

05; 07

© 1993

АНОМАЛИИ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ КРИСТАЛЛОВ СЕЛЕНИДА ЦИНКА, СОДЕРЖАЩИХ ДВУМЕРНЫЕ ДЕФЕКТЫ СТРУКТУРЫ

В.К. Комарь, В.П. Мигаль,
О.Н. Чугай

Несмотря на широкое применение кристаллов селенида цинка в силовой ИК-оптике, проблема прогнозирования их лучевой прочности и стойкости далека от своего решения. Одной из причин тому является неучет явлений, определяемых реальной структурой кристаллического материала и циклическим характером лучевого воздействия. В работе [1] установлено возникновение в кристаллах $ZnSe$ остаточной деформации и других аномалий теплового расширения, обусловленных термоциклированием в интервале температур 290–420 К и наличием двумерных дефектов структуры. Принимая во внимание, что двумерные дефекты характерны для крупных слитков, выращенных из расплава, представляет интерес исследовать теплопроводность кристаллов селенида цинка, содержащих подобные нарушения структуры.

Исследованы высокоомные ($\rho > 10^9$ Ом·см) монокристаллы, выращенные из расплава под давлением аргона. Ориентированные образцы в форме прямоугольного параллелепипеда и диска были вырезаны из различных частей слитков диаметром 40 мм и более. Распределение двумерных дефектов структуры и создаваемое ими упругое поле исследовали методами оптической и поляризационной микроскопии. Дефекты типа полос скольжения обнаруживали с помощью нематических жидких кристаллов [2]. Теплопроводность λ образцов измеряли в интервале температур 295–450 К в монотонном режиме при средней скорости нагрева 0.1 К/с с применением усовершенствованного измерителя теплопроводности ИТ- λ -400.

Наиболее совершенные образцы не содержат двумерных дефектов структуры. Двойное лучепреломление в них порождается остаточными напряжениями и не превышает 200 нм/см. Значения λ в указанном интервале температур согласуются с известными данными [3].

Качественно иными свойствами обладают образцы, содержащие: двойники и двойниковые прослойки, дефекты упаковки, полосы скольжения и другие двумерные дефекты структуры. Дефекты образуют систему полос и границ, ориентированных в плоскости (111). Различаясь шириной (единицы – десятки мкм) и уровнем остаточных напряжений, полосы создают сложную картину двойного лучепреломления, величина которого в отдельных местах достигает 3000 нм/см. Приложенное вдоль [111] механическое усилие вызывает перестройку этой картины (появление новых полос, рас-

щепление одной полосы на несколько и т.п.), свидетельствующую о различии упругих и пьезооптических параметров прослоек. Для таких кристаллов характерна зависимость λ от кристаллографического направления. Примечательно, что физически выделенным направлением теплопроводности является именно $[111]$. При $T = 300$ К отношение λ в направлении $[111]$ к тому же параметру в направлении, перпендикулярном указанному, для различных образцов находится в пределах $0.9-1.1$, стремясь к единице с повышением температуры. Анизотропия теплопроводности не наблюдалась на соединениях $A^{ПВУ1}$, кристаллизующихся в кубической ($\bar{4}3m$) или гексагональной ($6mm$) модификациях, и, как правило, обнаруживалась на слоистых кристаллах. Поэтому ее естественно связать со слоистой неоднородностью исследованных образцов.

Картина двойного лучепреломления ряда кристаллов усложнена наличием слоев, обладающих оптической активностью. Приложенное вдоль $[111]$ механическое усилие увеличивает угол поворота плоскости поляризации в этих слоях. Одновременно обнаруживаются новые прослойки подобного рода. Поскольку симметрия гексагональной и тем более кубической модификаций селенида цинка не допускает оптической активности, то ее наблюдение служит прямым подтверждением локального понижения симметрии. Последнее может обуславливаться переходами $\bar{4}3m \rightarrow \bar{4}2m$ или $6mm \rightarrow mm2$, индуцированными сжатием вдоль определенного кристаллографического направления [4]. Следовательно, обладающие оптической активностью полосы порождены механически напряженными прослойками.

Отличительной особенностью данных образцов является различие значений λ , соответствующих противоположным направлениям распространения тепла $[111]$ и $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$, т.е. асимметрия теплопроводности. На рис. 1 приведены типичные зависимости $\lambda(T)$ для указанных направлений. Как видим, величина асимметрии, оцениваемая разностью $\Delta\lambda = \lambda_{max} - \lambda_{min}$, уменьшается с повышением температуры. Неэквивалентность противоположных направлений теплопереноса можно связать с различием неоднородно напряженного состояния кристалла, обусловленным векторным характером теплового воздействия ($\text{grad } T$). Непосредственным подтверждением этому служит взаимное отличие картин двойного лучепреломления, наблюдающихся при противоположных направлениях теплового потока через образец.

Следовало ожидать, что внешнее механическое усилие, вызывая перераспределение внутренних полей и возрастание количества оптически активных слоев, окажет влияние на асимметричную теплопроводность. Сжатие кристалла в направлении $[111]$, как выяснилось, приводит (см. кр. 3 и 4 рис. 1) к существенному увеличению $\Delta\lambda$, притом главным образом в результате изменения λ_{max} .

Еще одна интересная особенность асимметричной теплопроводности состоит в возникновении при определенных условиях переходной зависимости $\lambda(T)$ у образцов с $\lambda_{max} - \lambda_{min} > 2.5$ Вт/м.К. Подобная зависимость (кр. 2 рис. 2) характерна для направления,

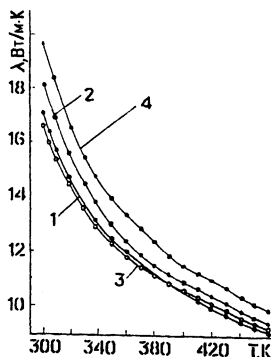


Рис. 1. Зависимость от температуры теплопроводности селенида цинка. Кривые соответствуют направлениям: 1, 3 - $[111]$; 2, 4 - $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$; 3 и 4 получены при $P = 5 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$.

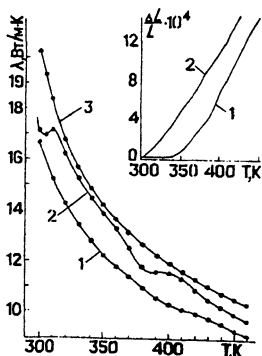


Рис. 2. Температурные зависимости теплопроводности и относительного удлинения (вставка) селенида цинка.

соответствующего большей теплопроводности. Однако наблюдается она при условии, что предыдущее измерение (кр. 1) было выполнено с ориентацией теплового потока в направлении меньшей теплопроводности. Полученные в результате повторных измерений зависимости (кр. 3) совпадают в пределах точности (2-5%) эксперимента. После выдержки образца в течение нескольких суток переходная зависимость не обнаруживается.

Существенно немонотонный характер переходной зависимости $\lambda(T)$ указывает на то, что индуцированное векторным тепловым воздействием изменение неоднородно напряженного состояния пьезоэлектрического кристалла связано с возникновением ряда эффектов. К ним относятся: пирозэффект в полярных прослойках [5],

третичный пирозэффект, индуцированный в матрице кристалла градиентом температуры [5], термопьезоэлектрический эффект в прослойках с подавленной тангенциальной составляющей термодформации [6]. Перечисленные эффекты обуславливают поляризацию кристалла, которая, в свою очередь также оказывает влияние на неоднородно напряженное состояние. Это предположение подтверждается результатами дилатометрических исследований. Так, приложение электрического поля вдоль направления [111] вызывает отрицательную деформацию кристалла, пропорциональную квадрату напряженности поля. При неоднородном нагреве образца с той же скоростью, что и при измерении теплопроводности, но без внешнего поля, наблюдается запаздывание термоупругой деформации (кр. 1 вставки рис. 2), связанное, очевидно, с поляризацией. В пользу этого говорит уменьшение (см. кр. 2 вставки), вплоть до полного исчезновения, запаздывания термоупругой деформации при возбуждении образца светом из области примесной фоточувствительности ($\lambda_{св} = 0.53$ мкм), обуславливающим экранировку фотоносителями внутреннего поля. С учетом этих результатов увеличение асимметрии теплопроводности под действием сжатия можно объяснить усилением влияния перечисленных выше эффектов на взаимосвязанные изменения упругой и электрической подсистем кристалла.

Наблюдение переходной зависимости $\lambda(T)$ сложного вида, а также отмечавшееся выше неоднородное изменение оптических свойств под действием механического усилия позволяют отнести описанные аномалии теплопроводности к проявлениям нелинейности теплопроводящей среды [7, 8].

Проведенные исследования дают основание утверждать, что двумерные дефекты структуры, формируя неоднородно напряженное состояние обуславливают необычные свойства теплопроводности кристаллов селенида цинка, представляющие как научный, так и практический интерес. В частности, учет аномалий теплопроводности позволил повысить достоверность прогнозирования ресурса элементов проходной оптики.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] М и г а л ь В.П., Ч у г а й О.Н. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1991. В. 6. С. 1315-1317.
- [2] Ч у м а к о в а С.П., Т и х о м и р о в а Н.А., Г и н з б е р г А.В., Л и с е ц к а я Е.К., К о м а р ь В.К. // Письма в ЖТФ. 1987. Т. 13. С. 1379-1384.
- [3] С е р г е е в О.А., Ш а ш к о в А.Г. Теплофизика оптических сред. Минск: Наука и техника, 1983. 232 с.
- [4] В л о х О.Г. Явления пространственной дисперсии в параметрической кристаллооптике. Львов: Выше школа, 1984. 154 с.
- [5] Н а й Дж. Физические свойства кристаллов. М.: Мир, 1967. 385 с.

- [6] Поплавко Ю.М., Переверзева Л.П. // Письма в ЖТФ. 1991. Т. 17. В. 18. С. 84-87.
- [7] Галактионов В.А., Дородницын В.А., Еленин Г.Г., Курдюмов С.П., Самарский А.А. В кн.: Современные проблемы математики. М.: ВИНТИ, 1986. Т. 28. С. 95-205.
- [8] Heinrich H. // Physica. 1985. A131. N 2. P. 449-464.

Институт монокристаллов
АН Украины,
Харьков

Поступило в Редакцию
21 декабря 1992 г.