

Общероссийский математический портал

Г. Г. Гаджиев, Ш. М. Исмаилов, А. И. Дадашев, Тепловые свойства керамик на основе соединений $A^{II}B^{VI}$, *ТВТ*, 1993, том 31, выпуск 3, 390–394

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 18.97.14.90

9 декабря 2024 г., 16:18:22



УДК 536.21

ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА КЕРАМИК НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ А^{II}В^{VI}.

© 1993 г. Г. Г. Гаджиев, Ш. М. Исмаилов, А.И. Дадашев

Институт физики, Дагестанский научный центр РАН, г. Махачкала

Поступила в редакцию 19.10.92 г.

Исследована температурная зависимость теплопроводности, температуропроводности, теплоемкости, коэффициента термического расширения, скорости распространения ультразвука поликристаллической оптической керамики на основе ZnS, ZnSe, CdTe и ZnTe, полученной методом рекристаллизационного вакуумного прессования и сублимационно-конденсационным методом в интервале 300 - 1200 К.

Показано, что основной вклад в λ вносит решеточная составляющая $\lambda_r \sim T^{-1.2}$. В ряду ZnS - CdTe наблюдается увеличение c_p , α и уменьшение λ , v , что свидетельствует о возрастании ангармоничности тепловых колебаний решетки. По экспериментальным данным λ , α , c_p , v рассчитаны температурные зависимости модулей Юнга, сдвига, коэффициента Пуассона, постоянной Грюнайзена, термостойкости и энергии активации разрушения.

Поликристаллическая оптическая керамика на основе халькогенидов цинка и кадмия прозрачна в инфракрасной области, изотропна, обладает высокой механической и термической стойкостью [1], благодаря чему нашла широкое применение в качестве элементов конструкционной оптики.

Однако зависимость от температуры таких важных параметров, как теплопроводность (λ), температуропроводность (a), теплоемкость (c_p), термический коэффициент линейного расширения (α), скорость распространения ультразвука (v), исследована недостаточно. Имеются данные по λ , c_p , α , v моно- и поликристаллических ZnS, ZnSe, ZnTe и CdTe лишь в интервале 100 - 400 К и по температурной зависимости параметров элементарной ячейки аналогов оптической керамики [2 - 9].

В данной работе исследована температурная зависимость теплопроводности, теплоемкости при постоянном давлении, температуропроводности, коэффициента термического расширения (КТР), скорости распространения ультразвука оптической поликристаллической керамики на основе ZnS, ZnSe, ZnTe и CdTe от 300 до 1200 К, изготовленной методом горячего прессования (КО) и сублимационно-конденсационным методом (ПО). Образцы для исследований были получены в НИТИОМ НЦ ГОИ им. С.И. Вавилова (г. Санкт-Петербург).

Теплопроводность измерялась абсолютным компенсационным методом [10], теплоемкость и температуропроводность – на установке, реализующей метод температурных волн [11]. Относительные погрешности измерений λ , c_p и a при 1000 К составляли 6, 4 и 8% соответственно.

КТР измерялся кварцевым емкостным dilatометром (300 - 1050 К). Чувствительность установки к смещению составляла 10^{-9} м, погрешность измерения 3%. Скорость ультразвука (продольных и поперечных волн) измерялась эхо – импульсным методом.

На рис. 1 представлена температурная зависимость теплопроводности и теплоемкости керамики на основе ZnS(КО-2), ZnSe(КО-41), CdTe(КО-61) и ZnTe, полученной рекристаллизационным вакуумным прессованием, а в табл. 1 – экспериментальные данные по λ , α , c_p , a , энергии активации разрушения (U) КО и сублиматов ПО-2(ZnS), ПО-4(ZnSe), ПО-6(CdTe) при 300 К.

При высоких температурах теплопроводность полупроводников можно представить в виде $\lambda = \lambda_r + \lambda_e + \Delta\lambda$, где λ_r и λ_e – решеточная и электронная составляющие, а $\Delta\lambda$ – дополнительная теплопроводность, обусловленная либо биполярной термодиффузией электронно-дырочных пар ($\lambda_{бп}$), либо внутренним электромагнитным излучением (фотонная теплопроводность λ_{ϕ}). Для исследованных образцов величиной λ_e и $\lambda_{бп}$ можно пренебречь, так как их электропроводность меньше 10^{-6} Ом⁻¹см⁻¹.

Для реальных кристаллов при высоких температурах наиболее точную оценку решеточной теплопроводности в зависимости от температуры дает формула Лейбфрида–Шлемана [12]

$$\lambda = K \frac{A \theta_D^3 \delta}{\gamma^2 T} \quad (1)$$

Здесь K – постоянная; A – средний атомный вес; θ_D – характеристическая температура Дебая; δ – объем, приходящийся на один атом; γ – посто-

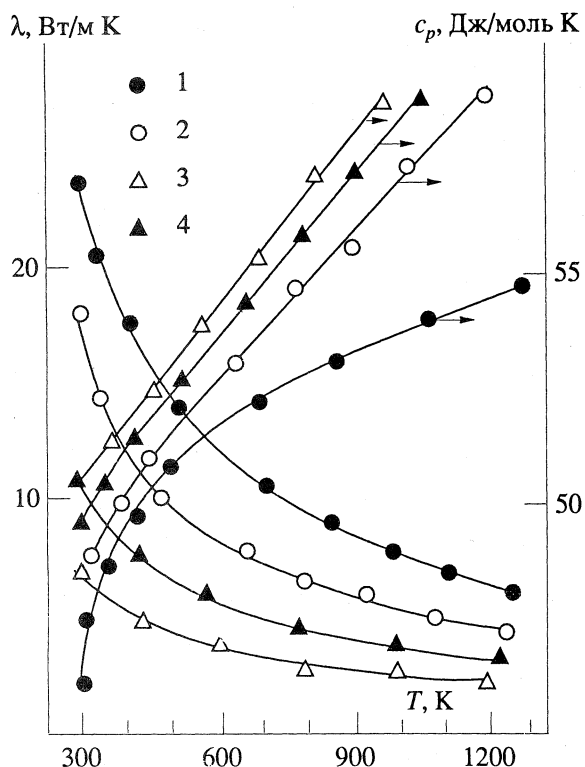


Рис. 1. Температурная зависимость теплопроводности и теплоемкости КО: 1 – ZnS, 2 – ZnSe, 3 – CdTe, 4 – ZnTe.

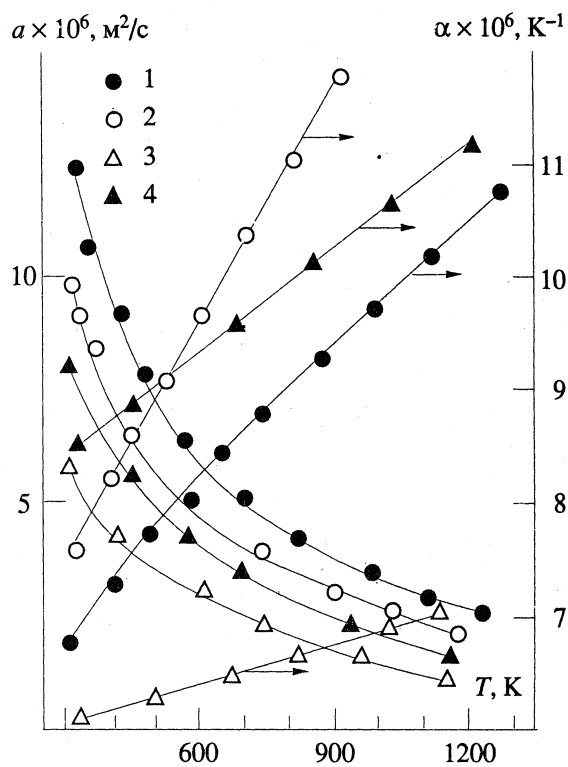


Рис. 2. Температурная зависимость КТП и температуропроводности КО: 1 – ZnS, 2 – ZnSe, 3 – CdTe, 4 – ZnTe.

янная Грюнаизена, которая рассчитывается по уравнению

$$\gamma = 3\alpha\beta_s V / c_p \quad (2)$$

Здесь β_s – адиабатическая сжимаемость.

Считалось, что для широкого класса полупроводников постоянная Грюнаизена $\gamma = 2$ и не изменяется. Однако эксперименты [5] показали, что γ различна для отдельных классов полупроводников, изменяется с температурой и является основным показателем степени ангармоничности тепловых колебаний решетки, ответственна за усиление или ослабление температурной зависимости решеточной теплопроводности [13]. По экспериментальным данным α , c_p , β_s по (2) авторами рассчитана зависимость $\gamma(T)$ (табл. 3).

В изотропных кристаллах, где отсутствуют фазовые переходы, модуль адиабатической сжи-

маемости вплоть до плавления можно оценить с точностью 2.5% по скорости распространения ультразвука [14].

Температурная зависимость решеточной теплопроводности, исходя из формулы (1), показывает, что для исследованных составов $\lambda_p \sim T^{-(1.2-1.1)}$, т.е. имеется отклонение от закона Эйкена $\lambda_p \sim T^{-1}$. На это указывает и оценка длины свободного пробега фононов, полученная из формулы Дебая

$$l = \frac{3\lambda_p}{c_v v} \quad (3)$$

При высоких температурах, когда $T \gg \theta_D$ теплоемкость при постоянном объеме принимает постоянное значение, скорость звука меняется незначительно (табл. 2) и определяющую роль игра-

Таблица 1. Теплофизические свойства оптической керамики при 300 К

Параметры	ZnS		ZnSe		CdTe	
	КО-2	ПО-2	КО-41	ПО-4	КО-61	ПО-6
λ , Вт/м К	23.72	21.53	17.70	16.02	7.45	6.12
$\alpha \times 10^6$, К ⁻¹	6.63	6.98	7.48	8.24	5.98	6.64
c_p , Дж кг ⁻¹ К ⁻¹	471.6	473.2	332.4	333.2	208.9	210.0
$a \times 10^6$, м ² /с	12.34	11.29	10.11	9.23	6.09	5.10
v , м/с	3107	3085	2610	2590	1750	1736
$U \times 10^{-6}$, Вт/м	14.08	13.2	8.89	7.54	6.96	5.41

ет длина свободного пробега фононов (l). По нашим оценкам $l \sim T^{-(1.2-1.0)}$.

При температурах выше 500 К для исследованных составов экспериментальные данные по λ превышают λ_p , а разность $\lambda - \lambda_p$ растет как $\sim T^3$. Приписав эту разность фотонной составляющей теплопроводности (λ_ϕ), по данным коэффициентов преломления и поглощения [1] авторами по формуле Генцеля рассчитана λ_ϕ . Сумма $\lambda_p + \lambda_\phi$ дает хорошее согласие с экспериментальными данными.

Теплоемкость при постоянном давлении (рис. 1) исследованных составов с температурой растет, что связано с ростом ангармонизма тепловых колебаний с повышением температуры. Экспериментальные данные по c_p выше значений, соответствующих закону Неймана-Коппа, т.е. больше $3nR$ (n – число атомов в молекуле, R – универсальная газовая постоянная), как и теплоемкость при постоянном объеме $c_V = c_p - 9\alpha^2 VT\beta_s$. Теория теплоемкости твердых тел по Дебаю представлена в гармоническом приближении и не учитывает вклады ангармонических и вакансионных составляющих в c_V при высоких температурах. В данной работе по формуле, предложенной авторами [15], оценены вклады ангармонической и вакансионной составляющих в c_V . Эта разность составляет 12 - 14% от c_V .

Температурная зависимость c_p была также рассчитана по эмпирическому уравнению Мейера-Келли:

$$c_p = a + bT - cT^{-2} \quad (4)$$

Постоянные a , b , c оценены по методу [14] и для исследованных составов представлены в табл. 2.

Сравнение расчетных данных с экспериментальными дает удовлетворительное согласие в пределах $\pm 3\%$.

На рис. 2 представлена температурная зависимость КТР и теплопроводности керамик КО. Исследованию теплового расширения рассматриваемых соединений посвящен ряд работ [4 - 6]. Однако почти во всех этих работах отсутствуют сведения о технологической предыстории исследуемых образцов, чем возможно и объясняются наблюдаемые различия в экспериментах.

Таблица 2.

Постоянные величины	ZnS	ZnSe	ZnTe	CdTe
a	48.547	46.594	47.982	46.688
b	7.892×10^{-3}	1.052×10^{-2}	1.179×10^{-2}	1.338×10^{-2}
c	5.127×10^5	1.654×10^5	3.134×10^5	6.423×10^4

КТР всех исследованных нами соединений ZnS, ZnSe, ZnTe и CdTe в интервале 300 - 1000 К растет с температурой, что объясняется увеличением асимметрии потенциала взаимодействия, а следовательно, ангармоничности колебаний решетки с ростом температуры. КТР халькогенидов цинка возрастает с порядковым номером халькогена, а теплопроводность уменьшается, что связано с ослаблением химической связи и ростом ангармоничности тепловых колебаний с увеличением среднего атомного веса соединений (косвенно связано с температурой Дебая и плавления).

Наблюдаемое различие в температурном коэффициенте КТР (наклоны кривых $\alpha(T)$), возможно, объясняется различием концентраций свободных носителей и примесей в исследуемых образцах. Известно, что расслабление ковалентных связей между атомами, вызванное как самими примесями, так и свободными носителями заряда, влекут за собой уменьшение упругих постоянных, а следовательно, и увеличение α .

Следует отметить, что λ , α керамик КО выше, чем у ПО (примерно на 10 - 14%), а КТР меньше, хотя теплоемкости их почти одинаковы. Кроме этого, наблюдается анизотропия α по направлению и перпендикулярно прессованию. Сублиматы ПО имеют большую зернистость по сравнению с КО.

Наблюдается четкая корреляция между теплопроводностью КТР, теплоемкостью, скоростью распространения ультразвука, температурой Дебая и плавления в ряду ZnS \rightarrow ZnSe \rightarrow ZnTe \rightarrow CdTe.

Авторами по экспериментальным данным скорости распространения продольных и поперечных волн рассчитаны механические свойства (модули Юнга E , сдвига G , адиабатической сжимаемости β_s , коэффициент Пуассона μ) в зависимости от температуры (табл. 3). Имеется явная связь между λ , α , v и E , G , β_s , μ , т.е. чем больше решеточная теплопроводность и скорость звука, тем выше значения упругих констант (табл. 2).

По данным λ , c_p , α оценены важнейшие характеристики прочностных свойств керамик – энергия активации разрушения $U = \epsilon c_p / \alpha$ ($\epsilon = 0.2$ – относительное удлинение, при котором межатомная связь теряет устойчивость и разрывается [15]) и термостойкость, определяемая разностью температур, при которой возникают напряжения, близкие к пределу прочности при быстром нагреве и охлаждении: $R = \sigma(1 - \mu) / E\alpha$. В условиях стационарного режима термостойкость $R' = R\lambda$, а при нагреве или охлаждении с постоянной скоростью $R'' = Ra$. Исследованная керамика обладает достаточно высокой термостойкостью по сравнению с другими оптическими материалами.

Таблица 3.

Параметры	ZnS(КО-2)			ZnSe(КО-41)			ZnTe(доликр.)			CdTe(КО-61)		
	Т, К			Т, К			Т, К			Т, К		
	300	600	1000	300	600	1000	300	600	1000	300	600	1000
ρ , г/см ³	4.079	4.056	4.013	5.266	5.225	5.169	5.636	5.593	5.53	5.852	5.817	5.772
v , см ³	23.83	23.99	24.25	27.40	27.60	27.90	34.22	34.51	34.80	34.04	34.27	34.59
λ , Вт м ⁻¹ К ⁻¹	23.72	11.43	5.93	17.70	7.71	4.17	11.65	5.63	3.67	7.45	3.67	2.33
$\alpha \times 10^6$, К ⁻¹	6.63	8.27	9.82	7.48	9.73	12.52	8.28	9.35	10.51	5.98	6.33	6.79
c_p , Дж моль ⁻¹ К ⁻¹	45.96	51.50	53.65	47.98	52.50	56.81	49.46	54.05	59.06	49.99	54.96	61.02
c_v	44.22	50.38	50.8	47.25	51.3	51.8	49.14	52.14	54.31	49.38	51.24	51.85
$\alpha \times 10^6$, м ² /с	12.35	5.84	3.32	10.11	4.45	2.68	8.06	3.78	2.17	6.09	2.80	1.63
γ	0.74	0.82	0.92	0.84	0.95	1.02	0.88	0.88	0.86	0.62	0.61	0.59
v , м/с	3107	3074	3030	2610	2580	2526	2231	2196	2150	1750	1675	1570
$\beta_s \times 10^{-11}$, Па	7.66	7.38	6.91	6.66	6.36	5.87	5.08	4.82	4.46	4.25	4.00	3.66
$E \times 10^{-11}$, Па	7.91	7.65	7.47	7.17	6.99	6.77	5.56	5.38	5.09	3.49	3.19	2.79
$G \times 10^{-11}$, Па	3.24	3.15	3.06	2.91	2.83	2.73	2.29	2.21	2.09	1.47	1.34	1.16
μ	0.226	0.228	0.231	0.233	0.236	0.241	0.223	0.22	0.22	0.190	0.192	0.196
$U \times 10^{-6}$, Вт/м	14.08	12.62	10.70	0.89	7.48	6.29	6.72	5.21	4.19	6.98	7.10	7.26
R , К	115.5	93.6	79.0	103.0	79.0	62.0	-	-	-	128.0	122.0	114.0
R' , Вт/м	2.74	1.15	0.6	1.82	0.68	0.34	-	-	-	0.95	0.45	0.26
$l \times 10^8$, м	1.19	5.26	2.78	1.17	0.506	0.262	0.92	0.54	0.21	1.05	0.44	0.258

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тез. докл. VIII Всес.совещ. "Кристаллические оптические материалы". М. 1992.
2. Slack G. // Phys. Rev. (B). 1972. V. 6. N. 10. P. 3791.
3. Chunc D.H., Bulssem W.R. // Appl. Rhys. 1967. V. 38. N. 6. P. 2535.
4. Matsuo Kagaya, Some T. // Phys. Stat. Sol (B). 1987. V. 142. P. 411.
5. Roberts R.B., Sabine T.M. // Aust. J. Phys. 1981. V. 34. P. 701.
6. Roberts R.B., John Hase // 8 Int. Expans. Sump. N. Y. - London. 1984. P. 400.
7. Abousehey A.M., Basha H.M., Sharkawy A. // High Temp - High Press. 1990. V. 21. P. 187.
8. Keleman F., Cruseanu E., Niculescu A. // Phys. Stat. Sol. 1965. V. 11. P. 867.
9. Иоффе А.Ф. // ФТТ. 1963. № 5. С. 3336.
10. Амирханов Х.И. // Изв. АН АзССР. 1946. № 4. С. 3.
11. Филипов Л.П. Измерение теплофизических свойств веществ. М.: Энергоиздат, 1984. 105 с.
12. Драбл Дж., Голдемит Г. Теплопроводность полупроводников. М.: ИЛ, 1963. 266 с.
13. Slack G. // Solid Stat. Phys. 1979. V. 34. P. 1.
14. Цагарейшвили Д.Ш. Методы расчета термических и упругих свойств кристаллических неорганических веществ. Тбилиси: 1987. 169с.
15. Расулов С.М. // ТВТ. 1988. Т. 26. № 1. С. 81.