Физика низких температур, 2002, т. 28, № 2, с. 194–198

Зависимость теплопроводности от молярного объема в растворах криокристаллов

В. А. Константинов, Е. С. Орел, В. П. Ревякин

Физико-технический институт низких температур им. Б. И. Веркина НАН Украины
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина
E-mail: konstantinov@ilt.kharkov.ua

Статья поступила в редакцию 3 октября 2001 г.

В рамках подхода Каллауея теоретически исследована зависимость коэффициента теплопроводности Λ твердых растворов криокристаллов от величины молярного объема в предположении, что тепло переносится подвижными низкочастотными фононами, а выше границы фононной подвижности — «локализованными» модами, мигрирующими случайным образом с узла на узел. Граница фононной подвижности ω_0 находится из условия, что длина свободного пробега фонона, которая определяется процессами переброса и рассеянием на точечных дефектах, не может стать меньше, чем половина длины волны фонона. Коэффициент Бриджмена $g = -(\partial \ln \Lambda/\partial \ln V)_T$ является средневзвешенным по этим модам, объемная зависимость которых сильно отличается. На примере твердого раствора $Kr_{1-c}(CH_4)_c$, где c — молярная доля компонентов, показано, что по мере увеличения концентрации метана в криптоне коэффициент Бриджмена уменьшается в хорошем согласии с экспериментом от $g \approx 9$, характерного для чистых кристаллов, до $g \approx 4$.

В рамках підходу Каллауея теоретично досліджено залежність коефіцієнта теплопровідності Λ твердих розчинів кріокристалів від величини молярного об'єму у припущенні, що тепло переноситься рухомими низькочастотними фононами, а вище межі фононної рухомості — «локалізованими» модами, які мігрують випадковим чином з вузла на вузол. Межа фононної рухомості ω_0 знаходиться з умови, що довжина вільного пробігу фонона, що обмежується процесами перекиду та розсіянням на точкових дефектах, не може бути меншою, ніж половина довжини хвилі фонона. Коефіцієнт Бриджмена $g = -(\partial \ln \Lambda/\partial \ln V)_T$ є середньозваженим по цим модам, об'ємна залежність яких сильно відрізняється. На прикладі твердого розчину $Kr_{1-c}(CH_4)_c$, де c — молярна доля компонентів, показано, що в міру того, як зростає концентрація метану в криптоні коефіцієнт Бриджмена зменшується у доброму узгодженні з експериментом від величини $g \approx 9$, що характерна для чистих кристалів, до $g \approx 4$.

PACS: **66.70.+f**, 63.20.Ls

Введение

Если подвергать кристалл всестороннему сжатию, то объем кристалла уменьшается, а дебаевская температура $\Theta_D = \hbar\omega_D$ (ω_D — дебаевская частота) растет. Поэтому коэффициент теплопроводности Λ должен увеличиваться с ростом давления, как это наблюдалось впервые Бриджменом [1]. Зависимость теплопроводности от объема можно описать с помощью коэффициента Бриджмена

$$g = -(\partial \ln \Lambda/\partial \ln V)_T . \qquad (1)$$

Дальнейшие исследования теплопроводности широкого круга веществ в зависимости от давления [2–4] показали, что значения коэффициента Бриджмена варьируются, как правило, в пределах от 3–4 до 10–15. Общая тенденция состоит в том, что g уменьшается с ростом структурного беспорядка; наиболее слабо теплопроводность зависит от объема в стеклах и полимерах [2]. В трех случаях — фазы *Ih* льда, $NH_4F(I)$ и CuCl — коэффициент Бриджмена оказался отрицательным [2]. Это объясняется аномальным поведением поперечных мод, скорость которых уменьшается при увеличении давления.

Наиболее часто для описания высокотемпературной ($T \geq \Theta_D$) теплопроводности изоляторов используются формула Лейбфрида–Шлемана (ЛШ) и интеграл Каллауэя [5]; они также применяются для расчета коэффициента Бриджмена [4,6–11]. Согласно ЛШ, теплопроводность кристалла может быть записана как

$$\Lambda = \frac{K\overline{M}a\Theta_D^3}{\gamma^2 T} , \qquad (2)$$

где $\overline{M}$ — средняя атомная (молекулярная) масса; a^3 — объем, приходящийся на атом (молекулу); параметр Грюнайзена $\gamma = -(\partial \ln \Theta_D / \partial \ln V)_T$; K — постоянный множитель. Дифференцируя (2) по объему и вводя параметр $q = (\partial \ln \gamma / \partial \ln V)_T$, получаем

$$g = 3\gamma + 2q - 1/3 . \qquad (3)$$

Обычно при температурах порядка и выше дебаевской предполагается, что $\gamma \propto V$ и второй коэффициент Грюнайзена $q \approx 1$ [6,11].

Выражения (2) и (3) справедливы для совершенных диэлектриков при наличии только U-процессов. Они не применимы для сильно разупорядоченных кристаллов и аморфных тел. Герлих [10] использовал интеграл Каллауэя при изучении влияния точечных дефектов на зависимость коэффициента теплопроводности от объема. Качественно ему удалось описать некоторое уменьшение g, наблюдавшееся в твердом растворе AgCl–AgBr [2]. В чистых AgBr и AgCl коэффициент Бриджмена равен 9,8 и 9,5 соответственно, а в твердом 50% растворе $g = 8{,}1$. Теория [10] предсказывала уменьшение g до 8,4.

В недавних исследованиях изохорной теплопроводности твердого раствора $Kr_{1-c}(CH_4)_c$ [12] было обнаружено сильное уменьшение коэффициента Бриджмена от значения $g \approx 9$, характерного для чистых Kr и CH_4 , до $g \approx 4$ уже при незначительном содержании примеси (см. рис. 1). Подход, примененный Герлихом [10], не может адекватно описать эти экспериментальные данные. Было показано, что с изменением молярной доли компонентов в твердом растворе $Kr_{1-c}(CH_4)_c$ наблюдается постепенный переход от теплопроводности совершенного кристалла (чистые компоненты) к нижнему пределу теплопроводности Λ_{min} при $0{,}2 < c < 0{,}8$. Концепция ниж-

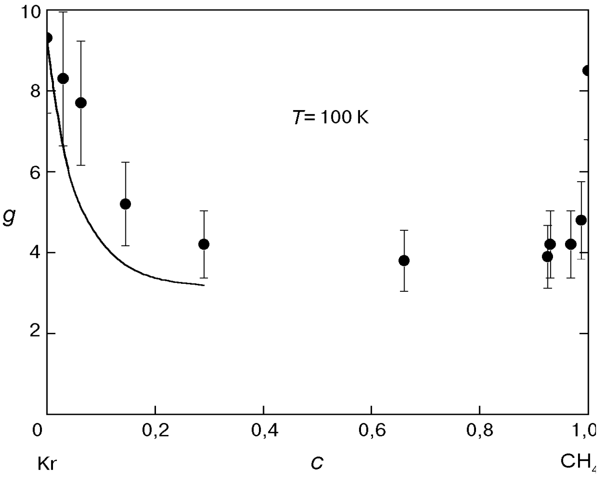

Рис. 1. Зависимость коэффициента Бриджмена $g = -(\partial \ln \Lambda / \partial \ln V)_T$ от концентрации компонентов в твердом растворе $Kr_{1-c}(CH_4)_c$. Точки — эксперимент, сплошная линия — расчет.

него предела теплопроводности [13] исходит из предположения, что в случае сильного рассеяния фононы слабо локализуются в областях порядка $\lambda/2$, где λ — длина волны фонона, и могут мигрировать по соседним узлам случайным образом. Для описания температурной зависимости изохорной теплопроводности твердого раствора $Kr_{1-c}(CH_4)_c$ в [12] была предложена комбинированная модель, в которой часть тепла переносится подвижными низкочастотными (акустическими) фононами, а выше границы подвижности ω_0 — «локализованными» модами. В настоящей работе эта модель использована для описания зависимости коэффициента теплопроводности от молярного объема.

Модель

Расчет теплопроводности твердого раствора $Kr_{1-c}(CH_4)_c$ проведен в рамках подхода Каллауэя. При этом были сделаны следующие допущения: нормальными процессами пренебрегали; температура предполагалась порядка или выше дебаевской; тепло переносится только фононами (акустическими и «локализованными»); все фононы описываются дебаевской моделью; все моды имеют один и тот же параметр Грюнайзена γ, и среда изотропна.

В модели Каллауэя коэффициент теплопроводности Λ может быть записан как

$$\Lambda = \frac{k_B}{2\pi^2 v^2} \int_0^{\omega_D} l(\omega)\omega^2 \, d\omega , \qquad (4)$$

где v — усредненная скорость звука; ω_D — дебаевская частота ($\omega_D = (6\pi^2)^{1/3}v/a$); $l(\omega)$ — длина свободного пробега фонона, которая определяется U-процессами и рассеянием на точечных дефектах

$$l(\omega) = [l_u^{-1}(\omega) + l_i^{-1}(\omega)]^{-1} . \qquad (5)$$

Соответствующие каждому механизму рассеяния длины свободного пробега фононов выражаются как [5]

$$l_u(\omega) = v/A\omega^2 T , \qquad (6)$$

$$A = \frac{18\pi^3}{\sqrt{2}} \frac{k_B \gamma^2}{ma^2\omega_D^3} ; \qquad (7)$$

$$l_i(\omega) = v/B\omega^4 , \qquad (8)$$

$$B = \frac{3\pi\Gamma}{2\omega_D^3} . \qquad (9)$$

С учетом разности масс атомов (молекул) примеси и матрицы ΔM, а также дилатации решетки коэффициент Γ может быть записан как

$$\Gamma = c(1-c)\left(\frac{\Delta M}{\overline{M}} + 6\gamma \frac{\Delta a}{\overline{a}}\right)^2 , \qquad (10)$$

где Δa — изменение параметра решетки при введении примеси.

Выражение (5) не применимо, если $l(\omega)$ становится порядка или меньше половины длины волны фонона: $\lambda/2 = \pi v/\omega$. Подобная ситуация обсуждалась ранее для случая только U-процессов [14]. Предположим, что в общем случае

$$l(\omega) = \begin{cases} v/(A\omega^2 T + B\omega^4) , & 0 \le \omega \le \omega_0 , \\ \alpha\pi v/\omega = \alpha\lambda/2 , & \omega_0 < \omega \le \omega_D , \end{cases} \qquad (11)$$

где α — численный коэффициент порядка единицы. Возбуждения, частоты которых лежат выше границы фононной подвижности ω_0 , будем считать «локализованными». Частота ω_0 может быть найдена из условия

$$v/(A\omega_0^2 T + B\omega_0^4) = \alpha\pi v/\omega_0 . \qquad (12)$$

Она определяется выражением

$$\omega_0 = \frac{1}{(2\alpha\pi B)^{1/3}} \left(\sqrt[3]{1+\sqrt{1+u}} + \sqrt[3]{1-\sqrt{1+u}} \right), \qquad (13)$$

где безразмерный параметр u равен

$$u = \frac{4\alpha^2\pi^2 A^3 T^3}{27B} . \qquad (14)$$

Интеграл теплопроводности (4) разбивается на две части, которые описывают вклад в перенос тепла от акустических и «локализованных» фононов:

$$\Lambda = \Lambda_{ph} + \Lambda_{loc} . \qquad (15)$$

В высокотемпературном ($T \ge \Theta_D$) пределе эти вклады составляют

$$\Lambda_{ph} = \frac{k_B}{2\pi^2 v} \frac{1}{\sqrt{ATB}} \operatorname{arctg}(\omega_0\sqrt{B/AT}) \qquad (16)$$

и

$$\Lambda_{loc} = \frac{\alpha k_B}{4\pi v} (\omega_D^2 - \omega_0^2) . \qquad (17)$$

Задача определения коэффициента Бриджмена для твердого раствора сводится к нахождению производной по объему от выражения (15). Учитывая, что $(\partial \ln A/\partial \ln V)_T = 3\gamma + 2q - 2/3$ и $(\partial \ln B/\partial \ln V)_T = 3\gamma$ (это следует из (7) и (9)), а также, что $(\partial \ln \Gamma/\partial \ln V)_T \approx 0$, имеем:

$$g = \frac{\Lambda_{ph}}{\Lambda} g_{ph} + \frac{\Lambda_{loc}}{\Lambda} g_{loc} , \qquad (18)$$

где

$$g_{ph} = -\left(\frac{\partial \ln \Lambda_{ph}}{\partial \ln V}\right)_T = 2\gamma + q + \frac{\omega_0\sqrt{B/AT}}{(1+\omega_0^2 B/AT)\operatorname{arctg}(\omega_0\sqrt{B/AT})}\left(\gamma_0 + q - 1/3\right), \qquad (19)$$

$$g_{loc} = -\left(\frac{\partial \ln \Lambda_{loc}}{\partial \ln V}\right)_T = -\gamma + \frac{1}{3}\frac{2}{\omega_D^2 - \omega_0^2}(\omega_D^2\gamma - \omega_0^2\gamma_0) , \qquad (20)$$

$$\gamma_0 = -\left(\frac{\partial \ln \omega_0}{\partial \ln V}\right)_T = \gamma + \frac{u^{1/3}}{6\sqrt{1+u}} \times \left(\sqrt[3]{1+\sqrt{1+u}} - \sqrt[3]{1-\sqrt{1+u}} \right)(6\gamma + 6q - 2) . \qquad (21)$$

Результаты и их обсуждение

Недавно изохорная теплопроводность твердого раствора $Kr_{1-c}(CH_4)_c$ была исследована в температурном интервале от 40 К до температур ~ 150 К в широком интервале концентраций для образцов различной плотности [12]. В интервале концентраций $0{,}2 < c < 0{,}8$ теплопроводность твердого раствора практически совпадала с нижним пределом теплопроводности решетки Λ_{min}, рассчитанным согласно [13]. В чистом метане и метане, содержащем некоторое количество криптона, имеет место дополнительный механизм рассеяния фононов на флуктуациях ближнего ориентационного порядка, эффективность которого максимальна непосредственно после $\alpha \to \beta$ перехода и уменьшается при увеличении температуры [15]. Теплопроводность такого раствора не может быть адекватно описана в рамках простой модели, обсуждаемой выше. Примесь CH_4 в Kr можно рассматривать как точечный дефект, поскольку коллективные вращательные возбуждения в этом случае отсутствуют. Используя обсуждаемую выше модель в интегральном виде (без упрощающего предположения $T \geq \Theta_D$), авторы [12] адекватно описали температурную зависимость коэффициента теплопроводности твердого раствора $Kr_{1-c}(CH_4)_c$ в интервале концентраций $0 < c < 0{,}3$. Исходными параметрами при подгонке служили a, v и коэффициент Γ, рассчитанный согласно (10). Варьировались значения A и α. Эта же схема использована и в настоящей работе. Вначале теплопроводность, определяемая выражениями (15)–(17), подгонялась методом наименьших квадратов к экспериментально измеренной температурной зависимости теплопроводности [12] для изохор с $T_0 = 75$ К (T_0 — температура, при которой начинает выполняться условие изохоричности) и разных концентраций примеси метана. Затем согласно (18)–(21) рассчитывался коэффициент Бриджмена в предположении, что $q = 1$ и $\gamma = 2{,}5$ [12]. Параметры дебаевской модели теплопроводности, используемые при подгонке (a, v и Γ), и полученные в результате подгонки величины A и α представлены в таблице совместно с рассчитанными значениями коэффициента Бриджмена. Специфика изохорных исследований теплопроводности такова, что наиболее точно коэффициент g определяется вблизи тройных точек, где изменение объема максимально. Приведенные значения g соответствуют температуре 100 К.

Таблица

Параметры дебаевской модели теплопроводности, используемые при подгонке: a, v и Γ; полученные подгонкой величины A и α, а также коэффициенты Бриджмена, рассчитанные согласно (18)–(21)

c	$a \cdot 10^{-8}$ см	v, км/с	Γ	Подгоночные параметры		g
				$A \cdot 10^{-15}$, с/град	α	
0,03	3,625	0,88	0,055	0,342	1,201	6,4
0,063	3,63	0,92	0,12	0,496	1,213	4,9
0,145	3,648	0,97	0,26	1,175	1,163	3,4
0,29	3,66	1,07	0,54	6,35	1	3,2

На рис. 1 представлены сглаженные значения коэффициента Бриджмена, рассчитанные согласно описанной выше процедуре (сплошная линия), в сравнении с экспериментальными значениями [12]. Видно, что согласие вполне удовлетворительное для такой простой модели, не учитывающей дисперсию фононов и реальную плотность состояний. На рис. 2 показана температурная зависимость g, рассчитанная согласно (18)–(21). Видно, что коэффициент Бриджмена должен уменьшаться при повышении температуры. К сожалению, как уже отмечалось выше, точность определения g в изохорных исследованиях уменьшается по мере удаления от температуры тройной точки, и она недостаточна для сравнения с теорией.

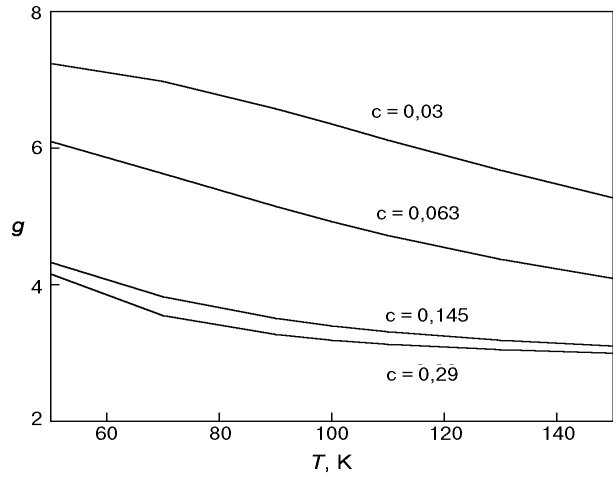

Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента Бриджмена твердого раствора $Kr_{1-c}(CH_4)_c$ для различных концентраций компонентов.

По нашему мнению, выражение (18) применимо не только для твердых растворов, оно имеет общий характер. Основная идея, которая проводится в настоящей работе, состоит в том, что зависимости коэффициента теплопроводности от молярного объема, определяемые акустическими подвижными фононами и «локализованными» модами, резко отличаются. Если тепло переносится главным образом акустическими фононами (совершенные кристаллы), то коэффициент Бриджмена описывается выражением (3). В случае если теплопроводность достигла своего нижнего предела $\Lambda_{\min}$, и все тепло переносится «локализованными» модами (аморфные тела и сильно разупорядоченные кристаллы), то при $T \geq \Theta_D$ нижний предел теплопроводности $\Lambda_{\min} \propto v/a^{2/3}$ [13] и

$$g = \gamma + 1/3 . \tag{22}$$

Это следует также из (20) в пределе $\omega_0 \to 0$. В общем случае коэффициент Бриджмена g является средневзвешенным по акустическим и «локализованным» модам.

Выводы

Предложена простая модель, в которой величина коэффициента Бриджмена, характеризующего зависимость коэффициента теплопроводности от молярного объема, определяется конкуренцией переноса тепла подвижными низкочастотными фононами и «локализованными» в областях порядка $\lambda/2$ модами. В случае твердых растворов криокристаллов граница фононной подвижности ω_0 находится из условия, что длина свободного пробега фонона, которая определяется процессами переброса и рассеянием на точечных дефектах, не может стать меньше, чем половина длины волны фонона. Коэффициент Бриджмена является средневзвешенным по этим модам, объемная зависимость которых сильно отличается. На примере твердого раствора $Kr_{1-c}(CH_4)_c$ показано, что по мере того как возрастает доля тепла, переносимая «локализованными» модами, коэффициент Бриджмена уменьшается от значения $g \approx 9$, характерного для чистых кристаллов, до $g \approx 4$.

Авторы благодарят академика В. Г. Манжелия и профессора Р. О. Пола за постоянный интерес к работе и плодотворную дискуссию. Настоящая работа поддержана Министерством образования и Науки Украины, проект Ф7/286-2001.

1. P. W. Bridgman, *The Physics of High Pressure*, McMillan, New York (1931), ch. 11.
2. R. G. Ross, P. A. Andersson, B. Sundqvist, and G. Backstrom, *Rep. Prog. Phys.* **47**, 1347 (1984).
3. Л. Н. Джавадов, Ю. И. Кротов, *ФТТ* **20**, 654 (1978).
4. А. А. Аверкин, Ю. А. Логачев, А. В. Петров, Н. С. Цыпкина, *ФТТ* **19**, 1692 (1977).
5. R. Berman, *Thermal Conduction in Solids*, Oxford, Clarendon Press (1976).
6. G. A. Slack, in: *Solid State Physics* **34**, H. Ehrenreich, F. Seitz, and D. Turnbull (eds.) Academic Press, New York, London (1979), p. 1.
7. D. L. Money and R. G. Steg, *High Temp.–High Pressure* **1**, 237 (1969).
8. K. P. Roy, P. Mochazzabi, and P. C. Sharma, *Can. J. Phys.* **62**, 89 (1984).
9. D. Gerlich, *J. Phys.* **C19**, 2877 (1986).
10. D. Gerlich, *J. Phys.* **C20**, 5479 (1987).
11. G. K. White, *High Temp.–High Pressure* **21**, 233 (1989).
12. V. A. Konstantinov, V. G. Manzhelii, R. O. Pohl, and V. P. Revyakin, *Fiz. Nizk. Temp.* **27**, 1159 (2001).
13. D. G. Cahill, S. K. Watson, and R. O. Pohl, *Phys. Rev.* **B46**, 6131 (1992).
14. M. C. Roufosse, and P. G. Klemens, *J. Geophys. Res.* **79**, 703 (1974).
15. V. A. Konstantinov V. G. Manzhelii, V. P. Reviakin, and S. A. Smirnov, *Physica* **B262**, 421 (1999).

Molar volume dependence of thermal conductivity in mixed cryocrystals

V. A. Konstantinov, E. S. Orel, and V. P. Revyakin

The volume dependence of thermal conductivity coefficient Λ of mixed crystals in analyzed in the framework of the Callaway integral, assuming that the heat is transferred by mobile low frequency phonons, and above the mobility edge, by «localized» modes. The phonon mobility edge ω_0 is determined from the condition that the mean free path of phonon restricted by Umklapp processes and point defect scattering, cannot be less than half the phonon wavelength. The Bridgman coefficient $g = -(\partial \ln \Lambda/\partial \ln V)_T$ is weight average over these modes whose volume dependence is strongly different. Taking the solid $Kr_{1-c}(CH_4)_c$ solution as an example, we show that as the amount of concentration of methane in crypton increases the Bridgman coefficient decreases from $g \approx 9$ typical for pure crystals to $g \approx 4$.