التوصيل الحراري الشبيكي للمركب CdS

بشرى حسين محمد

جامعة ذي قار/ كلية العلوم- قسم الفيزياء

المستخلص:

تم حساب التوصيل الحراري الشبيكي للمركب CdS في مدى درجات الحرارة (1-300) درجة حرارة مطلقة باستخدام نموذج عواد , حيث استخدمت الدراسة صيغة التصحيح لعلاقة التشتت ودالة التوزيع غير المتزن لحساب التوصيلية . نتائج الدراسة كانت على التوافق جيد مع القيم العملية للتوصيل الحراري الشبيكي , وخصوصا عند قمة المنحني التوصيلية . كما يدرس هذا البحث تاثير تغير معدلات الاسترخاء الفونوني المتشتت بواسطة حدود البلورة والعيوب النقطية والتشتت الفونوني الثلاثي والرباعي على التوصيل الحراري الشبيكي لكلا الفونونات المستعرضة والطولية .

Abstract:

The lattice thermal conductivity for CdS compound has been calculated over the temperature range (1-300k) , Using Awad model . As The study used the correction formula in dispersion relation and distribution function for the calculation of the conductivity . The calcutations are in a good agreement with the experimental values of the lattice thermal conductivity , especially in the maximum point of the conductivity curve . This paper studies the change effects in the relaxation rates of phonon scattering by the boundaries , point defects , tri and quadrant phonon dispersion on the lattice thermal conductivity for both transverse and longitudinal phonons .

Keywords :- lattice thermal conductivity, phonon scattering , CdS.

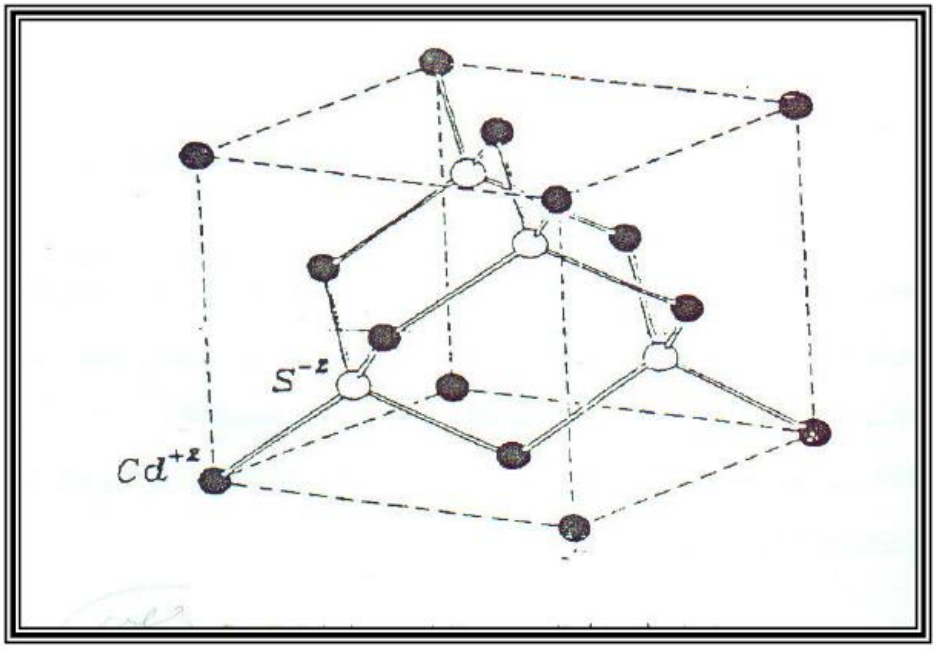
الكلمات المفتاحية : التوصيل الحراري الشبيكي , التشتت الفونوني , كبريتيد الكادميوم.

المقدمة:

أن لدراسة التوصيل الحراري للمواد الصلبة والعوامل المؤثرة عليها أهمية بالغة في الوقت الحاضر لما يشهده هذا المجال من تطور سريع في جميع المجالات وخصوصا في المجالات التي تعتبر الحرارة عنصرا أساسيا فيها. ونظرا لاكتشاف العديد من المواد الجديدة والتي غالبا ما تكون مصنعة من عدد من المركبات وتعدد استعمال تلك المواد في الصناعة، فان دراسة التوصيل الحراري لتلك المواد وعلى مدى واسع من درجات الحرارة أصبحت ذات أهمية متزايدة لدى الباحثين ومن هذه المواد المركب CdS [1] .

وان المركب CdS هو من المواد شبه الموصلة التي تنتمي الى المجموعة الثانية والسادسة من الجدول الدوري , وهي مادة ذات لون اصفر براق يذوب في الماء المقطر وكثافته ($4.84\ gm/Cm^3$) يمتلك تركيب بلوري سداسي ومكعب احياناكما في الشكل (1) ويرتبط الكادميوم مع الكبريت في هذا المركب باصرة تساهمية [2]. حيث ان مادة CdS حظيت باهتمام ملحوظ خلال السنوات الاخيرة , ولها تطبيقات عديدة في تقنيات اشباه

الموصلات والتقنيات الالكترونية اذ ان اول مجال استعمل فيه هو صنع مرايا فائقة الجودة للاجهزة الفلكية والمصابيح الكاشفة نظرا لمقاومته الظروف الجوية بدرجة عالية[3] .



شكل(1):التركيب البلوري للمركب كبريتيد الكادميوم [2] .

كما تم دراسة التوصيل الحراري الشبيكي لبعض مركبات هاتين المجموعتين (**II-VI**) (ZnS , ZnTe and ZnSe) من قبل تيواري و زملائه Tiwarii et.al[4] باستخدام أنموذج كالاوى المعدل, حيث اخذوا بنظر الاعتبار إسهام كل من الفونونات المستعرضة و الطولية, وضمن مدى درجات حرارة يتراوح بين 2 و 300 درجة مطلقة. كما استخدموا التشتتات الفونونية بحدود البلورة و العيوب النقطية و كذلك التشتت الفونوني الثلاثي, في حين أهملوا التشتت الفونوني الرباعي, كما لم يميزوا بين العمليات الاعتيادية و الاومكلابية في التشتت الفونوني الثلاثي. كما تم دراسة التوصيل الحراري الشبيكي للمركب **CdTe** في مدى واسع من درجات الحرارة من قبل **[5]**. بينما لاحظ دور العمليات الاعتيادية والاومكلابية في االتشتت الفونوني الثلاثي, وكذلك لاحظ دور مهم للتشتت الفونوني الرباعي للمركب **ZnSe**عند دراسة التوصيل الحراراي الشبيكي من قبل **[6]** **Muhamad** .

وضع عواد Awad [1] حديثا دراسة، اشتق فيها علاقات رياضية للتوصيل الحراري الشبيكي ،تختلف عن تلك الصيغ المنسوبة إلى كالاوي Callaway [7] و شارما وزملائه[8] أخذ بنظر الاعتبار علاقة التشتت للفونونات الصوتية و دالة التوزيع غير المتزن (Nonequilibrium distribution function) للشبيكة الأحادية الذرة والثنائية . وقد بينت الدراسات الحديثة قدرة هذه العلاقات على تفسير النتائج التجريبية لمنحنيات التوصيل الحراري للعناصر والمركبات شبه الموصلة [5,6,9-10].

ان هدف هذا البحث هو يتمثل بمدى قابلية تطبيق نموذج عواد في حساب التوصيل الحراري الشبيكي للمركب (CdS) باستخدام علاقة التشتت للفونونات السمعية و دالة التوزيع غير المتزن ,كما بين البحث إسهام الفونونات المستعرضة و الطولية في التوصيل الحراري الشبيكي الكلي, و دور العمليات الاعتيادية و الاومكلابية في

التشتت الفونوني الثلاثي , كما تطرق الى دراسة طبيعة تغير معدلات استرخاء التشتتات الفونونية مع التردد و لكلا النمطين الطولي والمستعرض بثبوت درجة الحرارة .

النظرية :

للحصول على معادلة تكون أكثر دقة ومرونة في حساب التوصيلية الحرارية , حديثا قام عواد Awad [1] بوضع صيغ جديدة لحساب التوصيل الحراري الشبيكي للشبيكة الثنائية الذرة وببعد واحد وثابت الشبيكة a ليصل إلى العلاقة التالية:

$$K_i = \frac{MK_B^3\theta^2}{6\pi^2 a\hbar^2(M+m)} \int_0^{\theta_i/T} \tau \frac{\sqrt{J_\circ(1-J_\circ)}(\sin^{-1}\sqrt{J_\circ})^2}{(1-2J/M_\circ)} \frac{xe^x}{(e^x-1)^2} dx \qquad (1)$$

حيث إن M تمثل كتلة الذرة الأولى , m كتلة الذرة الثانية , θ_i درجة حرارة حدود الحيز البريليوني و i نمط الفونونات بحيث يشير الرمز T للمستعرضة منها والرمز L للطولية.

$$J_\circ = J(M+m)(1-J/M_\circ)$$

$$J = T^2x^2/M\theta^2,$$

$$M_\circ = (M+m)/mM$$

كما استخدم عواد [1] دالة التوزيع غير المتزن لغرض تصحيح صيغة التوصيل الحراري الشبيكي, وذلك من خلال معالجته مقدار الانحراف عن دالة التوزيع المتزن , وعليه كانت صيغة التوصيل الحراري الشبيكي كما يلي :

$$K_i = c_2 \frac{\theta_i^2}{C_{\upsilon i}}\left[I_1 + I_2 I_3 / I_4\right], \qquad (2)$$

$$c_2 = \frac{MK_B^4}{6\pi^2 a\hbar^2(M+m)}$$

و السعة الحرارية

C_V

$$C_\upsilon = \frac{V(M+m)\hbar T}{2\pi^2 a^3 M\theta^2} \int_0^{\theta_i/T} \frac{x^3e^x}{(e^x-1)^2} \frac{(\sin^{-1}\sqrt{J_\circ})^2(1-2J/M_\circ)}{\sqrt{J_\circ(1-J_\circ)}} dx$$

$$I_1 = \int_0^{\theta_i/T} \left[\tau_c \frac{x^2e^x}{(e^x-1)^2} \frac{\sqrt{J_\circ(1-J_\circ)}(\sin^{-1}\sqrt{J_\circ})^2}{(1-2J/M_\circ)}\right] dx$$

$$I_2 = \int_0^{\theta_i/T} \left[\frac{\tau_c}{\tau_N} \frac{xe^x}{(e^x-1)^2} (\sin^{-1}\sqrt{J_\circ})^3 \right] dx \quad ,$$

$$I_3 = \int_0^{\theta_i/T} \left[\frac{\tau_c}{\tau_N} \frac{e^x}{(e^x-1)^2} \frac{J_\circ(1-J_\circ)(\sin^{-1}\sqrt{J_\circ})^3}{(1-2J/M_\circ)^2} \right] dx$$

$$I_4 = \int_0^{\theta_i/T} \left[\frac{1}{\tau_N}\left(1-\frac{\tau_c}{\tau_N}\right) \frac{e^x}{x(e^x-1)^2} \frac{\sqrt{J_\circ(1-J_\circ)}(\sin^{-1}\sqrt{J_\circ})^4}{(1-2J/M_\circ)} \right] dx$$

لنتصور تناظرا كرويا للحيز البريليوني ، أي أن للفونونات ثلاث حالات استقطاب اثنتان منها مستعرضة Transverse وواحدة طولية Longitudinal ، وبفرض أن كل منها تساهم بشكل مستقل عن الأخرى في التوصيل الحراري الشبيكي الكلي ، فان علاقة التوصيل تأخذ الصيغة التالية :

$$K = 2K_T + K_L \qquad (3)$$

حيث أن

K_T: إسهام الفونونات المستعرضة في التوصيل الحراري الشبيكي.

K_L: إسهام الفونونات الطولية في التوصيل الحراري الشبيكي.

كما تلعب التشتتات الفونونية الثلاثية دورا رئيسيا في انخفاض قيمة التوصيل الحراري الشبيكي في المواد العازلة وشبه الموصلة لمدى واسع من درجات الحرارة.وباستخدام تصنيف كوثري Guthrie للعمليات الفونونية الثلاثية، استطاع دوبي Dubey [11] تضمين صيغة معدل استرخاء التشتت الفونوني الثلاثي كلا العمليتين الاعتيادية ($\tau_{3ph,N}^{-1}$) و ألاومكلابية ($\tau_{3ph,U}^{-1}$) ،و عليه فان معدل الاسترخاء للتشتت الفونوني المشترك للفونونات المستعرضة ($\tau_{c,T}^{-1}$)يأخذ الصيغة التالية:

$$\tau_{3ph,T}^{-1} = \left(B_{TN,I} + B_{TU,I}e^{-\theta/\alpha T}\right)\omega T^{m_{T,I}(T)} for\ 0 < \omega\ < \omega_4 \qquad (4)$$

و يكون للفونونات الطولية على الشكل التالي:

$$\tau_{3ph,L}^{-1} = \left(B_{LN,I} + B_{LU,I}e^{-\theta/\alpha T}\right)\omega^2 T^{m_{L,I}(T)} + \left(B_{LN,II} + B_{LU,II}e^{-\theta/\alpha T}\right)\omega^2 T^{m_{L,II}(T)}$$

$$for\ 0 < \omega\ < \omega_4 \qquad (5)$$

لكي تكون قيمة الأس الحراري أكثر دقة و مرونه مع تغير درجات الحرارة, اقترح دوبي استخدام متوسط قيم الأس الحراري(m(T المقترحة من قبل كوثري و لكلا الصنفين (I) و(II), و عليه تكون العمليات الصنف I:

$$[m(T)]_I = x_{max}(e^{x_{max}} - 1)^{-1} + 0.5x_{max} \qquad (6)$$

و العمليات الصنف (II)

$$[m(T)]_{II} = 0.5x_{max}(e^{x_{max}} - 1)^{-1}e^{0.5x_{max}} + 0.5 \quad (7)$$

إضافة إلى عمليات التشتت الفونوني الثلاثي فان هناك عمليات تشتت أخرى لا يمكن إهمال مساهمتها في حساب التوصيل الحراري الشبيكي مثل عمليات تشتت الفونون للحدود البلورةτ_B^{-1} [10] وعمليات تشتت الفونون عن العيوب البلورية τ_{PT}^{-1}[10] وكذلك عمليات تشتت الفونونات الرباعية τ_{4ph}^{-1} [5].

حيث :

$$\tau_B^{-1} = \nu/1.12d = \nu/L \quad (8)$$

$$\tau_{PT}^{-1} = A\omega^4 \quad (9)$$

$$A = V_o\Gamma/4\pi\nu^3$$

$$\frac{1}{\nu} = \frac{1}{3}\left(\frac{1}{\nu_L} + \frac{1}{\nu_T}\right) \quad , \quad \Gamma = \sum_i f_i(1 - m_i/m)^2$$

$$\tau_{4ph}^{-1} = B_H\omega^2T^2 \quad (10)$$

حيث أن : B_H يمثل شدة التشتتات الفونونية الرباعية . وبذلك يصبح معدل الاسترخاء للتشتت الفونوني الكلي :

$$\tau_i^{-1} = \tau_B^{-1} + \tau_{pt}^{-1} + \tau_{3ph}^{-1} + \tau_{4ph}^{-1} \quad (11)$$

المناقشة والنتائج :

لغرض التعرف على مدى قابلية تطبيق نموذج المقترح من قبل عواد [1] في حساب وتفسير نتائج العملية للتوصيل الحراري الشبيكي للمركب CdS في مدى درجات الحرارة يتراوح بين 1و 300 درجة مطلقة,لقد استخدمنا علاقة التشتت ودالة التوزيع غير المتزن المنسوبة الى Awad (معادلات 1,2) و صيغة دوبي لمعدل استرخاء التشتت الفونوني الثلاثي (المعادلات 4,5). كما تم استخدام دالة الاس الحراري m(T) المقدمة من قبل Dubey (المعادلات 6,7) اما النتائج فموضحة في الشكلين (2,3) , حيث الشكلين يشيران الى التطابق جيد بين القيم النظرية التي اعطتها الدراسة الحالية مع القيم العملية , ويكون هذا واضح عند قمة منحني التوصيلية وذلك لان التشتت الفونوني بالعيوب النقطية يتحكم في الاعاقة الحرارية ,هذا يتفق مع ما توصل اليه الباحثين السابقين [5,6,9,10].كما وجدت الدراسة الحالية ان للتشتت الفونوني الرباعي دورا مؤثرا في حساب توصيلية المركب CdS, في حين وسود وزملائه[12] لم يجدوا له أي تأثير يذكر على منحني التوصيليةعند دراستهم لتوصيل الحراري الشبيكي لهذا المركب. حيث استخدمت الدراسة قيم قوى التشتت المدرجة في الجدولين (1,2) المستحصلة نتيجة لعملية التطابق بين القيم العملية والنظرية للتوصيل الحراري الشبيكي للمركب CdS , كما تم استعانة بقيم الثوابت التالية :

$$\theta_D = 415K \quad \theta_L = 288K \quad ، \theta_T = 144K \quad ،a = 5.41A^{\circ}\ \alpha = 1.5[12]$$

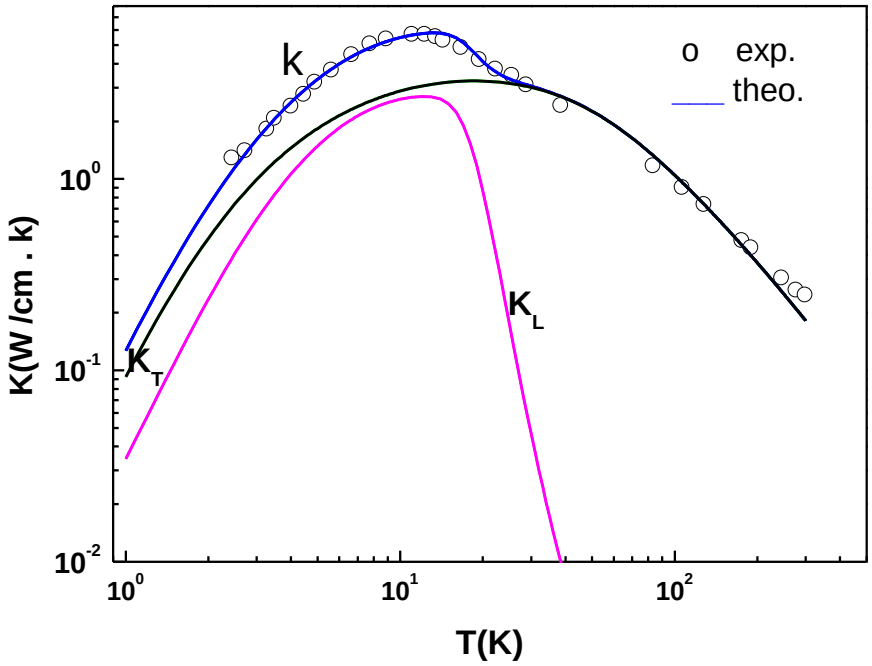
$$m_2 = 2.656x10^{-23}mg \quad ، \ m_1 = 4.981x10^{-23}\ mg\ [13].$$

جدول(1): قوى التشتت المستخدمة في حساب التوصيل الحراري الشبيكي للعلاقة التشتت للمركب CdS

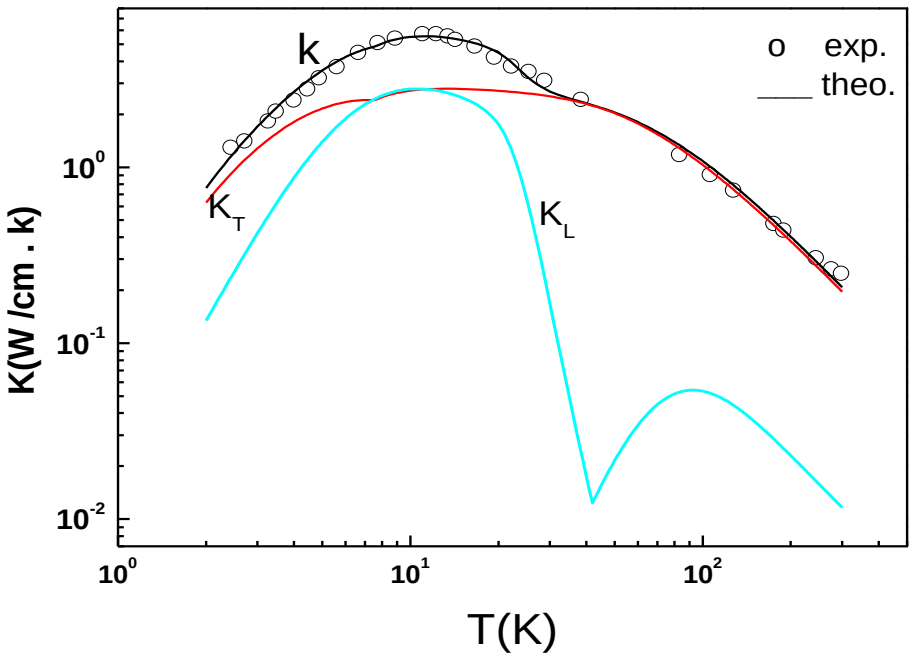
العامـل	القيمـــة
τ_{BT}^{-1}(s^{-1})	9.5×10^{5}
τ_{BL}^{-1} (s^{-1})	3.4×10^{5}
$A_T s^3$	2.7×10^{-43}
$A_L s^3$	1.0×10^{-44}
B_{TN} deg^{-m}	1.5×10^{-10}
B_{TU} deg^{-m}	1.0×10^{-7}
$B_{LN,I}$ $s.deg^{-m}$	1.0×10^{-24}
$B_{LU,I}$ $s.deg^{-m}$	3.0×10^{-17}
$B_{LN,II}$ $s.deg^{-m}$	1.0×10^{-21}
$B_{LU,II}$ $s.deg^{-m}$	7.0×10^{-16}
B_{HT} $s.deg^{-2}$	5.5×10^{-22}
B_{HL} $s.deg^{-2}$	7.0×10^{-22}

الجدول(2): قوى التشتت للتوصيل الحراري الشبيكي للدالة التوزيع غير المتزن في المركب CdS.

العامـل	القيمـــة
τ_{BT}^{-1}(s^{-1})	5.9×10^{5}
τ_{BL}^{-1} (s^{-1})	9.8×10^{5}
$A_T s^3$	5×10^{-44}
$A_L s^3$	4×10^{-46}
B_{TN} deg^{-m}	11.0×10^{-11}
B_{TU} deg^{-m}	1.25×10^{-7}
$B_{LN,I}$ $s.deg^{-m}$	8.5×10^{-24}
$B_{LU,I}$ $s.deg^{-m}$	3×10^{-19}
$B_{LN,II}$ $s.deg^{-m}$	2.0×10^{-21}
$B_{LU,II}$ $s.deg^{-m}$	6.0×10^{-19}
B_{HT} $s.deg^{-2}$	9.0×10^{-23}
B_{HL} $s.deg^{-2}$	1.0×10^{-21}

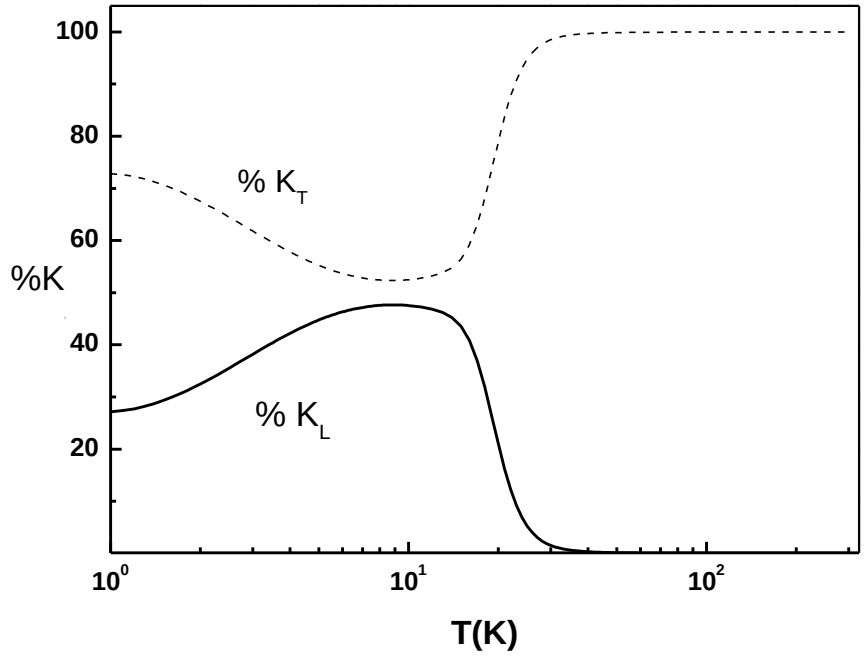


شكل (2): التوصيل الحراري الشبيكي للمركب CdS ومساهمة نمطي التوصيل للفونونات المستعرضة والطولية باستخدام علاقة التشتت .

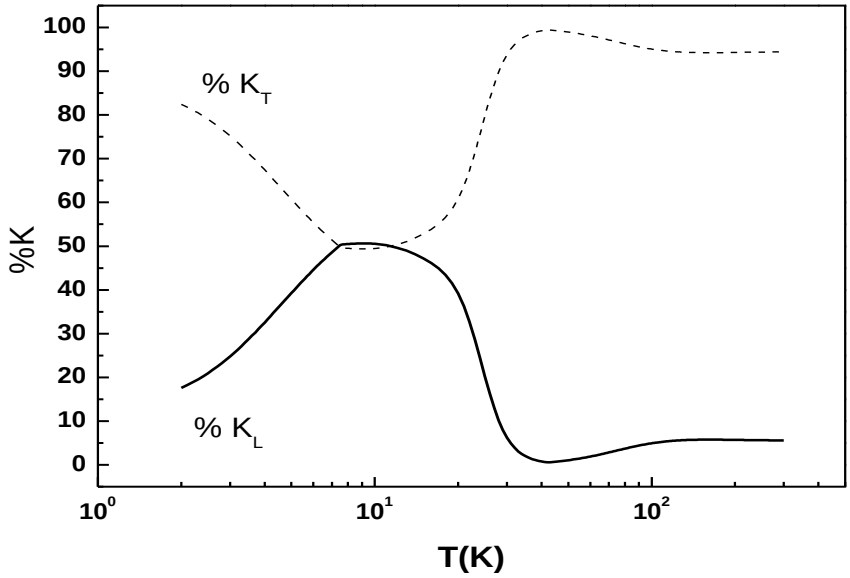


شكل (3): التوصيل الحراري الشبيكي للمركب CdS ومساهمة نمطي التوصيل للفونونات المستعرضة والطولية باستخدام دالة التوزيع غير المتزن.

اما بالنسبة للشكلين (4,5) فيشيران الى الإسهام المئوي للفونونات المستعرضة والطولية في التوصيل الحراري الشبيكي للمركب CdS حيث يلاحظ بصورة عامة ان سيادة الفونونات المستعرضة في عملية التوصيل الحراري الشبيكي تصل تقريبا إلى 100% عند درجات الحرارة العالية. والعكس يصح لإسهام الفونونات الطولية،مما يتفق مع ما توصل إليه عدد من الباحثين [1,5,14]. يعود ذلك إلى مساهمة نمطين من الفونونات المستعرضة في قيم التوصيل الحراري مقابل نمط واحد من الفونونات الطولية .كما يلاحظ من الشكلين ان اسهام الفونونات المستعرضة تتناقص عند القيمة القصوى لمنحي التوصيلية وخصوصا عند ($10K \approx$) , ومن ثم تعود بالتزايد عند حدود ($25K \approx$), اما بالنسبة لاسهام الفونونات الطولية فيظهر العكس . وهذا التصرف يعود الى تاثير الواضح لاسهام التشتت الفونونات بالعيوب النقطية في قيم الاعاقة الحرارية عند هذا المدى من درجات الحرارة , وهذا يتفق مع الباحثين [10, 6].

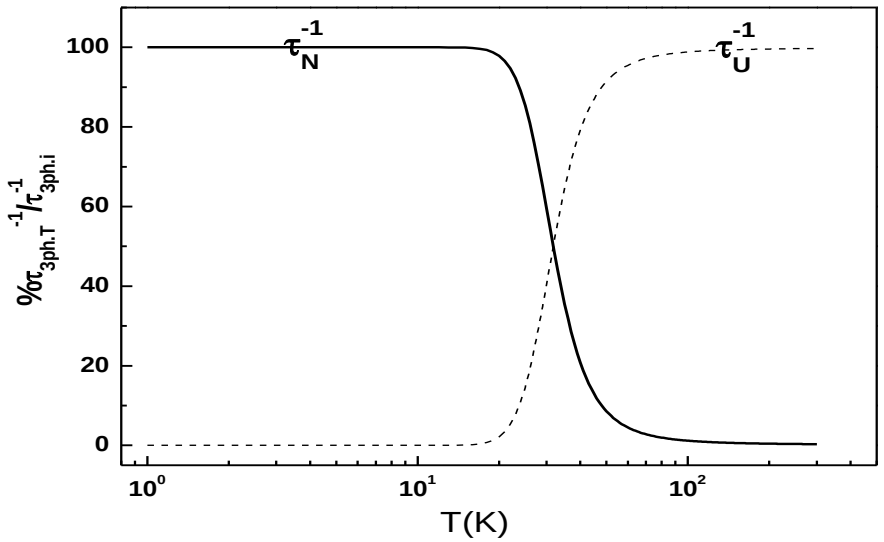


الشكل(4): الإسهام المئوي للفونونات المستعرضة و الطولية في التوصيل الحراري الشبيكي الكلي للمركب CdS باستخدام علاقة التشتت .

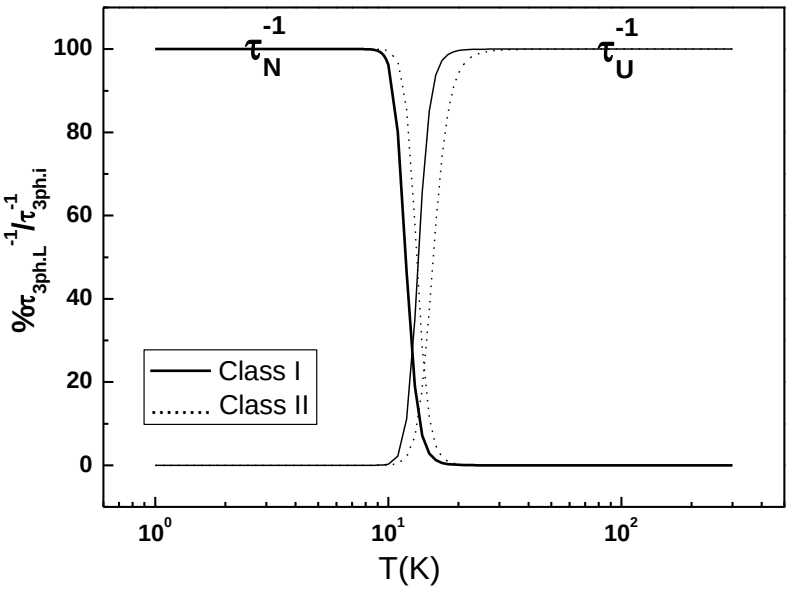


الشكل(5): الإسهام المئوي للفونونات المستعرضة و الطولية في التوصيل الحراري الشبيكي للمركب CdS باستخدام دالة التوزيع غير المتزن.

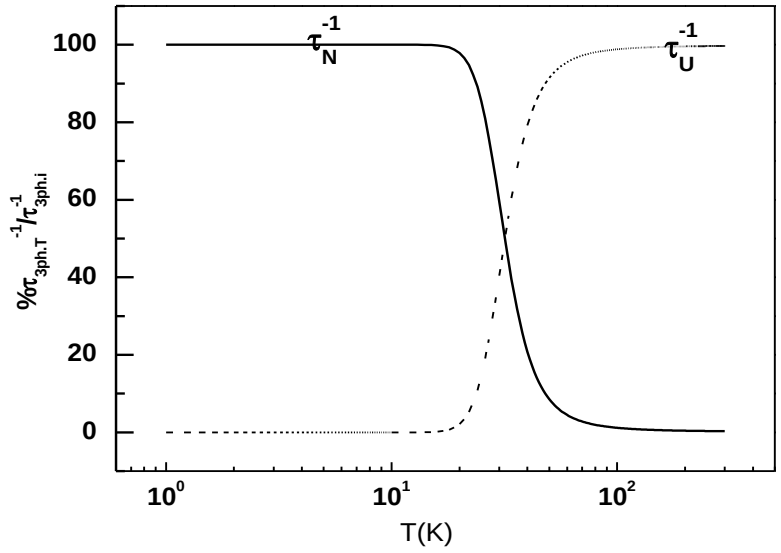
نلاحظ عند فحص منحنيات الأشكال (6,7,8,9) أن التشتت الفونوني الثلاثي في درجات الحرارة الواطئة ($T < 50K$) يتمثل بالعمليات الاعتيادية. أما في درجات الحرارة العالية فنلاحظ الهيمنة الواضحة للعمليات الاومكلابية, وهذا يتفق مع ما توصل إليه [6,9,14] .



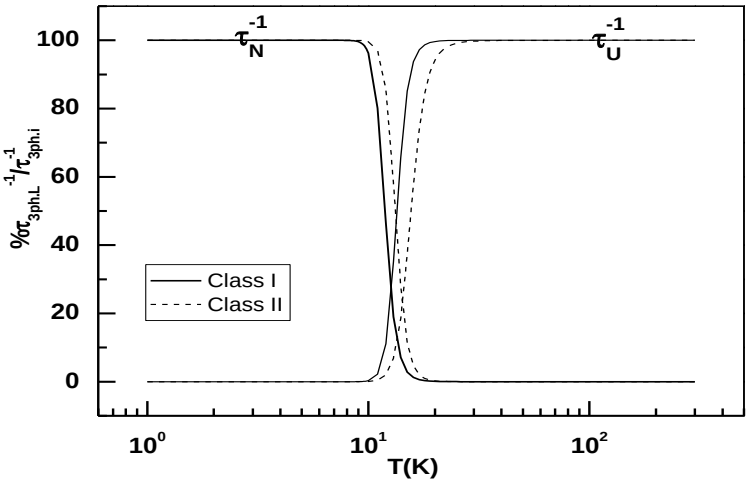
الشكل (6): الإسهام المئوي لمعدلات استرخاء التشتتات الثلاثية بالنسبة إلى معدل استرخاء التشتت الثلاثي الكلي للفونونات المستعرضة باستخدام علاقة التشتت



الشكل (7): الإسهام المئوي لمعدلات استرخاء التشتتات الثلاثية بالنسبة إلى معدل استرخاء التشتت الثلاثي الكلي للفونونات الطولية باستخدام علاقة التشتت.

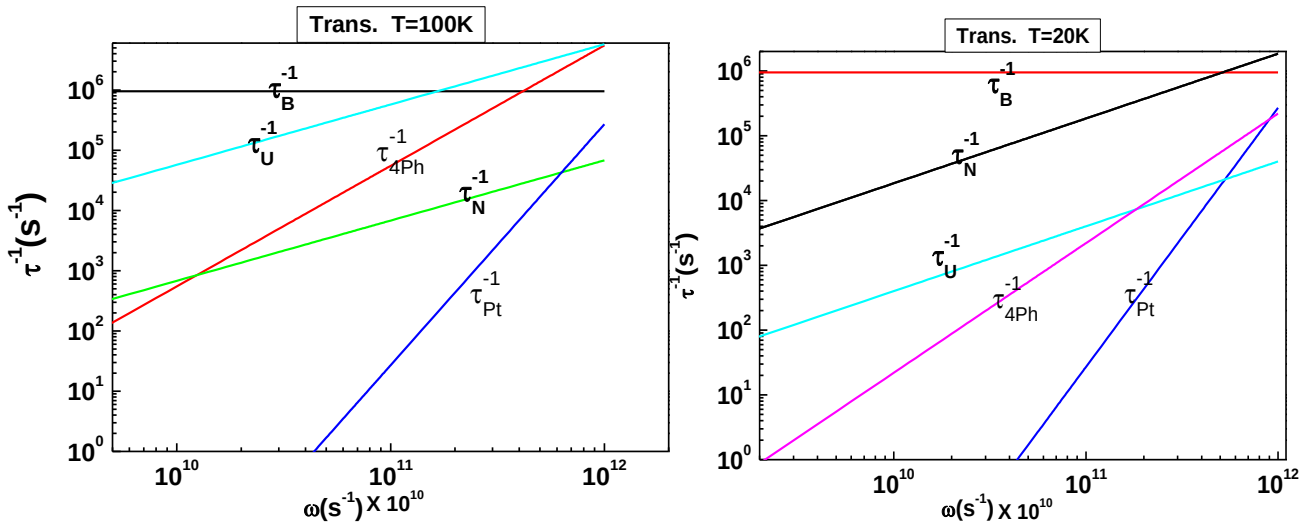


الشكل (8): الإسهام المئوي لمعدلات استرخاء التشتتات الثلاثية بالنسبة إلى معدل استرخاء التشتت الثلاثي الكلي للفونونات المستعرضة باستخدام دالة التوزيع غير المتزنز

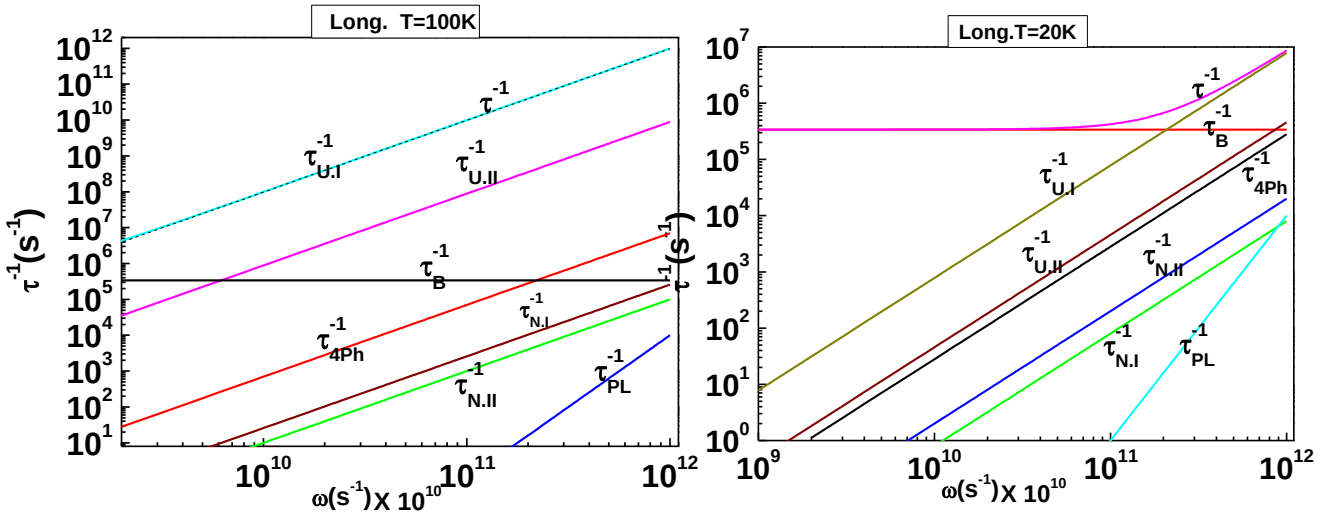


الشكل (9): الإسهام المئوي لمعدلات استرخاء التشتتات الثلاثية بالنسبة إلى معدل استرخاء التشتت الثلاثي الكلي للفونونات الطولية باستخدام دالة التوزيع غير المتزن.

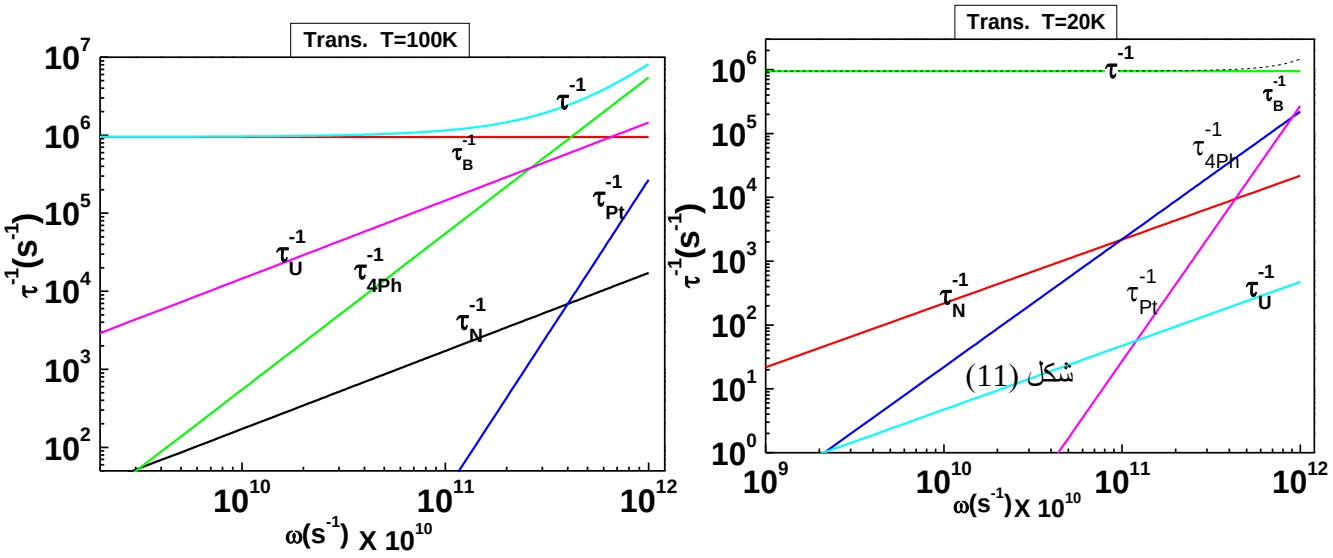
في مدى الترددات الواطئة تظهرالأشكال(10,11,12,13) سيادة τ_B^{-1} على بقية التشتتات الأخرى لكلا النمطين الطولي والمستعرض وعند درجات الحرارة الواطئة (20K) والعالية (100K)وهذا يتفق مع الباحثين [6,9,15,16]. كما يلاحظ عند الترددات العالية وعند درجات الحرارة (T=20,100K) للنمطي التوصيل المستعرض والطولي و على التوالي هيمنة τ_{3ph}^{-1} على بقية التشتتات الاخرى , بالنسبة للفونونات المستعرضة يلاحظ عند درجة الحرارة (20K) سيادة $\tau_{3ph,N}^{-1}$ كما في الشكل (10) بينما تظهر هيمنة τ_{4ph}^{-1} في الشكل (12) , اما عند درجة الحرارة (100K) فنلاحظ سيادة العمليات الاومكلابية على بقية التشتتات كما في الشكلين (10,12), وبالنسبة للفونونات الطولية وعند درجات الحرارة (20,100K) فتوضح الاشكال(11,13) سيادة العمليات الاومكلابية $\tau_{U,I}^{-1}$على بقية المعدلات الاسترخاء الاخرى وهذا يتفق مع ما توصل الية الباحثين [6,9, 15,17].



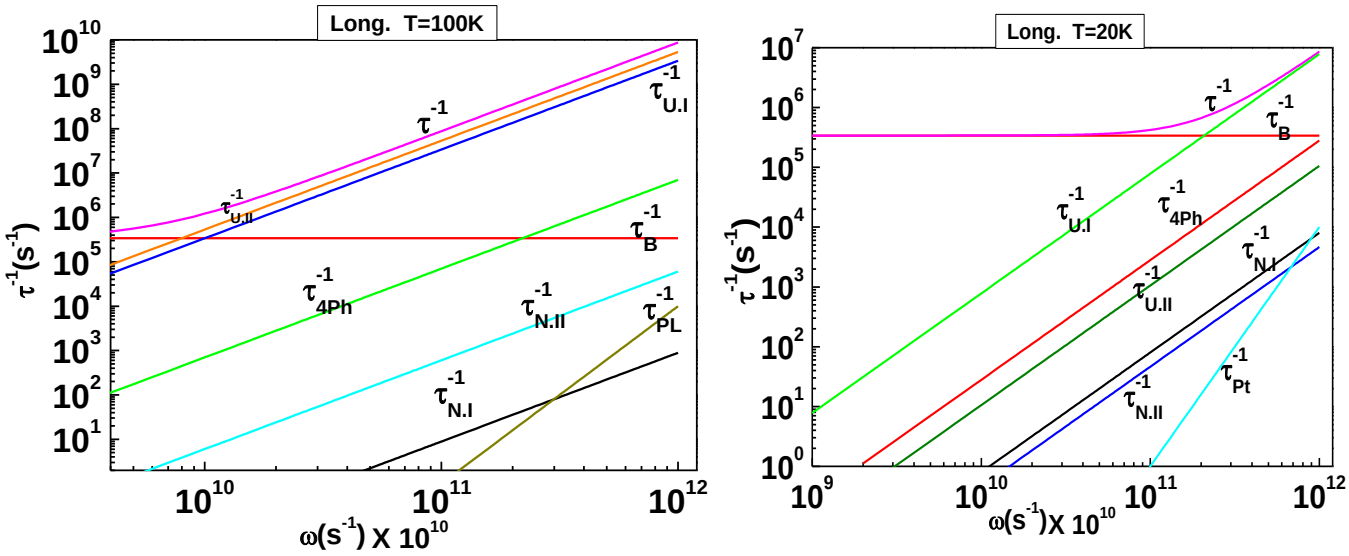
الشكل (10): معدلات استرخاء التشتتات الفونونية المختلفة كدالة للتردد في الفونونات المستعرضة بثبوت درجة الحرارة باستخدام علاقة التشت



الشكل (11): معدلات استرخاء التشتتات الفونونية المختلفة كدالة للتردد في الفونونات الطولية بثبوت درجة الحرارة باستخدام علاقة التشتت.



الشكل (12): معدلات استرخاء التشتتات الفونونية المختلفة كدالة للتردد في الفونونات المستعرضة بثبوت درجة الحرارة باستخدام دالة التوزيع غير المتزن



الشكل (13): معدلات استرخاء التشتتات الفونونية المختلفة كدالة للتردد في الفونونات الطولية بثبوت درجة الحرارة باستخدام دالة التوزيع غير المتزن.

المصادر

A.H. Awad , Ph.D. Thesis, Basrah University, Basrah (Iraq) (2003). 1.

2. S .J. Muhamad, K. H. Rzaieg, M. S. Maree,Journal of Surra Man Raa,Iraq , 3 , 7 ,2007.

3. Mona M . Saleh , Journal of Baghdad for Science ,Iraq,7(4),2010.

4. R.D. Bijalwan , P.N. Rami and M.D. Tiwarii , J. Phys. C: Solid State Phys., 16, 2537 (1983).

5. Isra'a M.Ali, Journal of College of Education ,6(554-571),2011.

6. B. H. Muhamad, M. Sc. Thesis, Basrah, University, Basrah, Iraq(2012).

7. J.Callaway, Phys.Rev. 113,1046,(1959).

8. P.C. Sharma, K.S. Dubey and G.S. Verma, Phys. Rev. B4, 1306 (1971).

9. D. B. Habesh, Journal of Basrah Researches ((Sciences))Vol. 36, No. 3, 15 June (2010).

10. Isra'a M.Ali, Journal of Basrah Researches ((Sciences)),37,5,(1817-2695),2011.

11. K.S. Dubey, J. of Thermal Analysis 19, 263 (1980).

12. K. C. Sood, M. P. Singh, and G. S. Verma, Phys. Rev. B3,2,15,1971 .

13. C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, 7th ed. John Wiley and Sons, Inc, New York (1996).

14. A. H. Awad and K. S. Dubey, Journal of Thermal Analysis, 24 , (1982).

15. A. K. Suleiman and A. K. Faiq, J. Edu. & Sci., Vol. (23), No. (2) 2010.

16. S. M. Mamand , M. S. Omar, Advanced Materials Research, 832 (33-38) (2014) .

17. A.J. Mohammed, M. Sc. Thesis, Basrah University, Basrah , Iraq(2007).