

19,04

Анализ тепловых характеристик монокристаллов парателлурита методом прямоугольной тепловой волны

© О.В. Малышкина, М.Ю. Гавалян, Г.С. Шишков, И.А. Каплунов, А.И. Колесников, Н.В. Айдинян

Тверской государственный университет,
Тверь, Россия

E-mail: Olga.Malyshkina@mail.ru

(Поступила в Редакцию 4 апреля 2016 г.)

Показано, что при исследовании пирозлектрическим методом прямоугольной тепловой волны тепловых характеристик объемных несегнетоэлектрических материалов с малым коэффициентом теплопроводности необходимо решать задачу теплопроводности для трехслойной системы. Исследованы тепловые характеристики кристалла парателлурита различных кристаллографических направлений. Установлена зависимость коэффициента теплопроводности от кристаллографического направления.

Работа выполнена в ЦКП Тверского государственного университета при поддержке Минобрнауки РФ. Исследования кристаллов парателлурита проведены в рамках реализации ФЦП „Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 гг.“, соглашение 14.574.21.0113 (RFMEFI57414X0113), решение задачи прохождения температурной волны через многослойную систему — в рамках выполнения проектной части государственного задания № 11.1937.2014К.

1. Введение

Монокристаллы парателлурита (α -TeO₂) являются одним из самых эффективных и востребованных акустооптических материалов, применяемых в светозвукопроводах для видимого и среднего ИК-диапазонов длин волн. В светозвукопроводах работающих акустооптических устройств происходит выделение тепла, которое может в определенной степени изменять все физические свойства материала и, следовательно, влиять на характеристики акустооптического взаимодействия [1–4]. Теплофизические параметры материала также актуальны при совершенствовании способа выращивания кристаллов парателлурита из расплава.

В настоящей работе реализовано применение метода прямоугольной тепловой волны (TSW) [5–10] для исследования теплофизических характеристик пластин кристалла парателлурита, вырезанных перпендикулярно кристаллографическим направлениям [110], [1 $\bar{1}$ 0], [010] и [001]. Исследуемые монокристаллы парателлурита выращивались методом Чохральского в Тверском государственном университете. Вытягивание в процессе роста проводилось в направлении [1 $\bar{1}$ 0].

2. Теория и методология исследования

В основе метода TSW лежат измерения пирозлектрического эффекта с использованием прямоугольно модулированного теплового потока (т.е. при периодическом изменении температуры образца). Этот метод позволяет проводить оценку коэффициентов теплопроводности и тепловой диффузии (температуропроводности) образцов несегнетоэлектрических материалов, расположенных на сегнетоэлектрическом кристалле [8,9]. Тепловые характеристики материала, через который проходит темпе-

ратурная волна, определяются путем сравнения экспериментальных и расчетных форм пиротклика. При использовании в пирозлектрических исследованиях прямоугольно модулированного теплового потока пиротклик однородно поляризованного сегнетоэлектрика повторяет его форму, если глубина проникновения температурной волны в образец меньше одной трети толщины образца d , в противном случае наблюдается так называемый „плечный“ отклик [6,7]. Когда на сегнетоэлектрик помещен несегнетоэлектрический материал, в начале импульса пиротклика появляется „завал“, величина которого определяется толщиной и коэффициентами тепловой диффузии и теплопроводности данного материала [8,9].

Зависимость пиротока от времени, т.е. его форма за один период модуляции теплового потока, рассчитывается по формуле

$$I(t) = \frac{S}{d} \int_0^d \gamma \frac{\partial \Theta(t, x)}{\partial t} dx, \quad (1)$$

где γ — пироккоэффициент сегнетоэлектрика, d — его толщина, S — площадь электродов, $\Theta(t, x)$ — распределение температуры, которое находится из решения уравнения теплопроводности для случая многослойной системы с разными тепловыми характеристиками слоев, x — координата (в направлении, перпендикулярном поверхности, на которую воздействует тепловой поток).

Решение задачи для двух слоев (несегнетоэлектрический материал–сегнетоэлектрик) представлено в работе [8]. Полученное решение применимо только в том случае, когда температурная волна не проникает в сегнетоэлектрический материал глубже чем на $\frac{1}{3}d$. Это условие выполняется для образцов с большим термическим сопротивлением. Как было показано в работе [9],

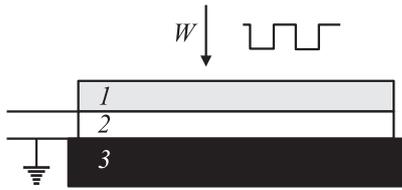


Рис. 1. Схема регистрации пироотклика. 1 — образец несегнетоэлектрического материала, 2 — сегнетоэлектрик (в эксперименте кристалл танталата лития), 3 — металлическая подложка.

количество тепла, прошедшего через образец, обратно пропорционально его коэффициенту теплопроводности. Кристаллы парателлуриата относятся к диэлектрическим материалам, для которых характерны малые значения коэффициента теплопроводности [11]. Следовательно, для анализа их тепловых характеристик необходимо учитывать переход тепла в подложку [10], на которой расположена тыльная сторона сегнетоэлектрика, т.е. решать задачу теплопроводности для системы, состоящей из трех слоев (рис. 1).

В общем случае прохождения тепла через систему из n слоев имеем систему n уравнений теплопроводности

$$\frac{\partial \Theta_i}{\partial t} = \alpha_i \frac{\partial^2 \Theta_i}{\partial x^2} \quad \text{при } x \in [x_{i-1}, x_i], \quad (2)$$

где x_i — координата конца i -го слоя, i — порядковый номер слоя, $l_i = x_i - x_{i-1}$ — толщина i -го слоя ($l_0 \equiv 0$), α_i — коэффициент температуропроводности i -го слоя. Решение системы (2) находится с учетом граничных условий

$$\begin{aligned} -k_1 \frac{\partial \Theta_1}{\partial x} \Big|_{x=0} &= W(t), \\ k_i \frac{\partial \Theta_i}{\partial x} \Big|_{x=x_i} &= k_{i+1} \frac{\partial \Theta_{i+1}}{\partial x} \Big|_{x=x_i}, \\ \Theta_i \Big|_{x=x_i} &= \Theta_{i+1} \Big|_{x=x_i}, \\ \frac{\partial \Theta_n}{\partial x} \Big|_{x=h} &= 0. \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь k_i — коэффициент теплопроводности i -го слоя, $h = \sum_{i=1}^n l_i$,

$$W(t) = W_0 \frac{\tau}{T_m} \left(1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin(n\omega\tau/2)}{n\omega\tau/2} \exp(in\omega t) \right) \quad (4)$$

— зависимость мощности падающего на образец прямоугольно модулированного теплового потока от времени [12], T_m — период модуляции теплового потока, τ — длительность светового промежутка ($\tau = T_m/2$), $\omega = 2\pi/T_m$ — циклическая частота, W_0 — плотность теплового потока.

Для системы (рис. 1) несегнетоэлектрический материал (1)–сегнетоэлектрик (2)–металлическая подложка (3) задача решалась с учетом условия $l_2 \equiv d \ll l_3$, что упрощает решение, позволяя считать $l_3 \rightarrow \infty$ [10].

В результате при выполнении граничных условий (3) имеем для пиротока сегнетоэлектрического материала, являющегося компонентом слоистой структуры (рис. 1),

$$I = \frac{SW_0\gamma}{h} \operatorname{Re} \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{\sin(n\omega\tau/2)}{n\omega\tau/2} \exp(in\omega t) \frac{in\omega}{\varphi_2} \times \left[\frac{\operatorname{ch}(\varphi_2 l_2) - \operatorname{ch}(\varphi_2 l_1)}{C + BA} - \frac{\operatorname{sh}(\varphi_2 l_2) - \operatorname{sh}(\varphi_2 l_1)}{C/A + B} \right] \right\} \right\}, \quad (5)$$

где

$$A = \frac{k_2 \varphi_2 \operatorname{ch}[\varphi_2 l_2] + k_3 \varphi_3 \operatorname{sh}[\varphi_2 l_2]}{k_3 \varphi_3 \operatorname{ch}[\varphi_2 l_2] + k_2 \varphi_2 \operatorname{sh}[\varphi_2 l_2]},$$

$$B = k_2 \varphi_2 \operatorname{sh}[\varphi_2 l_1] \operatorname{ch}[\varphi_1 l_1] - k_1 \varphi_1 \operatorname{ch}[\varphi_2 l_1] \operatorname{sh}[\varphi_1 l_1],$$

$$C = k_1 \varphi_1 \operatorname{sh}[\varphi_2 l_1] \operatorname{sh}[\varphi_1 l_1] - k_2 \varphi_2 \operatorname{ch}[\varphi_2 l_1] \operatorname{ch}[\varphi_1 l_1].$$

Здесь $\varphi_m = (1 + i)\sqrt{n\omega/2\alpha_m}$, $m = 1, 2, 3$.

В качестве пироэлектрического материала использовался образец кристалла танталата лития (TL) размером $10 \times 10 \text{ mm}$ с толщиной 1 mm . На рис. 2 показаны расчетные формы пироотклика TL в зависимости от коэффициента теплопроводности k_1 помещенного на

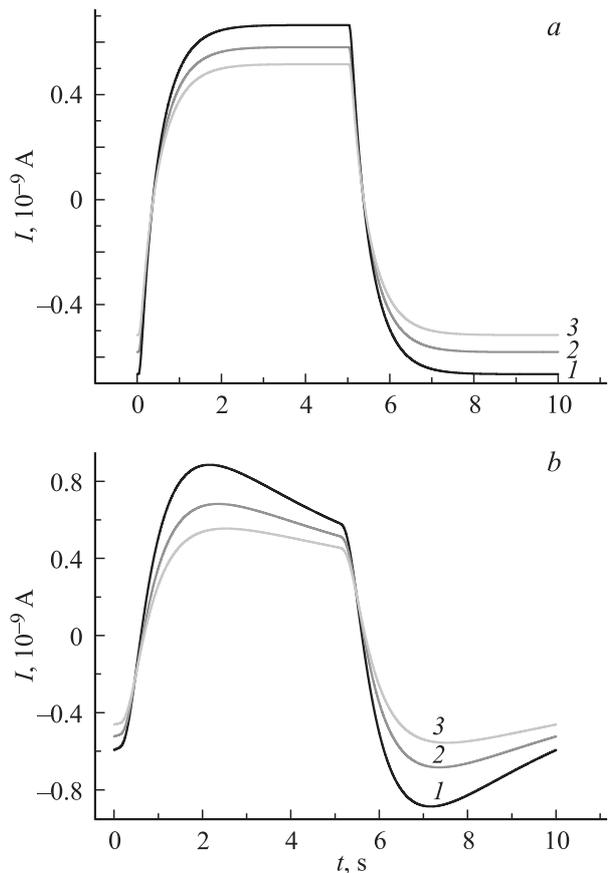


Рис. 2. Расчетные формы пироотклика TL при постоянном значении коэффициента тепловой диффузии и различных значениях коэффициента теплопроводности несегнетоэлектрического материала: *a* — расчет проведен без учета перехода тепла в металлическую подложку, *b* — с учетом. Обозначение кривых поясняется в тексте.

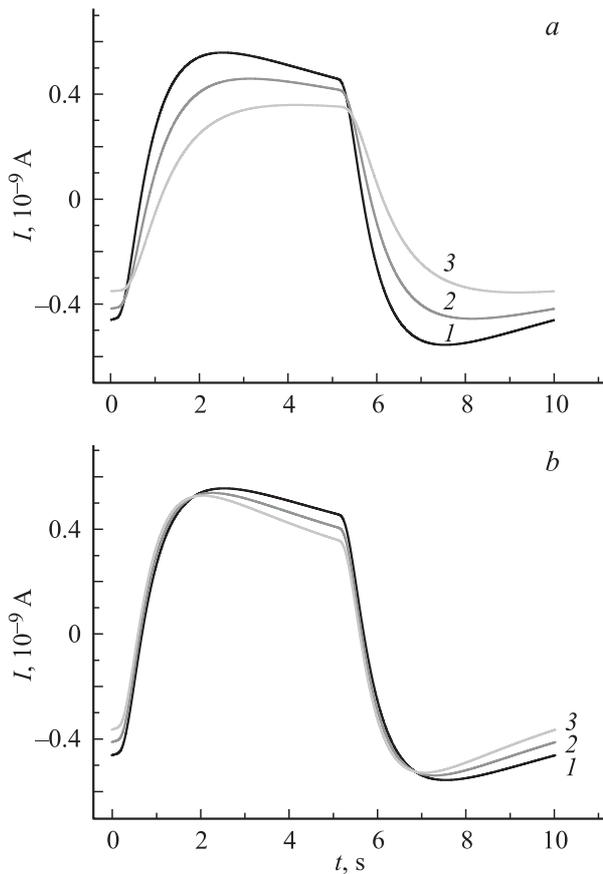


Рис. 3. Расчетные формы пироотклика ТЛ. *a* — при постоянном значении коэффициента теплопроводности и различных значениях коэффициента тепловой диффузии материала ($\alpha_1^1 > \alpha_1^2 > \alpha_1^3$, верхние индексы соответствуют номерам кривых), *b* — при постоянных тепловых характеристиках материала и различном коэффициенте теплопроводности подложки ($k_3^1 < k_3^2 < k_3^3$). Расчет проведен с учетом перехода тепла в подложку.

него материала, через который проходит температурная волна ($k_1^1 < k_1^2 < k_1^3$, верхние индексы в обозначениях коэффициентов теплопроводности соответствуют номерам кривых на рис. 2). Рис. 2, *a* относится к образцу с большим термическим сопротивлением. Когда температурная волна не проникает в ТЛ глубже чем на $\frac{1}{3}d$, в расчетной формуле переход тепла в подложку не учитывается (используется формула, полученная в работе [8]). Рис. 2, *b* относится к образцу с малым термическим сопротивлением, в расчетной формуле учтен переход тепла в металлическую подложку. Как видно из расчетных кривых, форма пироотклика определяется глубиной прохождения температурной волны в ТЛ (меньше чем на $\frac{1}{3}d$ или больше), тогда как значение пиротока обратно пропорционально величине коэффициента теплопроводности материала, помещенного на ТЛ, и прямо пропорционально величине температуропроводности (рис. 3, *a*). В отличие от коэффициента теплопроводности величина коэффициента температу-

роводности влияет как на величину пироотклика, так и на его форму. Крутизна „завала“, наблюдаемого в конце полупериода пироотклика, зависит также и от коэффициента теплопроводности металлической подложки, на которую помещен ТЛ (рис. 3, *b*).

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Исследуемые образцы монокристалла парателлуриата имели размер $1 \times 4 \times 5$ mm (поверхности 4×5 mm соответствовали кристаллографическим плоскостям [110], $[1\bar{1}0]$, [010] и [001]). На рис. 4 представлены пироотклики ТЛ, наблюдаемые при прохождении температурной волны (частотой 0.1 Hz) через образцы парателлуриата различных кристаллографических ориентаций. Поскольку пироотклики, наблюдаемые при прохождении температурной волны в направлениях [110] и [010], совпадают, последний на рис. 4 не представлен. С точки зрения кристаллофизики направления [110], [010] и $[1\bar{1}0]$, являющиеся осями второго порядка, ортогональными оптической оси, направленной вдоль [001], должны быть эквивалентны. В то же время формы пирооткликов практически совпали только при прохождении температурной волны через пластины, вырезанные перпендикулярно плоскостям [110] и [010]. Согласно результатам, представленным на рис. 4, теплофизические характеристики отличаются от аналогичных характеристик в направлениях [110] и [010] не только для направления [001], но и для направления $[1\bar{1}0]$, вдоль которого происходило вытягивание кристалла в процессе роста.

Для количественной оценки значений тепловых характеристик было проведено сравнение экспериментальных форм пирооткликов с расчетными (рис. 5). Поскольку форма пироотклика ТЛ, наблюдаемая при прохождении температурной волны через образцы парателлуриата,

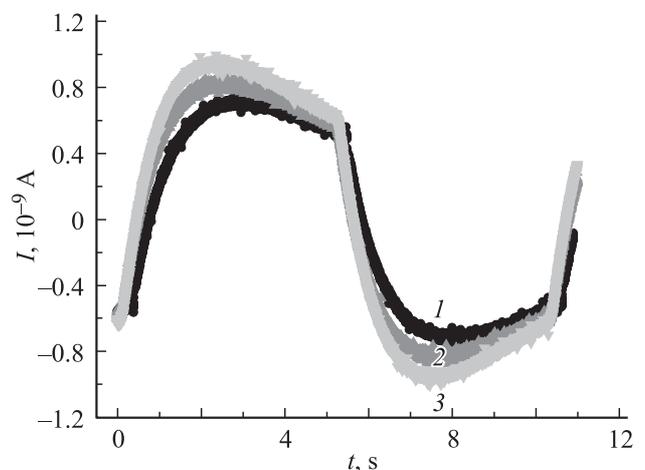


Рис. 4. Пироотклик ТЛ, фиксируемый при прохождении температурной волны через образцы кристалла парателлуриата. Кривая 1 — кристаллографическое направление [110], 2 — $[1\bar{1}0]$, 3 — [001].

Сравнение тепловых характеристик и диэлектрической проницаемости кристалла парателлуриата в разных кристаллографических направлениях

Кристаллографическое направление	Коэффициент тепловой диффузии, m^2/s	Коэффициент теплопроводности, $W/m^2 \cdot K$	Диэлектрическая проницаемость
[110]	$2.3 \cdot 10^{-7}$	0.45	24
[010]	$2.3 \cdot 10^{-7}$	0.45	23
[110]	$2.3 \cdot 10^{-7}$	0.25	30
[001]	$2.3 \cdot 10^{-7}$	0.04	37

имеет четко выраженный „завал“ в конце полупериода, для расчетов использовалась формула (5). Значения теплофизических характеристик, при которых расчетные формы пиротклика совпали с экспериментальными, приведены в таблице. В таблице также представлены значения диэлектрической проницаемости, полученные для этих пластин на измерителе иммитанса E7-20 в диапазоне частот 25 Hz–100 kHz. Как и следовало ожидать, существенные различия в значениях как коэффициента теплопроводности, так и диэлектрической проницаемости наблюдаются в направлении [001]. Интересно отметить, что если значения диэлектрической проницаемости для этого направления максимальны (в 1.5 раза больше, чем для [110] и [010]), то коэффициент теплопроводности минимален и его значение отличается от измеренных в других направле-

ниях на порядок. Зависимости коэффициента теплопроводности от кристаллографического направления установлено не было.

Полученная зависимость коэффициента теплопроводности от кристаллографического направления хорошо согласуется с данными по анизотропии скорости роста кристаллов парателлуриата из расплава [13], из которых следует, что наиболее медленно растущими (при одном и том же переохлаждении) гранями для этих кристаллов являются грани {110}.

На рис. 6 показан кристалл парателлуриата, выращенный в направлении [110], а затем оставленный при выключенном нагревателе в остывающем расплаве на три минуты. Хорошо видны диаметрально противоположные дендритообразные выступы, быстро выросшие в направлениях [001]. В ортогональных же направле-

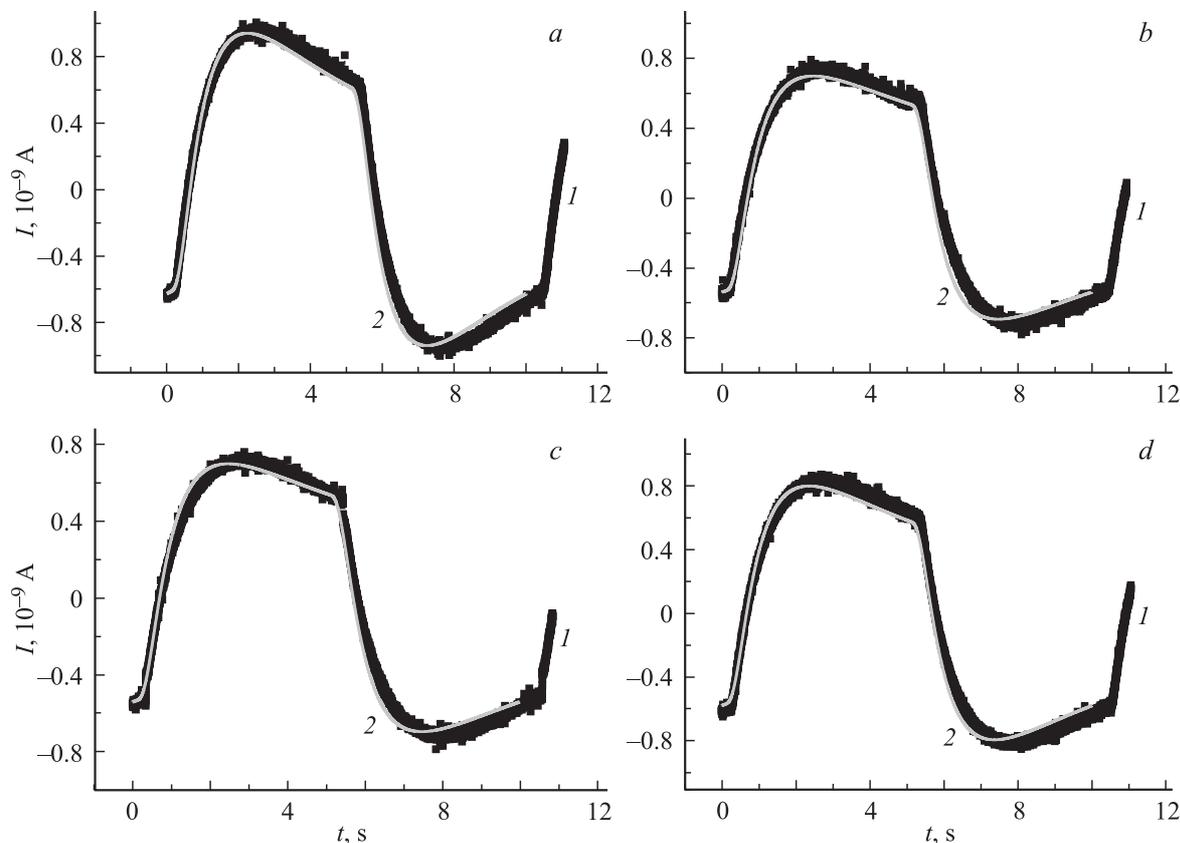


Рис. 5. Экспериментальные (1) и расчетные (2) формы пиротклика ТЛ при прохождении температурной волны через образцы парателлуриата в кристаллографических направлениях [001] (а), [010] (б), [110] (с) и [110] (д).

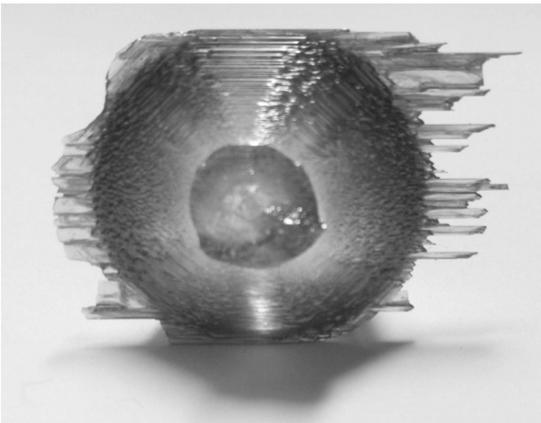


Рис. 6. Монокристалл парателлурифта, вытянутый в нижней части при больших переохлаждениях расплава, с наростами в направлении $[001]$.

ниях $[010]$, $[110]$ и $[1\bar{1}0]$ скорость роста по крайней мере на порядок меньше. В таких условиях теплообмена при наличии быстро остывающего расплава имеет место высокое переохлаждение расплава вблизи фронта кристаллизации. Градиент температуры меняет знак, и теплоотвод будет осуществляться в направлении от твердой фазы в жидкую. В направлениях $[010]$, $[110]$, $[1\bar{1}0]$, отвечающих более высоким коэффициентам теплопроводности, переохлаждение на фронте кристаллизации нивелируется теплом, отводящимся от кристалла. Поскольку в направлении $[001]$ коэффициент теплопроводности на порядок меньше, чем в других кристаллографических направлениях, теплопередача из кристалла в расплав в прилегающих областях снижена, и уровень переохлаждения вблизи фронта кристаллизации выше. Скорость роста дендритов напрямую связана с величиной переохлаждения [14], и очевидно, что именно в направлении $[001]$ рост дендритов должен происходить с максимальной скоростью.

Здесь также существен тот факт, что плоскости $\{001\}$ в парателлурифте являются атомно-шероховатыми и растут по нормальному механизму со скоростью, прямо пропорциональной переохлаждению расплава, в то время как плоскости $\{110\}$ являются гладкими, сингулярными и растут по тангенциальному механизму, требующему существенно большего переохлаждения расплава [13].

4. Заключение

В работе показано, что при использовании пьезоэлектрического метода TSW для оценки значений коэффициентов теплопроводности и тепловой диффузии сегнетоэлектрических материалов с малыми значениями коэффициента теплопроводности необходимо при решении уравнения теплопроводности учитывать изменение теплового потока с тыльной стороны сегнетоэлектрического материала. Для учета перехода тепла в металли-

ческую подложку решена задача теплопроводности для системы, состоящей из трех слоев.

Установлено, что величины коэффициентов теплопроводности и диэлектрической проницаемости пластин кристалла парателлурифта зависят от кристаллографического направления. Вытягивание кристалла в процессе роста оказывает влияние на значения его физических характеристик. Зависимость коэффициента теплопроводности от кристаллографического направления хорошо коррелирует с аналогичной зависимостью для диэлектрической проницаемости. Максимальное значение диэлектрической проницаемости наблюдается в направлении $[001]$, тогда как коэффициент теплопроводности в данном направлении имеет минимальное значение, причем если значение диэлектрической проницаемости изменяется в пределах 50%, то величина коэффициента теплопроводности — в 11 раз.

Различие характеристик (коэффициентов теплопроводности и диэлектрической проницаемости), измеренных в двух кристаллографически тождественных направлениях — вдоль (направление $[1\bar{1}0]$) и ортогонально (направления $[110]$ и $[010]$) оси були, является следствием дефектов реальной структуры и неоднородного (секториального) их распределения в объеме, обусловленного физическими различиями процессов нарастания кристалла парателлурифта по радиусу и в вертикальном направлении.

Полученные данные о теплопроводности кристаллов парателлурифта наиболее важны для решения другой задачи — расчета тепловых полей в светозвукопроводах работающих акустооптических устройств на основе этих кристаллов.

Список литературы

- [1] Л.Н. Магдич, П.И. Шницер, В.Н. Сасов. Электронная техника. Сер. Квантовая электроника **10**, 1, 44 (1975).
- [2] P. Maák, T. Takács, A. Barócsi, E. Kollár, V. Szekely, P. Richter. Opt. Commun. **266**, 419 (2006).
- [3] P. Maák, T. Takács, A. Barócsi, E. Kollár, P. Richter. Ultrasonics **51**, 441 (2011).
- [4] R. Jiang, Z. Zhou, X. Ly, Z. Shogun, H. Zhifeng, H. Zhou. Ultrasonics **52**, 643 (2012).
- [5] О.В. Малышкина, А.А. Мовчикова. ФТТ **51**, 1307 (2009).
- [6] О.В. Малышкина, А.А. Мовчикова, Р.М. Гречихин, О.Н. Калугина. Ferroelectrics **400**, 63 (2010).
- [7] О.В. Малышкина. ФТТ **52**, 704 (2010).
- [8] А.А. Мовчикова, О.В. Малышкина, О.Н. Калугина. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования **6**, 1, 37 (2012).
- [9] О.В. Малышкина, О.Н. Калугина, М.Ю. Гавалян, И.А. Каплунов. ФТТ **57**, 2102 (2015).
- [10] О.В. Малышкина, А.А. Мовчикова, Н.Б. Прокофьева, О.Н. Калугина. Вестн. ТьГУ. Сер. Физика **7**, 48 (2009).
- [11] А.И. Пехович, В.М. Жидких. Расчеты теплового режима твердых тел. Энергия, Л. (1976). 352 с.
- [12] H.I. Zajosz, A. Grylka. Infrared Phys. **23**, 271 (1983).
- [13] А.И. Колесников, И.А. Каплунов, И.А. Терентьев. Кристаллография **49**, 229 (2004).
- [14] Р. Лодиз, Р. Паркер. Рост монокристаллов. Мир, М. (1974). 540 с.