

УДК 536.21

© 1990

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ СМЕШАННЫХ КРИСТАЛЛОВ ГАЛОГЕНИДОВ ТАЛЛИЯ

М. Е. Стржалковский, Е. В. Чарная

Проведены измерения теплопроводности смешанных кристаллов $\text{TlCl}_{1-x}\text{Br}_x$ и $\text{TlBr}_x\text{I}_{1-x}$ для $0 \leq x \leq 1$. Развита модель расчета теплопроводности кристаллической решетки неупорядоченного твердого раствора, учитывающая рассеяние фононов на флуктуациях плотности и модулей упругости.

Кристаллы галогенидов таллия, в особенности составы $\text{TlCl}_{0.7}\text{Br}_{0.3}$ (КРС-6) и $\text{TlBr}_{0.42}\text{I}_{0.58}$ (КРС-5), как известно, широко используются в инфракрасной технике и акустооптике. Однако данные по теплопроводности этих кристаллов немногочисленны и противоречивы. Экспериментальные значения теплопроводности, приведенные в [1] по данным литературы, различаются почти на 50 %. Роль теплопередачи электромагнитным излучением в этих материалах не рассмотрена. Отсутствуют сведения по теплопроводности TlI и смешанных кристаллов промежуточных составов.

В настоящей работе приведены результаты измерения коэффициента теплопроводности κ смешанных кристаллов $\text{TlCl}_{1-x}\text{Br}_x$ и $\text{TlBr}_x\text{I}_{1-x}$ и выполнен анализ решеточной теплопроводности, который предполагает, что дополнительное рассеяние фононов в смешанных кристаллах обусловлено флуктуациями концентрации компонентов, как у неупорядоченного твердого раствора.

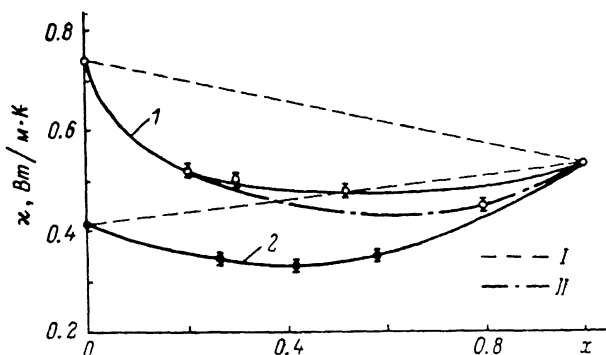
Исследовались образцы систем $\text{TlCl}_{1-x}\text{Br}_x$ при $x=0, 0.2, 0.3$ (КРС-6), $0.52, 0.8, 1.0$ и $\text{TlBr}_x\text{I}_{1-x}$ при $x=0, 0.26, 0.42$ (КРС-5), $0.58, 1.0$. Кристаллы выращивались из расплава методом Стокбаргера и для достижения максимальной однородности охлаждались со скоростью 20 град/ч до комнатной температуры. Использовалось сырье марки ОСЧ. Все изучаемые кристаллы имели точечную симметрию $m\bar{3}m$, образец TlI стабилизировался в кубической модификации небольшой добавкой CsI . Измерения κ были проведены при комнатной температуре абсолютным стационарным методом на установке, подробно описанной в [2]. Образцы для измерения κ представляли собой квадратные пластинки, вырезанные перпендикулярно кубической оси, имеющие площадь 5×5 мм и толщину 0.5—1.4 мм. Плоскопараллельность поверхностей пластин была не хуже 0.01 мм. Для создания теплового контакта применялась индиевогаллиевая эвтектика. Суммарная погрешность измерения κ , связанная с определением геометрических размеров образцов, перепада температуры на образце и тепловыми потерями из-за теплообмена излучением между открытыми поверхностями нагревателя, образца и стенками камеры прибора [2], не превышала 5—7 %. Воспроизводимость результатов измерений κ составляла 4 %.

Результаты измерений κ при $T=296$ К представлены на рисунке. Значения κ для TlCl и TlBr хорошо согласуются с данными [3], а для КРС-6 — с [4]. Галогениды таллия, особенно составы КРС-5 и КРС-6, прозрачны в инфракрасной области спектра. В связи с этим нанесенное на поверхность образцов покрытие в виде жидкого металла позволило

не только контактное тепловое сопротивление между образцом и измерительными элементами прибора, но и способствовало уменьшению теплопередачи излучением через образец. Для ряда составов были проведены контрольные измерения на образцах, толщина которых изменялась путем механической обработки. При этом изменения κ находились в пределах точности использовавшегося метода и определенной закономерности от толщины образца не наблюдалось. Не было обнаружено и изменения κ от перепада температуры на образце. Используя данные работы [5], в которой приведен анализ теплопередачи излучением в плоском слое вещества с учетом поглощения и излучения, а также влияния границ среды, нами была произведена оценка фотонной теплопроводности κ_ϕ исследованных кристаллов по формуле

$$\kappa_\phi = \frac{16}{3} \frac{n^2 \sigma T^3}{\beta} F(d, \beta, \epsilon). \quad (1)$$

Здесь n — показатель преломления вещества, β — средний коэффициент оптического поглощения в ИК области, σ — постоянная Стефана—Больцмана,



Теплопроводность кристаллов $\text{TlCl}_{1-x}\text{Br}_x$ (1) и $\text{TlBr}_x\text{I}_{1-x}$ (2) при $T=296$ К.

I — линейная интерполяция зависимости $\kappa(x)$, II — $\kappa(x)$ для неупорядоченного твердого раствора $\text{TlCl}_{1-x}\text{Br}_x$.

мана, $F(d, \beta, \epsilon)$ — функция толщины образца d , степени черноты границы образца ϵ и β . Расчет κ_ϕ по формуле (1) был произведен для кристаллов, для которых имеются данные по n и β . Табулированные значения $F(d, \beta, \epsilon)$ были взяты из [5]. Оценка κ_ϕ была сделана для интервала длин волн $0.6\text{--}10$ мкм и $T=296$ К для различных значений ϵ ; κ_ϕ имеет величину 0.015 Вт/м·К при $\epsilon=0.6$ и $4 \cdot 10^{-3}$ Вт/м·К при $\epsilon=0.2$ для толщины образца 1.4 мм, что в случае кристаллов системы $\text{TlBr}_x\text{I}_{1-x}$, имеющих небольшую теплопроводность (см. рисунок, кривая 2), составляет не более 4 % от общей теплопроводности образца. Для других исследованных нами кристаллов κ_ϕ еще меньше. Таким образом, принятые в измерениях меры к тому, чтобы систематические погрешности, связанные с влиянием контактного теплового сопротивления и теплопередачи электромагнитным излучением через образец, были сведены к минимуму, позволяют с указанной точностью отнести значения теплопроводности, приведенные на рисунке, к теплопроводности кристаллической решетки.

Из этого рисунка видно, что коэффициент теплопроводности кристаллической решетки исследованных твердых растворов галогенидов таллия меньше, чем κ соответствующих «чистых» кристаллов. Аналогичные закономерности для решеточной теплопроводности отмечались также в полупроводниковых сплавах [6-8] и в ряде смешанных диэлектрических кристаллов [9, 10] и интерпретировались исходя из представления о дополнительном рассеянии тепловых фононов на атомах компонентов, как на примесях. Более последовательным было бы рассмотрение, при кото-

ром предполагается, что дополнительное рассеяние в смешанных кристаллах происходит на неоднородностях плотности и модулей упругости, обусловленных флуктуациями концентрации компонентов смешанного кристалла как неупорядоченного твердого раствора. Такой подход учитывает, что при упорядочении твердого раствора «примесный» вклад в рассеяние фононов стремится к нулю. При этом локальные неоднородности концентрации смешанных кристаллов играют ту же роль центров рассеяния, что и примеси или другие точечные дефекты в «грязных кристаллах» [11, 12]. В этом плане существует прямая аналогия с электропроводностью неупорядоченных смешанных полупроводниковых кристаллов [13].

Для теоретического определения коэффициента теплопроводности смешанного кристалла необходимо рассчитать изменение времени фоновой релаксации τ_j , обусловленное рассеянием на флуктуациях концентрации твердого раствора. Это можно сделать, используя кинетическое уравнение Больцмана и рассматривая в качестве операторов возмущения сумму операторов дополнительной кинетической энергии и энергии упругой деформации, связанные с отклонением локальной плотности и модулей упругости от средних по кристаллу значений. В частности, оператор кинетической энергии имеет вид [6, 14]

$$\mathcal{H}^k = \frac{1}{2} \sum_j \Delta M_j \dot{\mathbf{R}}_j^2, \quad (2)$$

где j — номер элементарной ячейки с массой M_j и радиусом-вектором \mathbf{R}_j ; $\Delta M_j = M_j - \bar{M}$; \bar{M} — масса «средней» ячейки. Следуя [6, 14], выражая $\dot{\mathbf{R}}_j$ через фоновые операторы, записывая вероятность рассеяния фонона сорта \mathbf{k} , усредняя по объему кристалла и опуская множитель порядка f , содержащий векторы поляризации фононов, можно получить выражение для «флуктуационного» вклада для времени фоновой релаксации

$$\Delta \tau_j^{-1}(\mathbf{k}) = \int d\mathbf{k}' \frac{1}{128\rho^2 V_0 \pi^2} \delta(\omega_{\mathbf{k}} - \omega_{\mathbf{k}'}) \sum_{\mathbf{R}} \langle \Delta M(0) \Delta M(\mathbf{R}) \rangle e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \mathbf{R}}, \quad (3)$$

где V_0 — объем элементарной ячейки, ρ — плотность вещества, \mathbf{R} — расстояние между элементарными ячейками. Для гауссовых флуктуаций корреляционная функция в (3) представляется в виде

$$\langle \Delta M(0) \Delta M(\mathbf{R}) \rangle = \frac{1}{n_0} \alpha_M^2 x(1-x) \mathcal{X}(\mathbf{R}), \quad (4)$$

где $\alpha_M = (\partial M / \partial x')|_{x'=x}$, x — средняя концентрация компонентов смешанного кристалла, n_0 — число элементарных ячеек, $\mathcal{X}(\mathbf{R}) = \delta(\mathbf{R})$ для неупорядоченного кристалла, $\delta(\mathbf{R})$ — символ Кронекера. В случае кластеризации твердого раствора $\mathcal{X}(\mathbf{R}) = Q \delta(\mathbf{R})$, где Q — число атомов в кластере.

Подставляя (4) в (3), нетрудно получить

$$\Delta \tau_j^{-1}(\mathbf{k}) = x(1-x) \frac{\alpha_M^2}{64\rho^2 V_0 g^3} \omega_{\mathbf{k}}^4, \quad (5)$$

g — групповая скорость фононов сорта \mathbf{k} . Аналогичным образом для рассеяния на флуктуациях модулей упругости получаем

$$\Delta \tau_j^{-1}(\mathbf{k}) = x(1-x) \frac{\alpha_c^2}{864\rho^2 V_0 g^7} \omega_{\mathbf{k}}^4, \quad (6)$$

где $\alpha_c = (\partial c / \partial x')|_{x'=x}$. Множители α_M и α_c могут быть легко вычислены исходя из концентрационных зависимостей плотности и модулей упругости смешанных кристаллов. Рассчитанная нами величина $\Delta \tau_j^{-1}(\mathbf{k})$ добавляется к общему выражению для $\tau_j^{-1}(\mathbf{k})$, обусловленному решеточ-

ным ангармонизмом и рассеянием на изотопах, и соответственно вносит вклад в теплосоппротивление кристаллической решетки.

Для оценки величины теплосоппротивления в высокотемпературном пределе можно использовать формулу 1.18.35 работы [6] или выведенные из нее в частных случаях формулы 1.18.38 и 1.18.40, в которые вместо I_0 представляющего собой множитель при ω_k в соотношении для вероятности «примесного» рассеяния фонона сорта k , необходимо подставить вытекающее из (5) и (6) выражение

$$I = \frac{x(1-x)}{32\tau^2 V_s g^3} \left(\frac{1}{2} a_M^2 + \frac{x_c^2}{27g^4} \right). \quad (7)$$

Из (7) следует, что вклад флуктуаций концентраций в теплосоппротивление неупорядоченных твердых растворов максимален при $x=0.5$, как и при рассмотрении в качестве рассеивающих центров отдельных компонентов раствора [6]. Отклонение от этого правила может быть связано с тенденцией к упорядочению при определенном соотношении компонентов твердого раствора, а также с кластеризацией, что формально описывается введением множителя, зависящего от x , в выражения (5)–(7).

Согласно рисунку, флуктуационный вклад в теплосоппротивление, определяемый нами как отличие $\Delta(x^{-1})$ от линейной интерполяции, достигает максимальной величины для составов $\text{TlBr}_x\text{I}_{1-x}$ в области концентраций $x \simeq 0.5$, а для $\text{TlCl}_{1-x}\text{Br}_x$ — в области $x \simeq 0.3$. Смещение максимума флуктуационного вклада от $x=0.5$ для $\text{TlCl}_{1-x}\text{Br}_x$, по-видимому, свидетельствует о наличии в этой системе некоторых элементов упорядочения (на рисунке штрихпунктирной линией указана возможная концентрационная зависимость $\kappa(x)$ для полностью неупорядоченного твердого раствора). В кристаллах $\text{TlCl}_{1-x}\text{Br}_x$ и $\text{TlBr}_x\text{I}_{1-x}$ на величине τ_f и κ может также сказываться рассеяние тепловых фононов на изотопах. Учитывая неупорядоченное распределение изотопов по узлам кристаллической решетки, изотопное рассеяние следует описывать в рамках приведенного выше рассуждения, однако, учитывая, что параметры α_M и α_c для изотопного рассеяния существенно меньше, чем соответствующие параметры в смешанных кристаллах, вносимые им изменения в κ незначительны.

Изменение $\Delta\tau_f^{-1}(k)$ сказывается также на величине ахизеровского поглощения звука [14], приводя к его значительному уменьшению в смешанных кристаллах. В работе [15] были проведены исследования концентрационных зависимостей поглощения звука в твердых растворах $\text{TlCl}_{1-x}\text{Br}_x$ и $\text{TlBr}_x\text{I}_{1-x}$, в целом согласующиеся с результатами измерений теплопроводности. В работе [16] с помощью метода ядерного магнитного резонанса было показано, что в смешанных галогенидах таллия флуктуации концентрации компонентов имеют наибольшую амплитуду для составов КРС-5 и КРС-6, что коррелирует с минимумами коэффициента поглощения ультразвука и максимумами $\Delta(x^{-1})$ для этих кристаллов.

Авторы благодарят П. Ю. Ефиценко за помощь в расчетах.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Блистанов А. А., Бондаренко В. С., Переломова Н. В. и др. Акустические кристаллы. М., 1982. 632 с.
- [2] Стржалковский М. Е. // Изв. АН СССР, сер. неорг. мат. 1984. Т. 20. № 10. С. 1615–1617.
- [3] Poltz H. // Int. J. Heat Mass Transfer. 1965. V. 8. N 4. P. 515–527.
- [4] McCarthy K. A., Ballard S. S. // J. Opt. Soc. Amer. 1951. V. 41. N 12. P. 1062–1063.
- [5] Ballard S. S., McCarthy K. A., Davis W. C. // Rev. Sci. Instr. 1950. V. 21. N 11. P. 905–907.
- [6] Могилевский Б. М., Чудновский А. Ф. Теплопроводность полупроводников. М., 1972. 536 с.
- [7] Abeles B. // Phys. Rev. 1963. V. 131. N 5. P. 1906–1911.
- [8] Клещинский Л. И., Стржалковский М. Е., Шаравский П. В. // ФТП. 1968. Т. 2. № 6. С. 812–815.

- [9] Леманов В. В., Петров А. В., Ахмеджанов Ф. Р., Насыров А. Н. // ФТТ. 1979. Т. 21. № 12. С. 3671—3676.
- [10] Williams W. S. // Phys. Rev. 1960. V. 119. N 3. P. 1021—1024.
- [11] Гуревич В. Л., Шкловский Б. И. // ЖЭТФ. 1967. Т. 53. № 6. С. 1726—1734.
- [12] Гуляев Ю. В., Козорезов А. Г. // ЖЭТФ. 1982. Т. 82. № 5. С. 1551—1561.
- [13] Шлимак И. С., Эфрос А. Л., Янчев И. Я. // ФТП. 1977. Т. 11. № 2. С. 257—261.
- [14] Гуревич В. Л. Кинетика фоновых систем. М., 1980. 400 с.
- [15] Белоусов А. П., Лисицкий И. С., Салахитдинов Ф. и др. // Акуст. журн. 1986. Т. 32. № 5. С. 656—658.
- [16] Мякушев В. М., Чарная Е. В., Шутилов В. А., Гранде З. // Ядерный магнитный резонанс. Л., 1988. С. 66—72.

Ленинградский инженерно-строительный институт
Ленинград

Поступило в Редакцию
29 июня 1989 г.