

19,10

Механизмы переноса тепла и температурная зависимость теплового сопротивления кристаллов CaLa_2S_4

© С.М. Лугуев¹, Н.В. Лугуева¹, Т.С. Лугуев^{1,2}

¹ Институт физики им. Х.И. Амирханова ДагНЦ РАН, Махачкала, Россия

² Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия

E-mail: luguev.if@mail.ru

Поступила в Редакцию 4 июня 2019 г.

В окончательной редакции 14 августа 2019 г.

Принята к публикации 14 августа 2019 г.

Представлены результаты исследования температурной зависимости теплового сопротивления кристаллов CaLa_2S_4 в диапазоне температур 80–450 К по данным измерения их коэффициента теплопроводности. Установлены механизмы теплопереноса в образцах, имеющих различную технологическую историю. Выявлены причины, определяющие величину и особенности температурной зависимости теплового сопротивления кристаллов CaLa_2S_4 в области и выше температуры Дебая.

Ключевые слова: теплопроводность, тепловое сопротивление, фононы, дефекты, фотоны.

DOI: 10.21883/FTT.2020.01.48758.504

1. Введение

Соединение CaLa_2S_4 имеет кубическую структуру типа фосфида тория (Th_3P_4), высокую температуру плавления ($T_m = 2300$ К), большую ширину запрещенной зоны ($E = 2.7$ эВ) и широкую полосу оптической прозрачности (0.4–18 μm), что предопределяет его привлекательность для применения в оптических устройствах инфракрасного диапазона [1–5].

Решение вопросов практического применения материала требует всестороннего изучения свойств, определяющих его функциональные возможности. Свойства материала в существенной мере зависят от структурных особенностей, связанных с его технологической историей. Во многих случаях использование поликристаллических материалов, полученных методом горячего прессования, может оказаться более предпочтительным, чем монокристаллов, полученных кристаллизацией из расплава. Для упрощения далее в тексте поликристаллические образцы, полученные методом горячего прессования, будем называть керамиками, а образцы, полученные из расплава, — кристаллами. Теплофизические свойства, в том числе и теплопроводность, являются параметрами, данные о которых требуются, как для оптимизации процессов получения совершенных материалов, так и для решения конструкторских задач при техническом применении.

Литературные данные о коэффициенте теплопроводности (κ) CaLa_2S_4 обобщены в работе [6]. Они относятся, в основном, к температурам вблизи 300 К, за исключением данных из [7], где приведены результаты для области температур 350–828 К. Эти данные характеризуют поликристаллы, полученные горячим прессованием. В ряде работ [8–12] приводятся данные о теп-

лофизических свойствах образцов CaLa_2S_4 , полученных кристаллизацией из расплава, но детального рассмотрения механизмов, определяющих перенос в них тепла нет. Это относится и к работе [6], в которой представлены данные измерений коэффициента теплопроводности керамики в области температур 80–400 К и кристалла в диапазоне температур 80–450 К.

Целью настоящей работы является исследование механизмов теплопереноса в твердых образцах CaLa_2S_4 , имеющих различную технологическую историю (кристаллизация из расплава или горячее прессование исходного порошка), выяснение причин, определяющих величину и температурные зависимости теплопроводности и теплового сопротивления, выявление роли фононных мод (акустических и оптических) в теплопереносе.

2. Методика эксперимента

Исследования проведены на образцах CaLa_2S_4 , полученных в АО „НПО Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова“ (Санкт-Петербург) в соответствии с методиками: [13] — керамика, [14] — кристаллы. Соединение CaLa_2S_4 в виде порошка было получено сульфидированием кислородсодержащих соединений лантана и кальция (CaSO_4 и $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$) [14]. Для получения керамики проводилось прессование полученного порошка CaLa_2S_4 в вакуумной пресс-печи при температуре 1600 К и удельном давлении 200 МПа. Время выдержки под давлением — 40 min. Полученные заготовки затем отжигались при температуре 1270 К в течение 2 h в потоке сульфидирующих газов (H_2S и CS_2). В результате были получены плотные высокопрозрачные поликристаллические образцы со средним размером зе-

рен 4–6 μm и плотностью равной $\rho = 4.55 \text{ g/cm}^3$, не содержащие трещины и поры. Кристаллы были получены плавлением исходного порошка CaLa_2S_4 и последующим отжигом в парах серы при температурах $T > 1900 \text{ K}$. Рентгенофазовый анализ показал, что образцы, полученные как горячим прессованием, так и плавлением исходного порошка, имеют кубическую кристаллическую структуру типа фосфида тория.

Измерения коэффициента теплопроводности выполнены абсолютным методом при стационарном и квазистационарном тепловых режимах на той же установке, что и в работе [6]. Эта методика определения коэффициента теплопроводности аттестована в ФГУП „Стандартинформ“ в качестве методики ГСССД [15], где приведены принципиальная схема прибора, методика проведения измерений и расчетные формулы. Для получения данных о температурной зависимости коэффициента теплопроводности прибор последовательно погружался в среды, создающие стационарный тепловой режим в приборе (жидкий азот, смесь углекислоты с ацетоном или этиловым спиртом, лед с CaCl_2 и NaCl , тающий лед, кипящая вода). В каждой среде измерения проводились при различных мощностях градиентной печи, что позволяло получить на кривой $\kappa(T)$ непрерывный ряд точек с небольшими разрывами. Режимные нагреватели, находящиеся внутри прибора, водяной термостат и наружная печь, в которые помещается прибор при температурах выше комнатной температуры и температуры кипения воды, создают в приборе квазистационарные условия. При этом в измерительной ячейке температурные изменения не превышали 0.5 K/h, и температурные режимы существенно не отличались от условий стационарного режима, создаваемого термостатирующими средами. Средняя квадратическая погрешность измерений с учетом погрешностей: определения мощности градиентной печи; излучений с боковых поверхностей нагревателя и образцов; оттока или подвода тепла по проводам; определения геометрических размеров образцов и температуры термодарами не превышают 2–4% в зависимости от области температур.

3. Результаты и их анализ

Результаты экспериментального исследования коэффициента теплопроводности CaLa_2S_4 представлены на рис. 1. Диапазон измерения теплопроводности керамики в настоящем исследовании расширен до 450 K. Полученные данные совпадают в пределах погрешности измерения со значениями κ , приведенными в [6]. По данным эксперимента температурные зависимости теплопроводности кристаллов и керамики CaLa_2S_4 имеют вид, характерный для переноса тепла в основном колебаниями кристаллической решетки (фононами). Теплопроводность керамики, несмотря на то, что она имеет плотность, равную плотности плавленных образцов, несколько ниже, чем для кристалла. Наблюдающиеся различия данных для керамики и кристалла становятся более

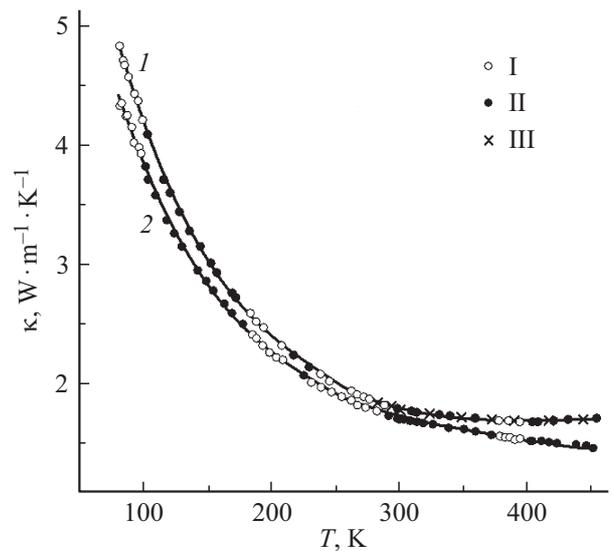


Рис. 1. Температурные зависимости коэффициента теплопроводности κ образцов CaLa_2S_4 различной технологической предыстории: 1 — образцы, полученные кристаллизацией из расплава; 2 — образцы, полученные методом горячего прессования. I — измерения в стационарных условиях; II — измерения в квазистационарных условиях; III — данные из работы [10].

существенными в высокотемпературной области измерений: если разница в величине κ кристалла и керамики при 300 K составляет не более 4%, то при повышении температуры она возрастает до 16% при 450 K.

Оценка роли механизмов, ограничивающих теплопроводность кристаллической решетки, может быть проведена в рамках модели Дебая [16] по длине свободного пробега фононов:

$$l = \frac{3\kappa}{C_V v}, \quad (1)$$

где C_V — теплоемкость единицы объема; v — средняя скорость распространения фононов. Результаты расчетов температурной зависимости l в керамике CaLa_2S_4 по формуле (1) представлены на рис. 2 (кривая 3). При проведении расчетов использованы полученные экспериментальные данные теплопроводности керамики CaLa_2S_4 (κ). Данные скорости звука $v = 5080 \text{ m/sec}$ керамики CaLa_2S_4 взяты из [7], а значения C_V определены (поскольку в литературе нет экспериментальных данных ниже 300 K) по интерполяционной формуле Дебая [17]:

$$C_V = 3k \left\{ D \left(\frac{\Theta}{T} \right) - \frac{\Theta}{T} D' \left(\frac{\Theta}{T} \right) \right\}, \quad (2)$$

где k — постоянная Больцмана; D — функция Дебая; Θ — температура Дебая. Данные о температуре Дебая CaLa_2S_4 брались из работы [11]. В области температур 300–450 K значения C_V , полученные по формуле (2), отличаются от экспериментальных данных, приведенных в [7], не более, чем на 5%, что позволяет использовать

формулы (1) и (2) для оценки длины свободного пробега фононов в CaLa_2S_4 .

Рассеяние фононов в CaLa_2S_4 в исследованном интервале температур в основном определяется фонон-фононными и фонон-дефектными процессами взаимодействия. Тогда длину свободного пробега фононов можно представить в виде

$$l = (l_{\text{ph}}^{-1} + l_d^{-1})^{-1}, \quad (3)$$

где l_{ph} — длина свободного пробега фононов, обусловленная фонон-фононными процессами; l_d — длина свободного пробега, обусловленная рассеянием фононов на дефектах. Длина свободного пробега при фонон-фононных процессах в CaLa_2S_4 оценена по формуле [16]:

$$l_{\text{ph}} = \frac{a}{\beta\gamma T}, \quad (4)$$

где a^3 — объем, приходящийся на один атом в кристалле; β — коэффициент теплового расширения; γ — параметр Грюнайзена. Значения β и γ взяты из [10,11]. Результаты расчетов l_{ph} приведены на рис. 2 (кривая 1). Длина свободного пробега фононов, связанная с рассеянием фононов на дефектах, определена из формулы (3) (кривая 2 на рис. 2).

Как видно из рис. 2, в исследованных образцах в ограничении длины свободного пробега фононов при температурах 80–450 К существенна роль рассеяния фононов на дефектах. Коэффициенты теплопроводности кристалла и керамики CaLa_2S_4 мало отличаются по величине, что свидетельствует о незначительности в ограничении переноса тепла вклада процессов рассеяния фононов на межзеренных границах и дефектах в

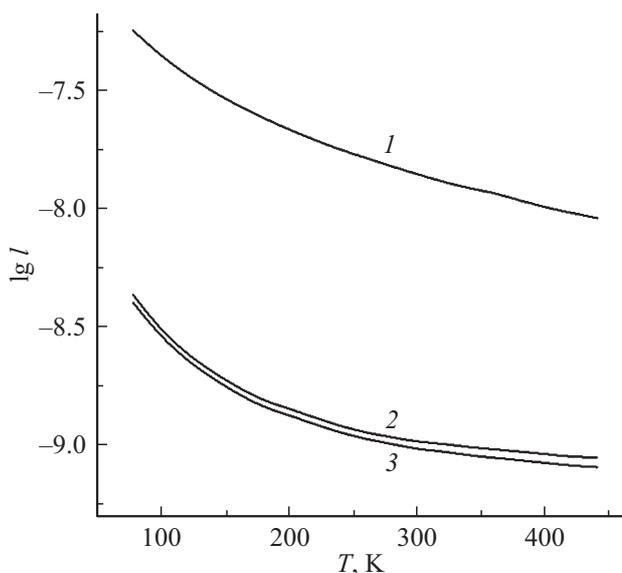


Рис. 2. Температурные зависимости длины свободного пробега фононов в CaLa_2S_4 : 1 — l_{ph} для фонон-фононных процессов; 2 — l_d для фонон-дефектных процессов в керамике; 3 — l , рассчитанная для керамики по формуле (1).

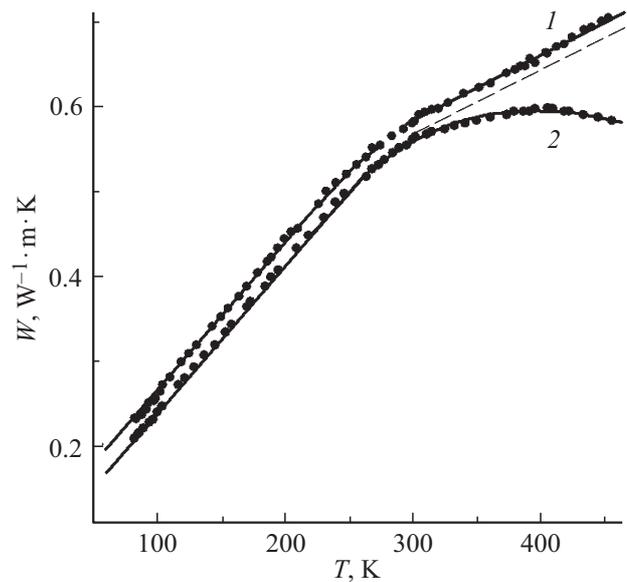


Рис. 3. Температурные зависимости теплового сопротивления ($W = \kappa^{-1}$) образцов CaLa_2S_4 : 1 — керамика; 2 — кристалл.

приграничных слоях зерен в керамике. Дефектами, существенно ограничивающими перенос тепла фононами как в кристалле, так и в керамике CaLa_2S_4 , являются находящиеся в катионной подрешетке соединения ионы двух типов: Ca^{2+} и La^{3+} , которые значительно отличаются по массе и упругим параметрам. Это обуславливает сильное рассеяние фононов и снижение их длины свободного пробега. Дополнительное усиление рассеяния фононов на этих ионах происходит и ввиду их неупорядоченного распределения в катионной подрешетке, что подтверждается исследованиями колебательных спектров в кристаллах CaLa_2S_4 [18].

При рассмотрении теплового сопротивления $W = 1/\kappa$ образцов соединения CaLa_2S_4 (рис. 3), рассчитанного по экспериментальным данным коэффициента теплопроводности, на температурной зависимости W наблюдаются особенности, для выяснения природы которых проведен анализ составляющих теплопроводности и механизмов ее ограничивающих. Большая ширина запрещенной зоны, оптическая прозрачность обуславливают отсутствие в образцах CaLa_2S_4 электронного механизма переноса тепла. В то же время такие характеристики образцов позволяют предположить возможность участия в теплопереносе электромагнитного излучения (фотонов).

Известно [19], что для кристаллов, в которых основным механизмом переноса тепла являются фононы, температурная зависимость теплового сопротивления имеет вид

$$W(T) = BT + C, \quad (5)$$

где B коэффициент, определяющий наклон зависимости $W(T)$, характеризует вещество, и он одинаков для кристалла и керамики. Величина C определяется дефектами в материале. Зависимость $W(T)$ кристалла и керамики

ки (рис. 3) в области температур 80–240 К соответствует выражению (5), а при дальнейшем повышении температуры для обоих типов образцов наблюдается отклонение от этой зависимости. При температуре $T > 290$ К для керамики снова наблюдается линейная зависимость $W(T)$, но уже с другим значением коэффициента B . Область изменения наклона на зависимости $W(T)$ для керамики CaLa_2S_4 находится в интервале 240–290 К. Следует отметить, что в этой области температур находится характеристическая температура Дебая $\Theta = 273$ К, определенная по экспериментальным данным коэффициента теплового расширения [11]. Наблюдающаяся особенность, вероятнее всего, определяется фононным спектром CaLa_2S_4 и возбуждением в этой области температур оптических фононных мод, переносящих тепло, что отражается в снижении наклона температурной зависимости $W(T)$ при $T > 290$ К. В работах [18,20,21] указывается на существование фононных мод, возбуждающихся при температурах 240–290 К. Величина и соотношение масс атомов в элементарной ячейке, наряду с силами взаимодействия ионов в кристалле, определяют фононный спектр соединения и величину энергетической щели между фононными ветвями, а также возможность их участия в теплопереносе. В CaLa_2S_4 соотношение масс атомов La и S равно 4.23. Теоретические расчеты показывают [22], что при таком соотношении масс атомов энергетическая щель между акустическими и оптическими ветвями достаточно велика, и ввиду этого вероятность рассеяния переносящих тепло акустических фононов оптическими мала, но при этом возможно участие оптических фононов в теплопереносе. Оптические фононы, возбуждающиеся в CaLa_2S_4 в области температур 240–290 К, могут участвовать в переносе тепла, что приводит к отклонению температурной зависимости теплового сопротивления от линейности при этих температурах. Вклад оптических фононов в теплоперенос приводит к снижению наклона $W(T)$ керамики. В области температур $T > 290$ К участие оптических фононов в теплопереносе стабилизируется, и температурная зависимость $W(T)$ снова становится линейной. Аналогичные изменения $W(T)$ наблюдались и на изоструктурных с CaLa_2S_4 образцах сульфида гадолиния Gd_2S_3 [23].

Такая же температурная зависимость теплового сопротивления должна была бы наблюдаться и для кристалла CaLa_2S_4 . Однако, в высокотемпературной области, начиная с температуры 300 К, наблюдается заметное отклонение $W(T)$ от линейности (рис. 3, кривая 2). Если считать, что тепловое сопротивление решетки кристалла CaLa_2S_4 в области температур выше 300 К имеет линейную температурную зависимость с таким же коэффициентом B , как и для $W(T)$ керамики в этой области температур, то наблюдаемое отклонение от этой зависимости при 450 К составляет $\sim 12\%$. Как уже отмечалось выше, оптическая прозрачность кристалла CaLa_2S_4 в инфракрасной области спектра предполагает возможность участия фотонной составляющей в пере-

носе тепла, что может быть причиной наблюдающегося снижения теплового сопротивления.

Проанализируем возможную роль фотонной компоненты в теплопереносе в исследованных образцах CaLa_2S_4 . Прозрачность керамических образцов толщиной 3 мм составляет 70% [2]. В таких веществах фотонный процесс переноса тепла ограничивается двумя механизмами: поглощением излучения атомами (собственное или внутреннее поглощение данного вещества) и рассеянием на границах кристалла или кристаллитов, из которых он состоит. При этом длина свободного пробега фотонов L определяется формулой

$$L = (l_{\text{abs}}^{-1} + l_{\text{sc}}^{-1})^{-1}, \quad (6)$$

где l_{abs} — длина свободного пробега фотонов, определяемая внутренним поглощением исследуемого вещества; l_{sc} — длина свободного пробега, определяемая рассеянием фотонов границами образца или межкристаллитными границами внутри образца. Величина l_{abs} определяется коэффициентом поглощения данного вещества α : $l_{\text{abs}} = 1/\alpha$, а l_{sc} равно размеру кристаллита или минимальному размеру образца d . В случае крупноблочных образцов или монокристаллов, когда длина свободного пробега фотонов, определяемая внутренним поглощением, мала по сравнению с размерами образца или блоков, из которых он состоит, фотонная теплопроводность определяется выражением $\kappa_{\text{phot}} = (16n^2\sigma T^3)/3\alpha$, где n — показатель преломления; σ — постоянная Стефана–Больцмана; α — коэффициент поглощения данного вещества для длин волн, соответствующих максимуму излучения при температуре T [24]. Если величина $1/\alpha$ значительно больше размеров зерен в кристалле или минимального из размеров образца, то [25]:

$$\kappa_{\text{phot}} = 4n^2\sigma T^3 d \varepsilon, \quad (7)$$

где d — размер отдельного кристаллика или размер образца; $\varepsilon = (1 - R)/(1 + R)$; R — коэффициент отражения. Коэффициент отражения рассчитывается по известной формуле через коэффициент преломления: $R = (n - 1)^2/(n + 1)^2$ [26].

Для CaLa_2S_4 коэффициент поглощения $\alpha = 0.1$ [4], следовательно, $l_{\text{abs}} = 10$ см, что значительно превосходит размеры зерен в керамике (4–6 μm) и наименьший размер измеренных образцов (2 мм). Длина свободного пробега фотонов в таком случае определяется граничным рассеянием. Показатель преломления CaLa_2S_4 равен 2.53 [26]. Расчеты по формуле (7) при 450 К для керамики CaLa_2S_4 дают величину $\kappa_{\text{phot}} = 4.5 \cdot 10^{-4}$ Вт/м·К, что составляет 0.03% от измеренной величины. Вклад фотонной компоненты возрастает с ростом температуры, но ее влияние на теплоперенос в исследованном температурном интервале пренебрежимо мал.

В случае кристалла при 300, 350 и 450 К расчеты по формуле (7) дают значения $\kappa_{\text{phot}} = 0.029, 0.039$ и 0.18 Вт/м·К, что составляет 3, 5 и 11% соответственно от измеренной величины. Почти такие же отклонения

от линейной зависимости теплового сопротивления, характерной для фононного теплопереноса, наблюдаются и в эксперименте. Таким образом, результаты проведенного анализа позволяют утверждать, что отклонение от линейности температурной зависимости $W(T)$ в кристалле CaLa_2S_4 при $T \geq 320$ К обусловлено вкладом фотонной компоненты в теплоперенос.

4. Заключение

На основании проведенных экспериментальных исследований установлено, что на температурной зависимости теплового сопротивления поликристаллов CaLa_2S_4 с нулевой пористостью, полученных керамической технологией, и образцов, полученных кристаллизацией из расплава, наблюдаются изломы в области температуры Дебая (273 К). Такое поведение теплового сопротивления, вероятнее всего, обусловлено особенностями фононного спектра и ролью различных фононных ветвей в переносе тепла в этой области температур. В высокотемпературной области измерений снижение теплового сопротивления исследованных образцов CaLa_2S_4 обуславливается участием оптических фононов в теплопереносе. При $T \geq 320$ К в образцах, полученных кристаллизацией из расплава, наблюдается дополнительное снижение теплового сопротивления, что характерно для участия фотонов в переносе тепла. Такой механизм переноса тепла в поликристаллах CaLa_2S_4 , полученных керамической технологией в исследованной области температур не наблюдается.

Благодарности

Авторы благодарят Г.Н. Дронову за предоставленные для исследования образцы.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] P.N. Kumta, S.H. Risbud. *J. Mater. Sci.* **29**, 1135 (1994).
- [2] А.В. Кертман. Дис. д-ра хим. наук: 02.00.04; Тюмень. Тюменский гос. ун-т (2010). 342 с.
- [3] P. Li, W. Jie, H. Li. *J. Am. Ceram. Soc.* **94**, 1162 (2011).
- [4] J.S. McCloy, B.J. Riley, D.A. Pierce, B.R. Johnson, A. Qiao. SPIE Defense, Security, and Sensing International Society for Optics and Photonics (2013). С. 87080N.
- [5] B.W. White, D. Chess, C.A. Chess, J.V. Biggers. In: *Emerging Optical Materials / Proceedings SPIE.* **297** (1981). P. 34.
- [6] С.М. Лугуев, Н.В. Лугуева, Т.С. Лугуев. *ТВТ* **56**, 477 (2018).
- [7] J.R. Koenig. Final Report to Office of Naval Research Department № SORI-EAS-85-401-5267-IF. Southern Research Inst. Birmingham AL (1985). 78 p.
- [8] С.М. Лугуев, Н.В. Лугуева, Ш.М. Исмаилов. *Неорган. материалы* **38**, 423 (2002).
- [9] С.М. Лугуев, Н.В. Лугуева, Ш.М. Исмаилов, М.-Р.М. Магомедов. Тр. V Междунар. конф. „Прикладная оптика — 2002“. СПб (2002). С. 134.
- [10] С.М. Лугуев, Н.В. Лугуева, Ш.М. Исмаилов. *ТВТ* **42**, 704 (2004).
- [11] С.М. Лугуев, Н.В. Лугуева, Ш.М. Исмаилов. *ФТТ* **44**, 1023 (2002).
- [12] С.М. Лугуев, Н.В. Лугуева, В.В. Соколов. Тр. IX Междунар. конф. „Прикладная оптика — 2010“ (18–22 октября 2010) СПб (2010). Т. I. Ч. 2. С. 26.
- [13] Ф.К. Вольнец, Г.Н. Дронова. В сб.: *Тугоплавкие соединения редкоземельных металлов / Под ред. К.Е. Миронова.* Наука, Новосибирск (1979). С. 231.
- [14] О.В. Андреев, А.В. Кертман, Г.Н. Дронова. В сб.: *Физика и химия редкоземельных полупроводников / Под ред. К.Е. Миронова.* Наука, Новосибирск (1990). С. 143.
- [15] С.М. Лугуев, И.А. Смирнов, Н.В. Лугуева. ГСССД МЭ 218-2014. Стандартиформ, М. (2014). 30 с.
- [16] Р. Берман. *Теплопроводность твердых тел.* Мир, М. (1979). 286 с.
- [17] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Статистическая физика.* Наука, М. (1964). 567 с.
- [18] P.L. Provenzano, S.I. Boldish, W.B. White. *Mater. Res. Bull.* **12**, 939 (1977).
- [19] В.С. Оскотский, И.А. Смирнов. *Дефекты в кристаллах и теплопроводность.* Наука, СПб. (1972). 160 с.
- [20] Б.А. Колесов, А.А. Камарзин, В.В. Соколов. *ЖСХ* **38**, 655 (1997).
- [21] C.I. Merzbacher, D.L. Chess, W.B. White. *Mater. Lett.* **64**, 334 (2010).
- [22] A. Jain, A.I.H. McGaughey. *J. Appl. Phys.* **116**, 073503 (2014).
- [23] С.М. Лугуев, Н.В. Лугуева, В.В. Соколов. *ФТТ* **42**, 1013 (2000).
- [24] L. Genzel. *Z. Physik* **135**, 177 (1953).
- [25] О.А. Сергеев, А.А. Мень. *Теплофизические свойства полупрозрачных материалов.* Изд-во стандартов, М. (1977). 288 с.
- [26] S.S. Singh, S. Pratap, J. Prasad, R. Kumar, K. Murari. *Def. Sci. J.* **48**, 173 (1998).

Редактор Т.Н. Василевская