в выборе значений γ и q , отличием отношения масс атомов элементарной ячейки от единицы, уменьшением фоннон-фононного рассеяния вследствие сдвига пиков плотности состояний фононов при всестороннем сжатии, наличием в ZnS упругой анизотропии.

Авторы выражают искреннюю благодарность Г.Н. Дроновой за предоставленные для исследования образцы.

Список литературы

- [1] G.A. Slack. Solid State Phys. Vol. 34. Academic Press, N.Y. (1979). P. 1.
- [2] R.G. Ross, P. Andersson, G. Backstrom. J. Chem. Phys. **68**, 9, 3967 (1977).
- [3] R.G. Ross. High Temp.-High Pressures **9**, 1, 87 (1978).
- [4] R.G. Ross, O. Sandberg. J. Phys. **C11**, 4, 667 (1978).
- [5] G.A. Slack, P. Andersson. Phys. Rev. **B26**, 4, 1873 (1982).
- [6] D.N. Talwar, M. Vandevyver, K. Kunc, M. Zigone. Phys. Rev. **B24**, 2, 741 (1981).
- [7] T. Soma. Sol. Stat. Commun. **34**, 12, 927 (1980).
- [8] T.F. Smith, G.K. White. J. Phys. **C8**, 13, 2031 (1975).
- [9] D.H. Chung, W.R. Buessem. J. Appl. Phys. **38**, 6, 2535 (1967).
- [10] G.A. Slack. Phys. Rev. **B6**, 10, 3791 (1972).
- [11] Н.В. Лугуева, Г.Н. Дронова, С.М. Лугуев. Опт.-мех. пром-сть **10**, 30 (1983).
- [12] Sh.M. Ismailov, Ya.B. Magomedov, N.L. Kramynina. High Temp.-High Pressures **26**, 6, 657 (1994).
- [13] Е.Д. Девяткова, А.В. Петров, И.А. Смирнов, Б.Я. Мойжес. ФТТ **2**, 4, 738 (1960).
- [14] W. Piper, D.D. Jonson, D.T.E. Marple. J. Phys. Chem. Sol. **8**, 3, 475 (1959).
- [15] J. Czyzek, W.M. Baher, R.C. Crance, J.B. Howe. J. Opt. Soc. Amer. **47**, 2, 240 (1957).
- [16] G.A. Slack, R.G. Ross. J. Phys. **C18**, 20, 3957 (1985).
- [17] Ю.А. Логачёв, Б.Я. Мойжес, А.В. Петров, Н.С. Цыпкина. ФТТ **16**, 9, 2489 (1974).
- [18] Е.Д. Девяткова, И.А. Смирнов. ФТТ **4**, 9, 2507 (1962).
- [19] R.Rao. J. Phys. Soc. Japan **38**, 4, 1080 (1970).