

Теплопроводность монокристаллов со структурой флюорита: фторид кадмия

© П.А. Попов, П.П. Федоров*, В.В. Осико*

Брянский государственный университет им. акад. И.Г. Петровского,
Брянск, Россия

* Научный центр лазерных материалов и технологий
Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН,
Москва, Россия

E-mail: tfbgubry@mail.ru

(Поступила в Редакцию 28 мая 2009 г.

В окончательной редакции 17 июля 2009 г.)

Методом стационарного продольного теплового потока в интервале температур 50–300 К исследована теплопроводность монокристаллов дифторидов Ca, Sr, Ba и Cd, а также образцов CdF₂, легированных 3 mol.% NdF₃, 15 mol.% HoF₃ и 10 mol.% ErF₃. Теплопроводность матриц убывает в ряду CaF₂–SrF₂–BaF₂–CdF₂. Рассчитанная из экспериментальных данных температурная зависимость средней длины свободного пробега фононов для этих кристаллов имеет различный характер. В качестве причины интенсивного фононного рассеяния в нелегированном образце CdF₂ предполагаются особенности процессов фонон-фононного рассеяния. Образование гетеровалентных твердых растворов дифторида кадмия и трифторидов редкоземельных элементов сопровождается кардинальным снижением теплопроводности и изменением ее характера от типичного для диэлектрических монокристаллов до типичного для стеклообразных материалов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 08-03-12080офи, государственного контракта № 02.513.12.3029 и программы Минобрнауки РФ „Развитие научного потенциала высшей школы“ (грант 2.1.1/422).

1. Введение

Кристаллы дифторидов MF₂ ($M = \text{Ca, Sr, Ba, Cd}$) со структурой флюорита (пространственная группа $Fm\bar{3}m$) представляют интерес в качестве материалов для фотоники [1], в связи с чем особое значение имеют данные по их теплопроводности. Фторид кадмия, легированный трехвалентными элементами, является основой перспективных лазерных материалов [2], материалов для оптической записи информации и динамической голографии [3,4]. Дифторид кадмия стоит особняком в ряду кристаллов MF₂. Он имеет самый малый параметр решетки среди кристаллов со структурой флюорита. При уменьшении ионного радиуса катиона этот структурный тип становится неустойчивым, и, начиная с дифторида марганца, стабильной становится тетрагональная структура рутила. Параметр решетки CdF₂ близок к параметру решетки CaF₂, при этом молекулярная масса и плотность его существенно выше, а температура Дебая и температура плавления существенно ниже.

К настоящему времени известно несколько работ по теплопроводности нелегированных CaF₂, SrF₂, BaF₂ в различных температурных диапазонах (см., например, [5–7]). Данные по теплопроводности BaF₂ противоречивы (см. [8]). Как указывают авторы [7], величина теплопроводности убывает в ряду CaF₂–SrF₂–BaF₂ в соответствии с увеличением молекулярного веса соединения. Нам удалось найти только одно указание на величину теплопроводности CdF₂: $k = 2.65 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,

причем не указана температура, к которой относится эта величина [9].

В работах [8,10–15] было показано, что гетеровалентное ионное замещение при легировании кристаллов CaF₂, SrF₂ и BaF₂ редкоземельными элементами (РЗЭ) приводит к существенному снижению теплопроводности этих материалов, структура которых при этом остается флюоритоподобной. Однако характер этого снижения оказался различным для указанных кристаллических матриц.

Целью настоящего исследования является изучение особенностей температурной зависимости теплопроводности кристаллов на основе слабо изученного дифторида кадмия. Объектами нашего исследования служили нелегированные образцы монокристаллических CaF₂, SrF₂, BaF₂ и CdF₂, а также растворы Cd_{0.97}Nd_{0.03}F_{2.03}, Cd_{0.85}Ho_{0.15}F_{2.15} и Cd_{0.90}Er_{0.10}F_{2.10}. Предварительные данные по исследованию матриц CaF₂, SrF₂ и BaF₂ опубликованы в [8,14,15].

2. Эксперимент

Монокристаллы были выращены методом вертикальной направленной кристаллизации. Результаты определения химического состава CaF₂ [14], SrF₂ [15] и BaF₂ [8] свидетельствуют о высокой степени чистоты изученных кристаллов. Концентрация примесей в исследованном образце CdF₂, определенная методом рентгеновского флуоресцентного микроанализа на установ-

ке Oxford ED-2000 с точностью 0.01 wt.%, приведена в табл. 1. Теплопроводность $k(T)$ измерялась методом стационарного продольного потока в интервале 50–300 К. Аппаратура и методика измерений описаны в [16], погрешность определения величины теплопроводности не превышала 5%.

Результаты измерений $k(T)$ нелегированных кристаллов MF_2 представлены графически на рис. 1. Обращает на себя внимание тот факт, что величина теплопроводности значительно более легкого, чем BaF_2 , кристалла CdF_2 оказалась во всем исследованном температурном интервале существенно более низкой. При $T = 300$ К она составила всего 4.4 ± 0.2 W/(m·K), а при понижении температуры до $T = 50$ К она не пре-

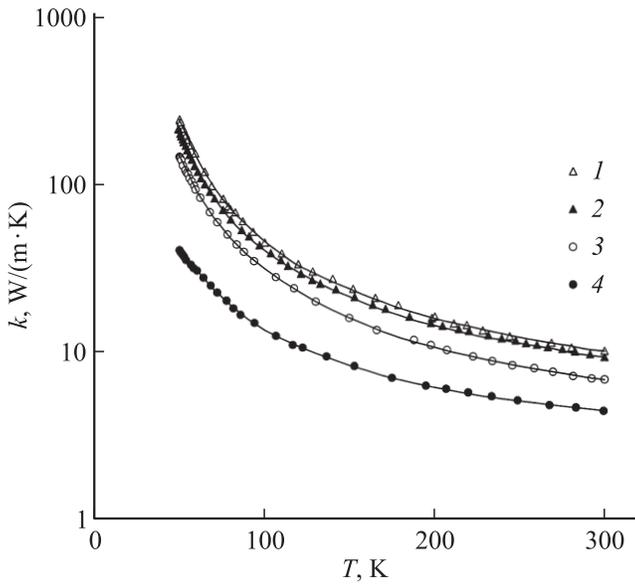


Рис. 1. Температурная зависимость теплопроводности монокристаллов дифторидов. 1 — CaF_2 , 2 — SrF_2 , 3 — BaF_2 , 4 — CdF_2 .

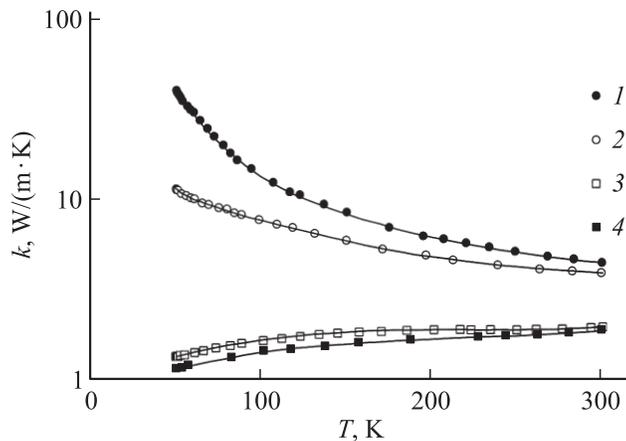


Рис. 2. Температурная зависимость теплопроводности монокристаллов на основе CdF_2 . 1 — CaF_2 , 2 — $Ca_{0.97}N_{0.03}F_{2.03}$, 3 — $Ca_{0.85}Ho_{0.15}F_{2.15}$, 4 — $Cd_{0.90}Er_{0.10}F_{2.10}$.

Таблица 1. Концентрация примесей в исследованном образце монокристалла CdF_2 (ppm)

Элемент	Концентрация	Элемент	Концентрация
Na	—	Y	—
Mg	1026	Zr	—
Al	275	Hf	—
Si	178	Ta	15
P	470	W	—
S	77	Hg	4
Cl	—	Tl	—
K	4200	Pb	32
Ca	3100	Bi	31
Sc	—	Th	10
Ti	—	U	6
V	9	Nb	1
Cr	—	Mo	8
Mn	25	Ag	—
Fe	687	In	111
Co	8	Sn	—
Ni	—	Sb	884
Cu	34	Te	—
Zn	104	I	52
Ga	—	Cs	101
Ge	2	Ba	—
As	19	La	204
Se	—	Ce	11
Br	10	Pr	—
Rb	—	Nd	—
Sr	—		

восходит значение $k = 41$ W/(m·K), что почти в 4 раза ниже, чем у BaF_2 .

Экспериментальные графики $k(T)$ для легированных образцов CdF_2 приведены на рис. 2. Видно, что введение РЗЭ сопровождается значительным снижением теплопроводности во всем исследованном температурном интервале. В случае образцов $Cd_{1-x}R_xF_{2+x}$ ($R = Er, Ho$) с большим содержанием РЗЭ наблюдается рост теплопроводности $k(T)$ с температурой, что характерно не для кристаллических, а для разупорядоченных сред — стекол.

3. Обсуждение результатов

Как известно [17,18], низкое значение теплопроводности и слабость ее температурной зависимости могут свидетельствовать о наличии неоднородностей кристаллической структуры и других центров фоновонного рассеяния. Однако использованная методика выращивания монокристаллов из предварительно очищенной шихты с применением фторирующей атмосферы позволяет получать монокристаллы достаточно высокой степени чистоты (табл. 1). В связи с этим полученные данные по теплопроводности CdF_2 можно считать характерными для этого материала и рассматривать как собственную теплопроводность.

Таблица 2. Физические характеристики дифторидов MF₂

Кристалл	Θ, К	T _m , К	M, а.м.у.	ρ, г/см ³	a, Å	c _{ij} , GPa			v, km/s			
						c ₁₁	c ₁₂	c ₄₄	v _l	v _{S1}	v _{S2}	v
CaF ₂	490	1691	78.08	3.18	5.463	164	53	33.78	6.69	3.26	4.18	4.02
SrF ₂	380	1736	125.62	4.24	5.800	124	45	31.7	5.24	2.73	3.05	3.20
CdF ₂	335	1348	150.41	6.33	5.430	182.70	66.74	21.75	4.81	1.85	3.03	2.46
BaF ₂	287	1628	175.36	4.89	6.196	89.2	40.0	25.42	4.29	2.28	2.24	2.53

Примечание. T_m — температура плавления, M — молекулярная масса, ρ — плотность, a — параметр решетки.

Рассмотрим основные факторы, определяющие величину теплопроводности в рамках фоновой модели теплопередачи в диэлектрических монокристаллах. Среди таких факторов наибольшие затруднения в априорной оценке вызывает средняя длина свободного пробега фононов. В то же время она является важной характеристикой кристаллической структуры.

Попытка рассчитать температурную зависимость средней длины свободного пробега фононов $l(T)$ в монокристаллах CaF₂, SrF₂ и BaF₂ была сделана в [19]. Авторы указанной работы исходили из расчетных данных по теплопроводности и теплоемкости.

Мы провели расчет температурных зависимостей средней длины свободного пробега фононов $l(T)$ в кристаллических матрицах CaF₂, SrF₂, CdF₂ и BaF₂ на основе собственных экспериментальных данных по теплопроводности этих кристаллов. Данные, использованные для расчета, суммированы в табл. 2. Расчет проводился из известного дебаевского выражения $k = C_V v l / 3$, где C_V — теплоемкость единицы объема кристалла, v — средняя скорость распространения фононов (звука). Сведения по экспериментально определенной температурной зависимости теплоемкости кристаллов CaF₂, SrF₂, BaF₂ и CdF₂ были взяты из работ [20–22].

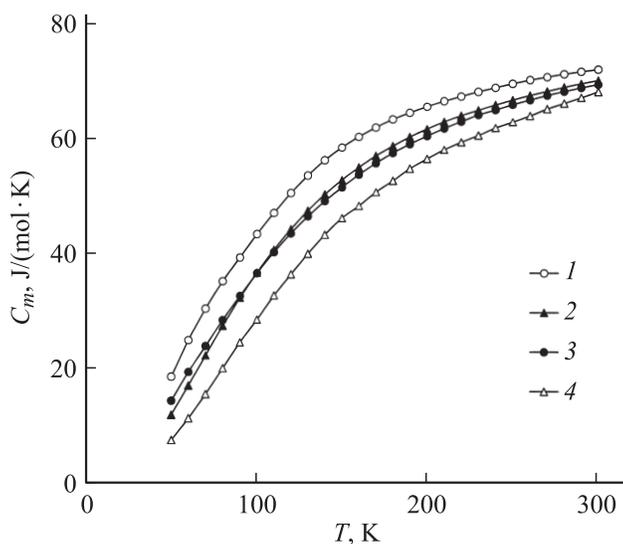


Рис. 3. Температурная зависимость молярной теплоемкости кристаллов MF₂. 1 — BaF₂, 2 — SrF₂, 3 — CdF₂, 4 — CaF₂.

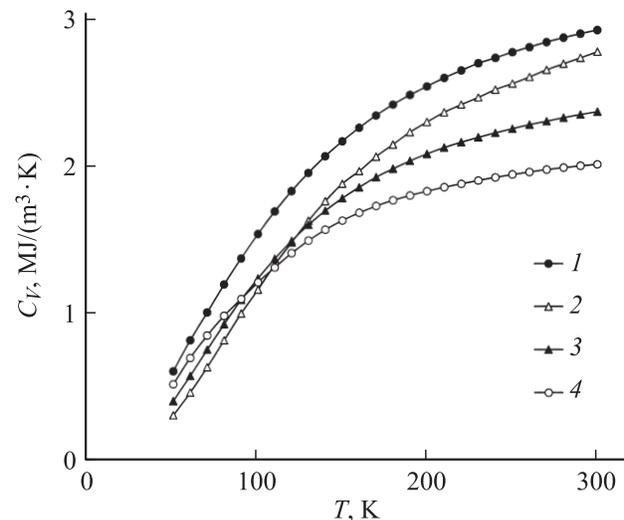


Рис. 4. Температурная зависимость теплоемкости единицы объема кристаллов MF₂. 1 — CdF₂, 2 — CaF₂, 3 — SrF₂, 4 — BaF₂.

Графически температурные зависимости молярной теплоемкости $C_m(T)$ и теплоемкости единицы объема $C_V(T)$ представлены на рис. 3 и 4 соответственно. Видно, что характер температурной зависимости теплоемкости исследованных матриц существенно различается. Молярная теплоемкость в интервале температур 100–300 К убывает в ряду BaF₂–SrF₂–CaF₂–CdF₂, что соответствует увеличению степени ковалентности межатомных связей [23]. Теплоемкость единицы объема C_V в области комнатных температур убывает в ряду CdF₂–CaF₂–SrF₂–BaF₂. При этом различия C_V при T = 300 К весьма значительны.

Оценка средней скорости распространения тепловых фононов v была сделана следующим образом. Из упругих констант c_{ij} (табл. 2) по известным соотношениям для кубической сингонии рассчитаны скорость продольной волны v_l и двух поперечных — v_{S1} и v_{S2}. Усреднение сделано в соответствии с формулой

$$\frac{3}{v^3} = \frac{1}{v_l^3} + \frac{1}{v_{S1}^3} + \frac{1}{v_{S2}^3}.$$

Полученные значения v существенно различаются для разных матриц (табл. 2).

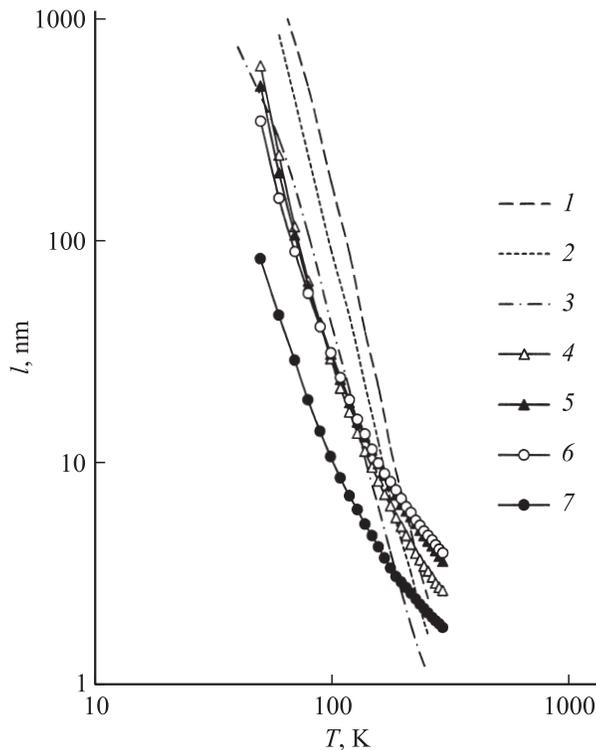


Рис. 5. Температурная зависимость средней длины свободного пробега фононов в кристаллах дифторидов. 1 — CaF_2 [19], 2 — SrF_2 [19], 3 — BaF_2 [19], 4 — CaF_2 , 5 — SrF_2 , 6 — BaF_2 , 7 — CdF_2 .

Результаты расчета средней длины свободного пробега фононов в виде графиков ее температурной зависимости $l(T)$ представлены на рис. 5. Здесь же для сравнения приведены графики $l(T)$ из работы [19].

Можно отметить следующие особенности полученных результатов. Кривые $l(T)$ для кристаллов CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 в исследованном интервале температур пересекаются. При $T = 50$ К значения l убывают в ряду CaF_2 – SrF_2 – BaF_2 , а при $T = 300$ К — в обратной последовательности. Эта особенность принципиально отличает полученные нами зависимости $l(T)$ от рассчитанных в [19]. Авторы указанной работы брали за основу расчета классическую зависимость теплопроводности от температуры $k \sim T^{-1}$. Она удовлетворительно описывает экспериментальные зависимости $k(T)$ для многих типов диэлектрических кристаллов в случае достаточно высоких температур, приближающихся к характеристической [17]. Вследствие того что значение характеристической температуры для тяжелого BaF_2 составляет $\Theta = 287$ К [23], комнатная температура $T = 300$ К для этого кристалла подпадает под понятие „высокие температуры“. Область $T > \Theta$ соответствует замедленному характеру снижения $k(T)$ и $l(T)$, близкому к T^{-1} . В случае же наиболее легкого кристалла CaF_2 комнатная температура $T = 300$ К составляет только 0.6Θ , вследствие чего зависимость $l(T)$ сильнее, чем у других сравниваемых кристаллов.

Значения $l(T)$ для CdF_2 оказались существенно ниже, чем у других матриц MF_2 во всем исследованном интервале температур. С другой стороны, наблюдается близкий к симбатному характер кривых $l(T)$ для тяжелых кристаллов CdF_2 и BaF_2 с близкими значениями характеристической температуры (для CdF_2 $\Theta = 335 \pm 5$ К [22]). Ввиду отсутствия в образце CdF_2 значительного количества примесей следует предположить проявление особенностей процессов фонон-фононного рассеяния в этом кристалле.

Относительно влияния на теплопроводность легируемых РЗ-примесей кристалл CdF_2 качественно не отличается от других флюоритовых матриц. Существенное снижение теплопроводности твердых растворов $\text{Cd}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ по отношению к номинально чистому образцу CdF_2 связано, по-видимому, и в этом случае с образованием и особым типом взаимодействия (перколяцией) кластеров при введении в кристалл со структурой флюорита трехвалентных РЗЭ. Сложная кластерная структура в твердых растворах $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ выявлена в работе [24].

4. Заключение

Таким образом, по-видимому, впервые получены экспериментальные данные по теплопроводности монокристалла дифторида кадмия. Открытым остается вопрос о причинах относительно низкой теплопроводности этого соединения. Требуется дополнительные исследования факторов, определяющих аномально высокую интенсивность фононного рассеяния в выращиваемых из расплава монокристаллах CdF_2 . Кластерообразование при легировании CdF_2 трехвалентными РЗ-ионами сопровождается существенным снижением теплопроводности.

Авторы признательны М.А. Саттаровой и С.К. Балабанову за помощь в выращивании кристаллов, А.А. Сидорову за проведение химического анализа.

Список литературы

- [1] P.P. Fedorov, V.V. Osiko. In: Bulk crystal growth of electronic, optical and optoelectronic materials / Ed. P. Capper. Wiley series in materials for electronic and optoelectronic applications. John Wiley & Son, Ltd. (2005). P. 339.
- [2] A.A. Kaminskii, K. Kurbanov, S.E. Sarkisov, M.A. Sattarova, T.V. Uvarova, P.P. Fedorov. Phys. Status Solidi A **90**, k 55 (1985).
- [3] A.I. Ryskin, A.S. Shcheulin, B. Kaziaska, J.M. Langer, A. Suchocki, I.I. Buczinskaya, P.P. Fedorov, B.P. Sobolev. Appl. Phys. Lett. **65**, 31 (1995).
- [4] A.I. Ryskin, A.S. Shcheulin, E.V. Miloglyadov, R.A. Linke, I. Redmand, P.P. Fedorov, I.I. Buczinskaya, B.P. Sobolev. Appl. Phys. **83**, 2215 (1998).
- [5] G.A. Slack. Phys. Rev. **122**, 1451 (1961).
- [6] J.A. Harrington, C.T. Walker. Phys. Rev. B **1**, 882 (1970).
- [7] Л.С. Парфеньева, И.А. Смирнов, В.В. Тихонов. ФТТ **13**, 1509 (1971).

- [8] П.А. Попов, П.П. Федоров, С.В. Кузнецов, В.А. Конюшкин, В.В. Осико, Т.Т. Басиев. ДАН **421**, 183 (2008).
- [9] B. Krukowska-Fulde, T. Niemyski. J. Cryst. Growth **1**, 183 (1967).
- [10] А.К. Иванов-Шиц, Н.И. Сорокин, С.Р. Арутюнян, А.П. Додокин, П.П. Федоров, Б.П. Соболев, Б. Кралева. ФТТ **28**, 1235 (1986).
- [11] Б.М. Могилевский, В.Ф. Тумпунова, А.Ф. Чудновский. Инж.-физ. журн. **27**, 287 (1974).
- [12] Б.М. Могилевский, В.Ф. Тумпунова, А.Ф. Чудновский. Инж.-физ. журн. **27**, 482 (1974).
- [13] Б.М. Могилевский, В.М. Рейтеров, В.Ф. Тумпунова, Л.М. Трофимова, А.Ф. Чудновский. Инж.-физ. журн. **28**, 439 (1975).
- [14] П.А. Попов, П.П. Федоров, С.В. Кузнецов, В.А. Конюшкин, В.В. Осико, Т.Т. Басиев. ДАН **419**, 615 (2008).
- [15] П.А. Попов, П.П. Федоров, В.А. Конюшкин, А.Н. Накладов, С.В. Кузнецов, В.В. Осико, Т.Т. Басиев. ДАН **421**, 614 (2008).
- [16] N.N. Sirota, P.A. Popov, I.A. Ivanov. Cryst. Res. Technol. **27**, 535 (1992).
- [17] Р. Берман. Теплопроводность твердых тел. Мир, М. (1979). 286 с. [R. Berman. Thermal conduction in solids. Clarendon Press, Oxford (1976).]
- [18] В.С. Оскотский, И.А. Смирнов. Дефекты в кристаллах и теплопроводность. Наука, Л. (1972). 159 с.
- [19] S. Palchoudhuri, G.K. Bichile. Solid State Commun. **70**, 475 (1989).
- [20] Таблицы физических величин. Справочник / Под ред. И.К. Кикоина. Атомиздат, М. (1976). 1008 с.: Landolt-Börnstein. Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Geophysik, Astronomie, Technik. Springer-Verlag, Berlin (1961). Aufl. 6. Bd 2. Teil 4.
- [21] D.F. Smith, T.E. Gardner, B.B. Letson, A.R. Taylor. Report N 6316. Bureau of Mines, USA (1963).
- [22] К.С. Гавричев, П.П. Федоров, А.В. Тюрин, М.А. Рюмин, А.В. Хорошилов, И.И. Бучинская. ЖНХ. В печати.
- [23] А.Г. Коняева. ЖФХ. **60**, 241 (1986).
- [24] Е.А. Сульянова, А.П. Щербаков, В.Н. Молчанов, В.И. Симонов, Б.П. Соболев. Кристаллография **50**, 235 (2005).