

Теплопроводность поликристаллического селенида цинка

© Н.В. Лугуева, С.М. Лугуев, А.А. Дунаев*

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

* Научно-исследовательский технологический институт оптических материалов
Всероссийского научного центра „Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова“,
193131 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: luguev.if@mail.ru

(Поступила в Редакцию 14 мая 2002 г.
В окончательной редакции 19 июня 2002 г.)

В диапазоне температур 80–400 К выполнено экспериментальное исследование теплопроводности оптически прозрачных поликристаллов селенида цинка, полученных осаждением из паровой фазы, и поликристаллов, подвергнутых деформации в направлении роста кристалла и последующей рекристаллизации. В низкотемпературной области измерений наблюдается анизотропия теплопроводности в текстурированных образцах ZnSe, которая сохраняется и после их деформации и рекристаллизации. Анизотропия теплопроводности обусловлена рассеянием фононов дислокациями, ориентированными в направлении роста кристалла. Показано, что в ограничение теплопроводности ZnSe в области температур $T > 270$ К начинают вносить существенный вклад процессы рассеяния акустических фононов оптическими фононами.

Селенид цинка — широкоспектральный оптический материал используемый в качестве элементов конструкционной оптики инфракрасных систем и лазерных установок. Известно, что материалы, применяемые в ИК-технике, должны обладать, кроме прозрачности в широкой области спектра, высокой механической прочностью и изотропностью свойств. В наибольшей мере соответствуют этим требованиям поликристаллические оптические материалы [1]. Для получения поликристаллических оптических материалов в последние годы широко используются методы осаждения из паровой фазы. Поликристаллы, выращенные этим методом, отличаются меньшим количеством примесей и других дефектов, что существенно улучшает оптические характеристики образцов, но появляющаяся при росте кристаллов текстура может существенно влиять на термические и механические характеристики материала. Снизить негативное влияние текстуры на термические и механические свойства образцов можно, подвергнув их дополнительно деформации и рекристаллизации.

Условия эксплуатации элементов конструкционной оптики в переменном тепловом режиме и больших термических нагрузках требуют знания данных о коэффициенте теплопроводности κ оптического материала. Теплопроводность монокристаллического ZnSe изучена в работе [2]. Данные о κ поликристаллического ZnSe в зависимости от текстуры и деформации образцов в известной нам литературе отсутствуют. Исследование теплопроводности поликристаллов ZnSe, полученных осаждением из паровой фазы, позволит получить не только справочные данные о κ , необходимые для технических расчетов, но также изучить механизмы передачи тепла в текстурированных образцах и образцах, подвергнутых деформации и рекристаллизации.

Цель данной работы — экспериментальное исследование коэффициента теплопроводности и его темпе-

ратурной зависимости для поликристаллического ZnSe и изучение зависимости κ от структуры материала. Представляет также интерес изучение влияния особенностей фононного спектра ZnSe на величину и температурную зависимость κ .

Образцы для исследования были вырезаны из блоков селенида цинка, имевших различную технологическую предысторию. Материал, из которого вырезались образцы 1 и 2, был получен осаждением из паровой фазы на подогретую подложку в замкнутом контейнере при температуре 1250 К со средней скоростью 0.8 mm/h. Полученный при этих условиях поликристаллический материал имел ярко выраженную столбчатую структуру с преимущественной ориентацией кристаллитов в направлении $\langle 111 \rangle$. Средний размер зерна в плоскости осаждения составляет 2 mm. Фотография микроструктуры поликристалла ZnSe, полученного таким образом, представлена на рис. 1, а. Образцы 3 и 4 вырезались из таких же поликристаллических блоков, что и образцы 1 и 2, но подвергнутых дополнительно деформации под давлением в направлении, параллельном направлению роста кристалла и рекристаллизации. Деформация и рекристаллизация поликристаллических блоков осуществлялись последовательно при температуре 1150 К и давлении 150 МПа в течение 15 min с последующим отжигом при 1450 К в течение 20 min. Поликристаллы ZnSe, подвергнутые деформации и рекристаллизации, состояли из кристаллитов, не имеющих определенной направленности (рис. 1, б). Из полученных описанными выше способами заготовок вырезались образцы в двух взаимно перпендикулярных направлениях (рис. 2) размером $15 \times 6 \times 6$ mm. По данным рентгеноструктурного анализа образцы имели кубическую структуру (сфалерит).

Измерения κ проводились в диапазоне температур 80–400 К в вакууме абсолютным стационарным мето-

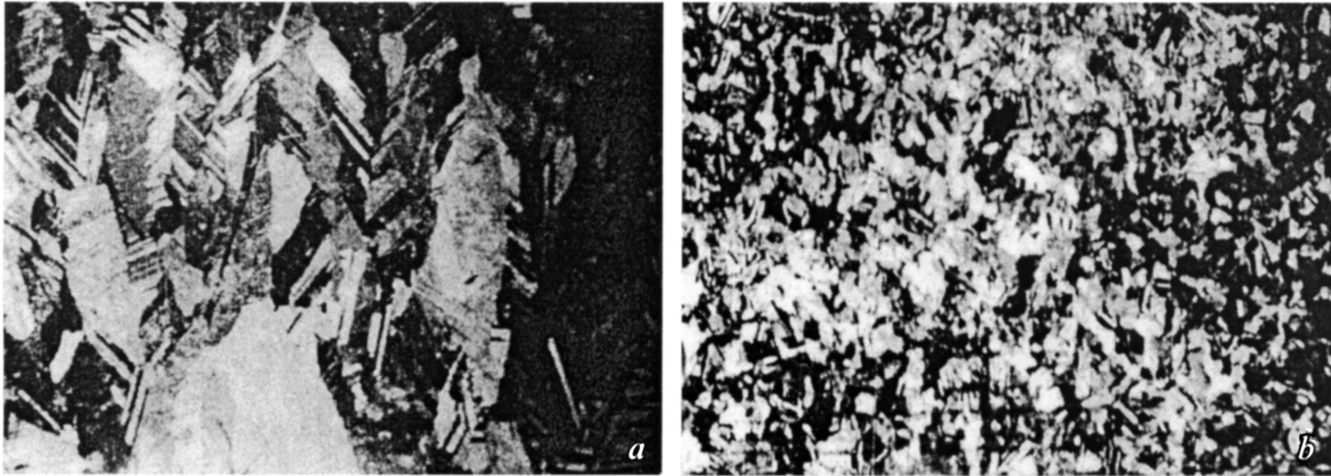


Рис. 1. Микрофотографии поликристаллов ZnSe: *a* — образца, выращенного из паровой фазы, *b* — того же образца после деформации и рекристаллизации.

дом на установке, аналогичной установке типа „А“, описание которой приведено в [3]. Схема направлений теплового потока в измерительной ячейке прибора относительно текстуры образцов и приложенного при деформации давления приведена на рис. 2. Измерения κ проводились как в условиях, когда тепловой поток через образец и преимущественное направление роста кристаллитов совпадали, так и в условиях их взаимной перпендикулярности. Погрешность определения κ во всем исследованном диапазоне температур не превышала 2% по отношению к измеряемой величине.

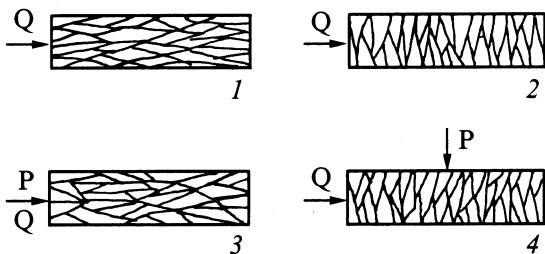


Рис. 2. Схематическое изображение текстуры, направлений теплового потока Q при проведении измерений κ и деформирующего напряжения P в образцах 1–4.

Полученные экспериментальные данные о коэффициенте теплопроводности образцов ZnSe, имеющих разную технологическую историю и разное направление теплового потока относительно текстуры образцов, представлены на рис. 3. Обозначения кривых на рис. 3 соответствует номерам образцов на рис. 2. Данные для κ монокристаллического ZnSe из работы [2] также приведены на рис. 3. Как видно из этого рисунка, величина и температурная зависимость κ поликристаллических образцов ZnSe близки к данным для κ монокристалла ZnSe из работы [2].

Температурные зависимости $\kappa(T)$ исследованных образцов 1–4 в области $T > 300$ К практически совпадают. В низкотемпературной области измерений эксперимен-

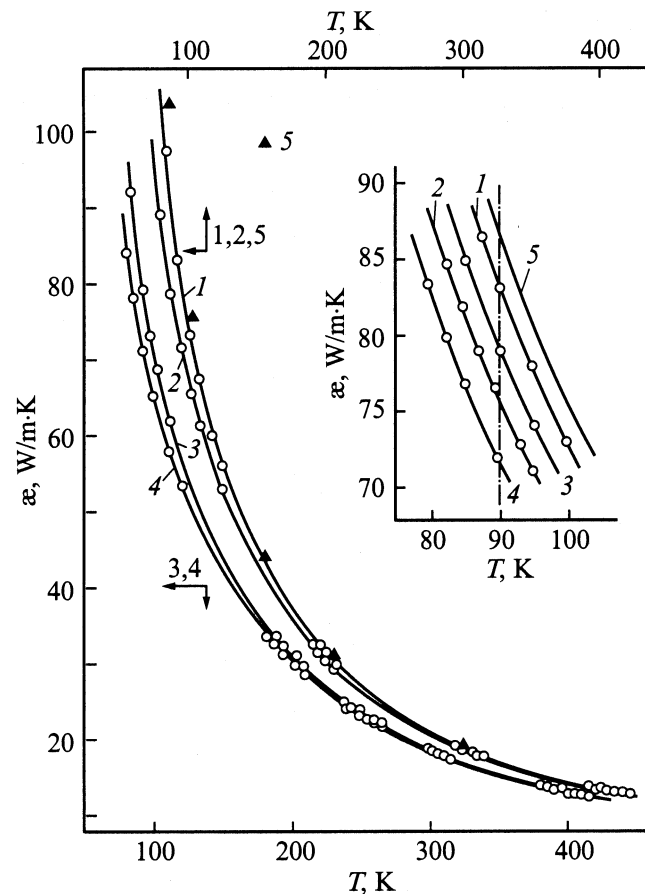


Рис. 3. Температурные зависимости коэффициента теплопроводности κ поликристаллических образцов ZnSe. Цифры 1–4 на кривых соответствуют нумерации образцов на рис. 2. 5 — κ монокристалла ZnSe [2].

тальные результаты обнаруживают наличие анизотропии κ поликристаллического ZnSe относительно направления роста кристаллитов, из которых состоит образец. При 80 К коэффициент теплопроводности образца 1, в котором направления теплового потока и роста кристалла совпадают, на 14% выше, чем κ образца 2, в котором направления теплового потока и роста кристалла взаимно перпендикулярны (кривые 1 и 2 на рис. 3 соответственно). Коэффициент теплопроводности поликристаллических образцов, подвергнутых дополнительно деформации и рекристаллизации (образцы 3 и 4), также имеет анизотропию в зависимости от направления теплового потока через образец.

Рассмотрим возможные компоненты, вносящие вклад в общую теплопроводность исследованных образцов. Поскольку электросопротивление ZnSe велико, вклад электронной компоненты в теплопроводность образцов пренебрежимо мал. Ввиду оптической прозрачности ZnSe можно было ожидать наличия в нем переноса тепла электромагнитным излучением. Нами проведена оценка величины фотонной составляющей теплопроводности κ_{phot} в исследованных образцах по формуле Генцеля [4]. При расчетах κ_{phot} использованы значения коэффициента поглощения, вычисленные из экспериментальных данных о прозрачности исследованных образцов. Значения коэффициента преломления взяты из работы [5]. Оценка показала, что вклад κ_{phot} в низкотемпературной области измерений не существует, а при 300 К составляет 2%, при 400 К — 6% от общей теплопроводности. Таким образом, в исследованном интервале температур перенос тепла в кристаллах ZnSe осуществляется в основном колебаниями кристаллической решетки; учитывать вклад κ_{phot} в κ образцов необходимо лишь в области 300–400 К.

Поскольку исследованные образцы ZnSe имеют кубическую структуру, наблюдаемую в эксперименте в низкотемпературной области измерений, анизотропию κ невозможно объяснить анизотропией упругих свойств кристаллической решетки. Анизотропию κ в исследованных образцах поликристаллического ZnSe можно пытаться объяснить наличием преимущественного направления межкристаллитных границ и наличием в образцах ориентированных дислокаций. Для выяснения роли границ в рассеянии фононов и снижении κ в поликристаллическом ZnSe рассчитана длина свободного пробега фононов этого материала. Решеточная теплопроводность диэлектриков κ_{ph} , согласно кинетическому соотношению Дебая, равна

$$\kappa_{\text{ph}} = \frac{1}{3} C_v v l, \quad (1)$$

где C_v — объемная теплоемкость кристалла, v — средняя скорость звука, l — средняя длина свободного пробега фононов. Экспериментальные данные κ_{ph} селенида цинка позволяют по формуле (1) оценить величину средней длины свободного пробега фононов при различных температурах. Необходимые при расчетах l

данные C_v для ZnSe взяты из работы [6], а v — из [7]. Длина свободного пробега фононов в зависимости от направления теплового потока относительно направления роста кристаллитов в исследованных поликристаллах ZnSe имеет значение $l = (1.3-11) \cdot 10^{-7}$ м при 80 К и $2.2 \cdot 10^{-9}$ м для всех образцов при 400 К. Сопоставление l в поликристаллическом ZnSe с размерами кристаллитов 2 мм показывает, что граничное рассеяние не оказывает какого-либо заметного влияния на величину κ в исследованной области температур.

Рассмотрим теперь дислокационную структуру исследованных образцов. Известно, что рост кристаллов соединений группы A^2B^6 происходит посредством механизма винтовых дислокаций, направление оси которых совпадает с направлением роста кристалла [8], поэтому и исследованные образцы содержат винтовые дислокации с преимущественной ориентацией в направлении роста кристаллов.

Тепловое сопротивление кристаллической решетки W , связанное с рассеянием фононов на дислокациях, согласно [9], можно представить в виде

$$W_d = kL\sigma \sin \alpha, \quad (2)$$

где L — длина дислокации, σ — сечение рассеяния дислокации, α — угол между осью дислокации и градиентом температуры, k — константа для определенной частоты фононов. Из (2) следует, что рассеяние фононов дислокациями уменьшается при уменьшении угла между градиентом температуры и осью дислокации. При проведении измерений κ поликристаллические образцы ZnSe ориентировались таким образом, что направление винтовых дислокаций, возникших в процессе роста образцов, совпадало с направлением теплового потока (образец 1) или было перпендикулярно тепловому потоку (образец 2). Коэффициент теплопроводности образца 1, в котором ориентация дислокаций совпадает с направлением теплового потока, больше, чем κ образца 2, в котором оси дислокаций и тепловой поток перпендикулярны друг другу. Таким образом, наличие анизотропии коэффициента теплопроводности поликристаллического ZnSe можно связать с наличием в нем дислокаций, ориентированных в направлении роста кристалла. Тепловое сопротивление, обусловленное дислокациями, определено по экспериментальным значениям теплового сопротивления образцов 1 и 2: $W_d = W_2 - W_1$, где W_1 — тепловое сопротивление образца 1, а W_2 — образца 2. Для исследованных образцов ZnSe в интервале температур 80–400 К W_d оказалось постоянным.

В поликристаллах ZnSe, подвергнутых дополнительно деформации и рекристаллизации, κ уменьшается одинаково как в образцах, в которых направления теплового потока и деформирующего напряжения совпадают, так и в образцах, в которых эти направления взаимно перпендикулярны. Следовательно, деформация создает в кристалле дефекты, которые уменьшают теплопроводность вне зависимости от направления теплового потока

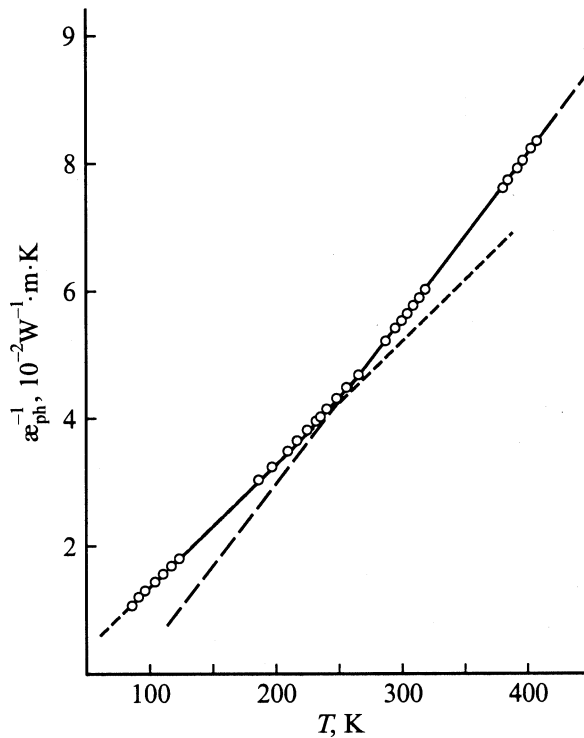


Рис. 4. Температурная зависимость теплового сопротивления решетки ($W = \kappa_{ph}^{-1}$) поликристалла ZnSe (образец 1).

через образец относительно деформирующего напряжения. Анизотропия же коэффициента теплопроводности относительно направления роста поликристалла, сохраняется и после деформации и рекристаллизации, что можно считать свидетельством сохранения преимущественной ориентации дислокаций и после процесса деформации и рекристаллизации образцов.

На рис. 4 представлена температурная зависимость теплового сопротивления решетки поликристаллического ZnSe (образец 1). Как видно из этого рисунка в области 270 К происходит изменение наклона зависимости $W(T)$. Аналогичные температурные зависимости W наблюдаются и для образцов 2–4. Как известно, температурная зависимость теплового сопротивления реальных кристаллов может быть представлена в виде

$$W = BT + C. \quad (3)$$

Коэффициент B , определяющий наклон прямой зависимости $W(T)$, характеризует вещество, C — примеси. Поскольку $B \sim \gamma^2/\theta^3$ (γ — параметр Грюнрайзена, θ — температура Дебая) [10], изменение величины γ^2/θ^3 определяет изменение наклона температурной зависимости теплового сопротивления. Значения γ и θ для акустических продольных (LA) и поперечных (TA) фоновых ветвей различны. Ввиду этого отношение γ^2/θ^3 (следовательно, и B) может изменяться при изменении вклада в теплоперенос от LA и TA акустических фононов.

Изменение наклона $W(T)$, связанное с изменением вклада LA- и TA-фононов в теплоперенос, наблюдалось в однотипном с ZnSe соединении ZnS при температуре, когда возбуждены все TA-фононы, а число LA-фононов продолжает расти с ростом температуры [11]. Из фоновонного спектра ZnSe [12] следует, что для ZnSe аналогичное изменение доли LA-фононов в теплопереносе должно произойти в области 100–250 К. Однако, как видно из рис. 4, наклон зависимости $W(T)$ в этой области температур не претерпевает изменений. Отсутствие особенностей на зависимости $W(T)$ исследованных образцов при $T < 270$ К становится понятным, если рассмотреть величину γ^2/θ^3 для LA и TA фоновых ветвей. Используя значения γ и θ из работы [12], мы определили, что величина γ^2/θ^3 отличается для TA и LA ветвей ZnSe в 1.2 раза. Ввиду этого в ZnSe участие дополнительного числа LA фононов в теплопереносе не изменяет величину B заметным образом в отличие от ZnS, где отношение γ^2/θ^3 для TA и LA ветвей отличается более чем в 3 раза.

При 280 К в ZnSe полностью возбуждены TA и LA фоновые ветви (для TA и LA фоновых ветвей θ равна 101 и 280 К соответственно [12]). В этой области температур начинают возбуждаться оптические фононы, для которых характеристические температуры поперечных и продольных ветвей соответственно равны 300 и 330 К [12]. Оптические фононы, имеющие малую дисперсию, не вносят заметного вклада в теплоперенос. Поскольку энергетический зазор между акустическими и оптическими ветвями ZnSe незначителен, возможно рассеяние акустических фононов оптическими, что может являться причиной повышения теплового сопротивления решетки и увеличения наклона зависимости $W(T)$ исследованных образцов в области температур $T > 270$ К.

Таким образом, в результате экспериментального исследования определена температурная зависимость коэффициента теплопроводности поликристаллического селенида цинка, полученного методом осаждения из паровой фазы. Установлено, что в исследованном интервале температур на величину κ поликристаллического ZnSe рассеяние фононов на границах кристаллитов, средний размер которых равен 2 мкм, не оказывает заметного влияния. В текстурированных поликристаллических образцах ZnSe в области температур 80–200 К наблюдается существенная анизотропия коэффициента теплопроводности, которая объясняется рассеянием фононов в них винтовыми дислокациями, ориентированными в направлении роста кристалла. Дополнительная деформация и рекристаллизация снижают коэффициент теплопроводности поликристаллических образцов ZnSe независимо от направления теплового потока относительно деформирующего напряжения. Наблюдающееся при 270 К изменение наклона зависимости $W(T)$ исследованных образцов обусловлено рассеянием акустических фононов оптическими фононами в высокотемпературной области измерений.

Список литературы

- [1] Ф.К. Волынец. *Опт.-мех. пром-сть* **11**, 39 (1978).
- [2] G.A. Slack. *Phys. Rev. B* **6**, *10*, 3791 (1972).
- [3] Е.Д. Девяткова, А.В. Петров, И.А. Смирнов, Б.Я. Мойжес. *ФТТ* **2**, *4*, 738 (1960).
- [4] L. Genzel. *Z. Phys.* **135**, *2*, 177 (1953).
- [5] *Акустические кристаллы. Справочник* / Под ред. М.П. Шаскольской. Наука, М. (1982). 632 с.
- [6] Н.М. Kagaya, T. Soma. *Phys. Stat. Sol. (b)* **134**, *1*, K101 (1986).
- [7] В.Н. Lee. *J. Appl. Phys.* **41**, *7*, 2988 (1970).
- [8] *Физика и химия соединений $A^{II}B^{VI}$* / Под ред. С.А. Медведева. Мир, М. (1970). 624 с.
- [9] В.С. Оскотский, И.А. Смирнов. *Дефекты в кристаллах и теплопроводность*. Наука, Л. (1972). 160 с.
- [10] G.A. Slack. *Solid State Phys. Vol. 34*. Academic Press, N. Y. (1979). P. 1.
- [11] Н.В. Лугуева, С.М. Лугуев. *ФТТ* **44**, *2*, 251 (2002).
- [12] D.N. Talwar, M. Vandevyver, K. Kunc, M. Zigone. *Phys. Rev. B* **24**, *2*, 741 (1981).