

Нижний предел теплопроводности твердого раствора криптон–ксенон

В. А. Константинов, В. П. Ревякин, М. А. Походенко

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 5 февраля 2001 г.

Изохорная теплопроводность твердого раствора $Kr_{1-\xi}Xe_{\xi}$ ($\xi = 0,14$ и $0,37$) исследована в температурном интервале от 80 К до начала плавления. Ее величина и температурная зависимость хорошо согласуются с нижним пределом теплопроводности кристаллической решетки.

Изохорну теплопровідність твердого розчину $Kr_{1-\xi}Xe_{\xi}$ ($\xi = 0,14$ та $0,37$) досліджено в температурному інтервалі від 80 К до початку плавлення. Її величина та температурна залежність добре узгоджуються з нижньою межею теплопровідності кристалічної ґратки.

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

Введение

Отвердевшие инертные газы Ar, Kr и Xe относятся к простейшим объектам в физике твердого тела, вследствие чего они традиционно используются для сравнения экспериментальных и расчетных данных [1]. В совершенных кристаллах при температурах порядка и выше соответствующих дебаевских ($T \geq \Theta_D$) теплопроводность практически полностью определяется трехфононными процессами рассеяния и должна изменяться по закону $\Lambda \propto 1/T$ [2]. Эта температурная зависимость возникает вследствие изменения заселенности мод. Для ее реализации необходимо, чтобы объем кристалла оставался неизменным, так как иначе моды будут меняться и это приведет к другой температурной зависимости теплопроводности.

Изохорные исследования теплопроводности твердых Ar, Kr и Xe [3–5] показали, что зависимость $\Lambda \propto 1/T$ лишь грубо выполняется при $T \geq \Theta_D$. С ростом температуры появляются заметные отклонения в сторону более слабой зависимости, которые постепенно нарастают и достигают 20–25% при температурах, предшествующих началу плавления образцов [5]. Причина этих отклонений состоит в том, что длина свободного пробега фонона не может бесконечно уменьшаться при повышении температуры. Из простых соображений следует, что она должна быть ограни-

чена либо межатомным расстоянием [6], либо половиной длины волны фонона [7]. Это приводит к тому, что теплопроводность также стремится к нижнему пределу Λ_{\min} , который для упомянутых случаев отличается на 20% по абсолютной величине [8].

Теплопроводность ряда аморфных тел и сильно разупорядоченных кристаллов удалось хорошо описать в предположении, что все колебания рассеиваются на расстоянии половины длины волны $\lambda/2$ [7]. В этом случае нижний предел теплопроводности Λ_{\min} кристаллической решетки может быть записан в виде

$$\Lambda_{\min} = \left(\frac{\pi}{6}\right)^{1/3} k_B n^{2/3} \sum_i v_i \left\{ \left(\frac{T}{\Theta_i}\right)^2 \int_0^{\Theta_i/T} \frac{x^3 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \right\}. \quad (1)$$

Суммирование производится по трем колебательным модам (две поперечные и одна продольная) со скоростями звука v_i ; Θ_i — температура Дебая для каждой поляризации; $\Theta_i = v_i(\hbar/k_B)(6\pi^2 n)^{1/3}$, n — количество атомов в единице объема; $x = v\hbar/k_B T\lambda$. В таблице представлены Λ_{\min} отвердевших инертных газов Ne, Ar, Kr и Xe, рассчитанные при температурах соответствующих тройных точек. Плотности и скорости звука, необходимые для расчета, были взяты из

работ [1,9–11]. Здесь же приведены экспериментальные значения теплопроводности Λ_{meas} , измеренные при давлении насыщенных паров [1,5]. Видно, что при предплавильных температурах теплопроводность отвердевших инертных газов Ne, Ar, Kr и Xe лишь в 1,5–2 раза превышает нижний предел теплопроводности решетки. Впервые на это обстоятельство обратил внимание Слек [6]. Он также предположил, что фонон-фононное рассеяние при этих температурах максимально и дальнейшее уменьшение теплопроводности невозможно.

Таблица

Теплопроводности отвердевших инертных газов Ne, Ar, Kr и Xe, измеренные при давлении насыщенных паров [1] при температурах соответствующих тройных точек (Λ_{meas}), и Λ_{min} , рассчитанные согласно (1); температуры тройных точек T_t [1], молярные объемы V_m [1], продольные v_l и поперечные v_t скорости звука [9–11]

Газ	T_t , К	V_m , см ³ /моль	v_l	v_t	Λ_{min}	Λ_{meas}	$\frac{\Lambda_{\text{meas}}}{\Lambda_{\text{min}}}$
							км/с
Ne	24,6	14,0	0,97	0,60	1,35	3,6	2,5
Ar	83,8	24,7	1,3	0,72	1,2	2,1	1,75
Kr	116	30,1	0,98	0,59	0,92	1,45	1,65
Xe	161	38,5	0,98	0,58	0,78	1,25	1,6

Это предположение легко поддается проверке. Теплопроводность кристалла может быть понижена путем создания в нем дефектов, в частности, добавлением примеси. В работе [12] была исследована изохорная теплопроводность твердого криптона, содержащего 3 и 6,3 мол.% метана в интервале температур от 50 К до температуры плавления. Было отмечено, что вклад точечных дефектов в тепловое сопротивление кристалла уменьшается с ростом температуры, однако абсолютная величина теплопроводности все еще на 30–40% превышала нижний предел Λ_{min} , рассчитанный согласно (1).

В настоящей работе исследована изохорная теплопроводность твердого раствора $\text{Kr}_{1-\xi}\text{Xe}_\xi$ ($\xi = 0,14$ и $0,37$) в температурном интервале от 80 К до начала плавления образцов.

Техника эксперимента

Проведение исследований при постоянном объеме возможно в случае молекулярных твердых тел, отличающихся сравнительно низким термическим коэффициентом давления $(dP/dT)_V$. Если ячейку высокого давления заполнить твердым образцом достаточно высокой плотности, то

в дальнейшем образец может быть охлажден при практически постоянном объеме, в то время как давление в образце сравнительно медленно уменьшается. В определенном интервале плотностей происходит отслаивание образца от стенок ячейки при некоторой характерной температуре T_0 , и условие изохоричности нарушается. Начало плавления сдвигается в сторону более высоких температур при повышении плотности образца. Отклонения от постоянного объема, вызываемые термической и упругой деформациями измерительной ячейки, могут быть легко учтены.

Настоящие исследования проводились на установке коаксиальной геометрии стационарным методом [13]. Измерительная ячейка из бериллиевой бронзы имела внутренний диаметр 17,6 мм, длину 160 мм и была рассчитана на максимальное давление 800 МПа. Диаметр внутреннего измерительного цилиндра составлял 10,2 мм. Датчики температуры (платиновые термометры сопротивления) размещались в специальных каналах внутреннего и наружного цилиндров и не подвергались влиянию высокого давления. Образцы выращивали при градиенте температуры вдоль измерительной ячейки около 1 К/см, давление в капилляре варьировалось в пределах 50–250 МПа для получения образцов различной плотности. После выращивания капилляр напуска блокировался путем замораживания его жидким азотом (водородом), и образцы отжигались 5–6 ч при предплавильных температурах. По окончании измерений образцы испарялись в тонкостенный сосуд, и их масса определялась путем взвешивания. Молярные объемы образцов определялись по известному объему измерительной ячейки и массе образца. Суммарная систематическая погрешность измерений была доминирующей и не превышала 5% для теплопроводности и 0,2% для объема. Чистота исходных газов Kr и Xe, используемых для приготовления раствора, была не ниже 99,98%. Концентрация компонентов определялась хроматографическим методом в газовой фазе.

Обсуждение результатов

Были исследованы два образца твердого раствора $\text{Kr}_{1-\xi}\text{Xe}_\xi$ с $\xi = 0,14$ и $0,37$ в температурном интервале от 80 К до начала плавления образцов. Выбор данной системы, концентраций и температурного интервала измерений был обусловлен следующими соображениями:

фазовая диаграмма твердого раствора $\text{Kr}_{1-\xi}\text{Xe}_\xi$ хорошо известна [14];

жидкая и твердая фазы имеют точку равных концентраций при температуре 114,1 К и $\xi = 0,15$;

между 75 и 114 К компоненты формируют твердый раствор с ГЦК структурой для всех $1 \geq \xi \geq 0$.

Рассеяние на точечных дефектах определяется фактором Γ , который можно записать в виде [15]

$$\Gamma = \xi(1 - \xi) \left[\frac{\Delta M}{M} + 2\gamma \frac{\Delta \Omega_0}{\Omega_0} \right]^2, \quad (2)$$

где γ — коэффициент Грюнайна; $M = (1 - \xi) \times M_{\text{Kr}} + \xi M_{\text{Xe}}$ и $\Omega_0 = (1 - \xi) \Omega_{0\text{Kr}} + \xi \Omega_{0\text{Xe}}$ — соответственно усредненные атомный вес и объем, приходящийся на один атом твердого раствора ($\Omega_0 = 6,3 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3$, $M = 131$ для чистого Xe и $\Omega_0 = 5,0 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3$, $M = 83,8$ для чистого Kr); $\Delta M = M - M_{\text{Xe}}$ и $\Delta \Omega_0 = \Omega_0 - \Omega_{0\text{Xe}}$ — разница между усредненным атомным весом твердого раствора и атомным весом примеси и объемом твердого раствора и объемом примеси. Хотя $\Delta M/M$ для раствора $\text{Kr}_{1-\xi}\text{Xe}_\xi$ в 1,5 раза меньше, чем для $\text{Kr}_{1-\xi}(\text{CH}_4)_\xi$, относительная разница объемов, приходящихся на атом, $\Delta \Omega_0/\Omega_0$, в первом случае в два раза больше, так что при равных ξ коэффициент Γ в 1,6 раза больше для раствора $\text{Kr}_{1-\xi}\text{Xe}_\xi$, чем для $\text{Kr}_{1-\xi}(\text{CH}_4)_\xi$. Это означает, что примесь Xe в Kr должна рассеивать сильнее, чем примесь CH_4 в Kr, вследствие большой дисторсии кристаллической решетки.

Первый образец имел соотношение компонентов близкое к точке равных концентраций ($\xi = 0,15$), для того чтобы исключить возможность фазового расслоения твердого раствора при выращивании. Этот образец имел молярный объем $29,9 \text{ см}^3/\text{моль}$; температура T_0 , соответствующая началу выполнения в эксперименте условия постоянства объема ($V = \text{const}$), составляла 84 К, а температура начала плавления образца T_m была порядка 170 К. Образец № 2 имел молярный объем $30,7 \text{ см}^3/\text{моль}$; $T_0 = 78 \text{ К}$, а $T_m \approx 180 \text{ К}$.

Поскольку молярный объем твердого раствора сильно меняется от Kr к Xe, сравнение экспериментальных результатов удобно проводить для образцов, которые достигают условия постоянства объема при одной и той же температуре T_0 . Оба образца выращены в одинаковых условиях (давление в капилляре 80 МПа, градиент температуры вдоль измерительной ячейки 1 К/см), так что температуры T_0 для них отличались всего на 5 К. Согласно проделанным оценкам, поправка к теплопроводности при пересчете к плотнос-

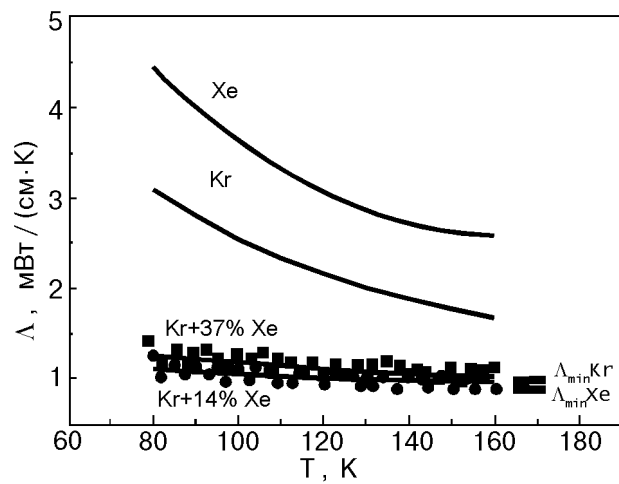


Рис. 1. Изохорная теплопроводность твердого раствора $\text{Kr}_{1-\xi}\text{Xe}_\xi$: ● — $\xi = 0,14$, $V_m = 29,9 \text{ см}^3/\text{моль}$, ■ — $\xi = 0,37$, $V_m = 30,7 \text{ см}^3/\text{моль}$. Сплошными линиями показана теплопроводность чистых Kr и Xe для образцов, объем которых фиксирован начиная с 80 К. Нижние пределы теплопроводности Λ_{min} чистых Kr и Xe для изохорного случая ($T_0 = 80 \text{ К}$) показаны справа внизу рисунка.

тям, соответствующим промежуточной температуре 80 К, не превышает 3–4%, что ниже погрешности измерения. Поэтому экспериментальные результаты представлены на рис. 1 без такого пересчета. Теплопроводность чистых криптона и ксенона для образцов, объем которых фиксирован начиная с 80 К, рассчитывалась по полуэмпирической зависимости, предложенной в [5]. Температуры Дебая для Kr и Xe равны соответственно 72 и 64 К, так что Λ_{min} можно считать постоянными в рассматриваемом температурном интервале.

Видно, что теплопроводность твердого раствора $\text{Kr}_{1-\xi}\text{Xe}_\xi$ для $\xi = 0,14$ и $0,37$ практически совпадает с нижним пределом теплопроводности во всем исследуемом интервале температур. Теплопроводность раствора с $\xi = 0,37$ несколько выше, чем с $\xi = 0,14$. Это может быть связано с частичным фазовым расслоением образца. Образец выращивали из плотной жидкой фазы при градиенте температуры 1 К/см вдоль измерительной ячейки. Согласно фазовой диаграмме [13], в нижней части ячейки должен был выпасть раствор, обогащенный ксеноном, и последующего отжига могло быть недостаточно для выравнивания концентрации примеси вдоль ячейки.

Выводы

Изохорная теплопроводность твердого раствора $\text{Kr}_{1-\xi}\text{Xe}_\xi$ с $\xi = 0,14$ и $0,37$ практически постоянна в температурном интервале от 80 К до начала

плавления. Ее абсолютная величина и температурная зависимость хорошо согласуются с нижним пределом теплопроводности кристаллической решетки Λ_{\min} .

Авторы выражают благодарность академику В. Г. Манжелию и проф. Р. О. Полю за плодотворную дискуссию. Работа была поддержана Министерством образования и науки Украины (договор № 2м/1862-97).

1. *Rare Gas Solids*, v. I-II, M. L. Klein and J. A. Venables (eds.), Academic Press, London-New York (1977).
2. R. Berman, *Thermal Conduction in Solids*, Oxford, Clarendon Press (1976).
3. F. Clayton and D. N. Batchelder, *J. Phys.* **C6**, 1213 (1973).
4. А. И. Бондаренко, В. Г. Манжелей, В. А. Попов, М. А. Стржемечный, В. Г. Гаврилко, *ФНТ* **8**, 1215 (1982).
5. В. А. Константинов, В. Г. Манжелей, М. А. Стржемечный, С. А. Смирнов, *ФНТ* **14**, 90 (1998).
6. G. A. Slack, in: *Solid State Physics*, H. Ehrenreich, F. Seitz, and D. Turnbull (eds.) Academic Press, New York, London, vol. 34 (1979), p. 1.
7. D. G. Cahill, S. K. Watson, and R. O. Pohl, *Phys. Rev.* **B46**, 6131 (1992).
8. V. A. Konstantinov, *J. Low. Temp. Phys.* **122**, 459 (2001).
9. П. А. Безуглый, Р. О. Плахотин, Л. М. Тарасенко, *ФТТ* **12**, 1199 (1970).
10. A. G. Peterson, D. N. Batchelder, and R. O. Simmons, *Phys. Rev.* **150**, 703 (1966).
11. П. А. Безуглый, Л. М. Тарасенко, О. И. Барышевский, *ФТТ* **13**, 2392 (1971).
12. V. A. Konstantinov, V. G. Manzhelii, V. P. Revyakin, and S. A. Smirnov, *Physica* **B262**, 421 (1999).
13. В. А. Константинов, С. А. Смирнов, В. П. Ревякин, *ИТЭ* № 1, 145 (1999).
14. V. G. Manzhelii, A. I. Prokhvatilov, I. Ya. Minchina, and L. D. Yantsevich, *Handbook of Binary Solutions of Cryocrystals*, Begell House Inc., N.Y., Wallingford, UK (1996).
15. L. A. Turk and P. G. Klemens, *Phys. Rev.* **B9**, 4422 (1974).

Lower limit to thermal conductivity of krypton-xenon solid solution

V. A. Konstantinov, V. P. Revyakin,
and M. A. Pokhodenko

Isochoric thermal conductivity of the $\text{Kr}_{1-\xi}\text{Xe}_\xi$ solid solution has been studied between 80 K and T_m (T_m is the melting temperature) at $\xi = 0.14$ and 0.37. The value and the temperature behavior of the thermal conductivity agrees well with the lower limit to the thermal conductivity of the crystal lattice.