

УДК 536.21

©1995

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ СУПЕРИОННЫХ АЛЮМОФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ $0.2\text{Al}(\text{PO}_3)_3 + (0.8-x)\text{LiF} + x\text{NaF}$

Н.Р.Абдулжаликова, А.Э.Алиев

Отдел теплофизики Академии наук Узбекистана,
700135, Ташкент, Узбекистан
(Поступила в Редакцию 13 декабря 1994 г.)

Представлены результаты экспериментальных исследований коэффициента теплопроводности в суперионных алюмофосфатных стеклах $0.2\text{Al}(\text{PO}_3)_3 + (0.8 - x)\text{LiF} + x\text{NaF}$ ($x = 0, 0.2, 0.3, 0.6, 0.8$). В диапазоне температур 100–400 К обнаружен монотонный рост теплопроводности, который связывается с релаксационным взаимодействием высокочастотных фононов с двухуровневыми системами. Полищелочной эффект, ранее обнаруженный в этих стеклах, не проявляется в концентрационной зависимости теплопроводности.

Перспективы технического применения суперионных проводников в твердотельных химических источниках тока, топливных элементах и устройствах функциональной радиоэлектроники связаны наряду с требованием высоких электрохимических параметров с технологичностью получения, химической устойчивостью и стоимостью материала. В этом плане в последнее время предпочтение отдается аморфным материалам — катионпроводящим суперионным стеклам. Необходимость разработки стеклообразных материалов, обладающих новыми эксплуатационными и физико-химическими свойствами, привела к развитию технологий получения стекол на основе таких стеклообразователей, как BeF_2 , $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$, $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ и т.д. В некоторые из них можно ввести до 70–85 mol.% фторидов щелочных металлов без существенной потери стеклообразующих свойств и химической устойчивости [1].

Исследование температурно-концентрационных зависимостей электропроводности систем $\text{MeF}-\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ (где Me — Li, Na, K, Rb, Cs) позволило выявить ряд закономерностей [1,2]: 1) увеличение ионного радиуса щелочного катиона в ряду Li, Na, K, Rb, Cs приводит к резкому возрастанию сопротивления; 2) замещение одного фторида щелочного металла на другой приводит к появлению «полищелочного» эффекта, заключающегося в уменьшении ионной проводимости смешанных систем с минимумом в области ~ 50% замещения одного катиона другим. Так же как и в оксидных стеклах, этот эффект проявляется тем сильнее, чем больше различаются размеры катионов щелочных металлов [3].

В ряде последних работ [4,5] проявление полищелочного эффекта связывается с различными частотами колебаний щелочных катионов, расположенных в соседних позициях. Очевидно, что изменение спектра колебаний решетки и соответственно энтропийного множителя в уравнении Аррениуса для ионной проводимости [4] должно приводить к изменению как электрофизических, так и теплофизических свойств этих материалов. С целью изучения поведения коэффициента теплопроводности в суперионных стеклах, обнаруживающих полищелочной эффект, в данной работе приводятся результаты измерения и анализа температурных и концентрационных зависимостей коэффициента теплопроводности $\kappa(x, T)$.

1. Эксперимент

Для исследования были выбраны стекла с общей формулой $0.2Al(PO_3)_3 + (0.8 - x)LiF + xNaF$ ($x = 0, 0.2, 0.5, 0.6, 0.8$). Образцы для измерения коэффициента теплопроводности были изготовлены в виде пластин размером $10 \times 10 \times 1$ мм. Измерения проводились импульсным зондовым методом (метод нагретого провода) в стадии иррегулярного теплового режима [6]. Образцы находились в атмосфере химически инертного N_2 при температурах 80–390 К. В качестве зонда использовался вольфрамовый провод диаметром $10 \mu m$, который прижимался между двумя одинаковыми пластинами образца. По калибровочным измерениям на эталонных образцах (KCl, Al_2O_3) были определены температурный коэффициент изменения сопротивления зонда и погрешность измерения, которая не превышала 3%.

Скорости продольных и поперечных ультразвуковых волн, измеренные для расчета температуры Дебая, получены на брусках размером $13 \times 2 \times 2$ мм резонансным методом.

2. Результаты и обсуждение

Температурные зависимости коэффициента теплопроводности $\kappa(T)$ для исследуемых составов стекол представлены на рис. 1. Наблюдаются следующие особенности: κ монотонно возрастает с ростом температуры; замещение фторида лития на фторид натрия приводит к уменьшению κ , тем больше, чем выше температура; значения κ находятся в узком диапазоне $0.5-2.5$ $W/m \cdot K$, в то время как ионные электропроводности σ_i этих образцов различаются на порядки $(10^{-1}-10^{-4}) \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ [7]. Этот факт подтверждает предположение о том, что квазисвободные ионы, ответственные за электропроводность исследуемых соединений, не вносят прямого вклада в перенос тепла. Согласно уравнению Видемана-Франца, связывающему теплопроводность с электронной проводимостью σ_e , $\kappa_l = LT\sigma$, где $L = 2.45 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot W/K^2$, этот вклад не превышает $10^{-6} W/m \cdot K$.

Обычно для качественного объяснения поведения $\kappa(T)$ используют кинетическое уравнение теплопроводности, рассматривая фононы как идеальный газ квазичастиц

$$\kappa = 1/3 C_V \bar{v} \bar{l},$$

где C_V — теплопроводность при постоянном объеме, \bar{v} — средняя скорость фононов, \bar{l} — средняя длина пробега фононов.

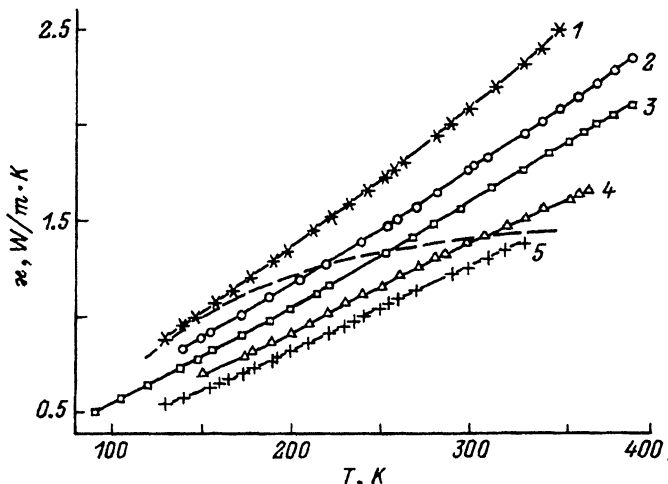


Рис. 1. Температурные зависимости коэффициента теплопроводности алюмофосфатных стекол состава $0.2\text{Al}(\text{PO}_3)_3 + (0.8 - x)\text{LiF} + x\text{NaF}$.
 x : 1 — 0, 2 — 0.2, 3 — 0.3, 4 — 0.6, 5 — 0.8.

Изменением последних двух членов для наших систем в исследуемом диапазоне температур ($100 \div 350 \text{ K}$) можно пренебречь, так как изменение скорости звука в этой области не превышает 1%, а длина свободного пробега определяется числом дефектов, на которых рассеиваются фононы. В стеклах концентрация дефектов задана самой неупорядоченной структурой стекла. Таким образом, поведение $\kappa(T)$ в основном определяется изменением C_V с температурой.

Известно [8], что наблюдаемая линейная температурная зависимость теплоемкости стекол в пределе низких температур ($T < 1 \div 2 \text{ K}$) обусловлена возбуждением двухуровневых систем (ДУС), плотность состояний которых в соответствующем интервале энергий практически постоянна. В области высоких температур линейный закон ($C \sim T$) сменяется кубическим ($C \sim T^3$), поскольку с ростом температуры фонный вклад в теплоемкость растет быстрее вклада ДУС. Для оценки вклада кубического члена в исследуемом нами диапазоне температур рассчитаем температуры Дебая этих стекол из акустических данных. Плотности и некоторые акустические данные, полученные эхо-

Некоторые параметры исследованных образцов и вычисленные на их основе значения температуры Дебая

№	Содержание фторидов, mol. %		Скорость звука, м/с		ρ , kg/m ³	θ_L , K
	LiF	NaF	v_l	v_r		
1	80	0	6200	3250	2594	482
2	60	20	5850	3100	2607	452
3	50	30	5700	3000	2622	440
4	20	60	5250	2750	2652	394
5	0	80	4900	2500	2655	360

импульсным методом, взяты из [9]. Из таблицы видно, что в области температур 300–400 К теплоемкость должна приближаться к классическому значению $3R$ в соответствии с законом Дюлонга и Пти. Однако наблюдаемый рост теплопроводности (а соответственно и теплоемкости) свидетельствует о необычном поведении системы. Действительно, в области высоких температур $T > 100$ К в теплоемкость может внести вклад релаксационное взаимодействие высокочастотных фононов с жесткими двухъямными потенциалами, представляющими собой энергетически эквивалентные позиции для миграции катионов Li и Na. Аналогичный подход был применен в [9] для объяснения поглощения звука в многокомпонентных фосфатных суперионных стеклах в интервале температур $T = 20\text{--}300$ К. При этом предполагается, что переходы между эквивалентными позициями носят активационный характер, так как верхняя граница преобладания туннельных переходов над арениусовскими, согласно выражению из [10,11] $T_t = (\sqrt{2}h/\pi k_B d)\sqrt{E/m}$, для наших стекол не превышает 60 К. Здесь $d \simeq 2 \text{ \AA}$ — ширина потенциального барьера, $E \simeq 1 \text{ eV}$ — высота барьера, m — масса туннелирующей частицы. Для избыточной теплоемкости, обусловленной этим процессом, как и для случая ДУС в низкотемпературной области ($T = 1\div 2 \text{ K}$), можно записать [8]

$$\Delta C_V(T) = \frac{\pi^2}{6} g k_B^2 T, \quad (1)$$

где $g = N/\Delta E$ есть распределение плотности ДУС, N — концентрация, $\Delta E = E_{\max} - E_{\min}$ — интервал возможных потенциальных барьеров. В рамках модели гибких двухъямных потенциалов и в приближении гауссова распределения энергий активации подвижных ионов теплоемкость должна линейно возрастать с температурой.

Для вычисления вкладов составляющей, обусловленной активацией катионов Li^+ и Na^+ , на рис. 1 построена дебаевская решеточная теплоемкость, нормированная к 150 К по параметрам состава 1 ($\theta = 482 \text{ K}$), а на рис. 2 — температурная зависимость нормировочной избыточной теплоемкости (теплопроводности). Для перехода к теплоемкости при

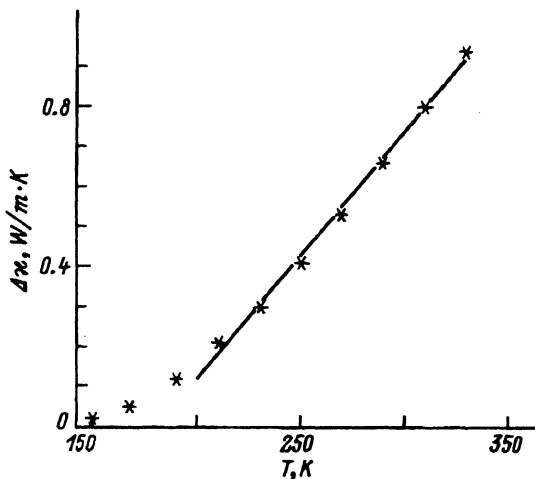


Рис. 2. Температурная зависимость избыточной теплопроводности (теплоемкости C_V) для состава $0.2\text{Al}(\text{PO}_3)_3 + 0.8\text{LiF}$.

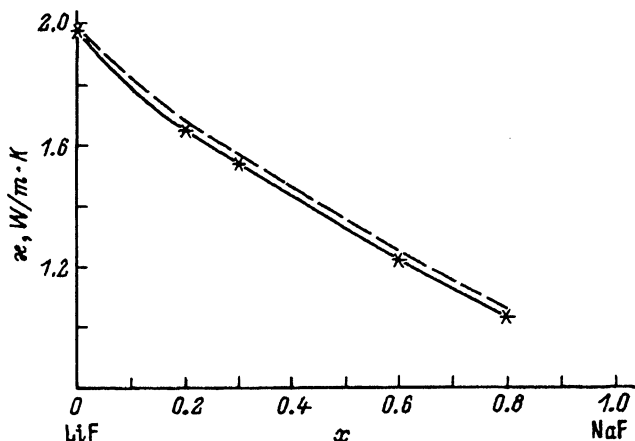


Рис. 3. Концентрационная зависимость теплопроводности алюмофосфатных стекол состава $0.2\text{Al}(\text{PO}_3)_3 + (0.8 - x)\text{LiF} + x\text{NaF}$ ($x = 0, 0.2, 0.3, 0.6, 0.8$), $T = 288 \text{ K}$. Штриховая линия — $\kappa(x)$, построенная по (2) для составов с $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$. Параметры составов взяты из [9].

постоянном объеме C_V использовано уравнение $C_p - C_V = \alpha^2 TV/K$. Здесь α — температурный коэффициент объемного расширения, K — изотермическая сжимаемость, V — объем.

Полученная зависимость близка к линейной, как следует из (1). Взяв характерную для стекол длину свободного пробега $l \approx 10 \text{ \AA}$ и интервал возможных барьеров $\Delta E = 1 \text{ eV}$, получим для концентрации двухуровневых систем значение $N = 6 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$, что хорошо согласуется с полной концентрацией ионов лития для анализируемого состава 1. При этом рост энергии активации проводимости для состава 5 ($x = 0.8$, $E_{\text{max}} = 1.6 \text{ eV}$ [9]) приводит к соответствующему уменьшению наклона $\kappa(T)$. Рост ΔE для промежуточных составов [7], согласно (1), должен приводить к минимуму в зависимости $\kappa(\bar{x})$. Однако концентрационная зависимость коэффициента теплопроводности $\kappa(\bar{x})$ (рис. 3) не отражает наличия полищелочного эффекта в этих стеклах и свидетельствует о нечувствительности параметров, определяющих решеточную теплопроводность стекол и сплавов, к ионному переносу. По-видимому, это связано с тем, что длина свободного пробега фононов в сильно разупорядоченных системах меньше характерного расстояния между барьерами, определяющими длину миграции ионов в смешанных составах.

Обычно для качественной оценки вклада различных параметров в $\kappa(\bar{x})$ как для кристаллов, так и для стекол используют формулу Лейбфрида и Шлеммана [12]

$$\kappa = \frac{12}{5} 4^{1/3} \left(\frac{k_B}{h} \right)^3 \frac{M \delta \theta^3}{\gamma^2 T}, \quad (2)$$

где M — средняя масса атомов, δ^3 — средний объем атомов, θ — температура Дебая, γ — постоянная Грюнайзена, T — температура, h — постоянная Планка, k_B — постоянная Больцмана. Значения, рассчитанные по (2), ровно на порядок превышают экспериментальные результаты, что характерно для стекол и сильно разупорядоченных систем.

Тем не менее нормированные к значению $\kappa(x = 0.8)$, они хорошо описывают концентрационную зависимость $\kappa(x)$ (штриховая линия).

Таким образом, рост теплопроводности при повышении температуры, характерный как для суперионных стекол, так и для суперионных кристаллов [13,14], обусловлен релаксационным взаимодействием высокочастотных фононов с ДУС. Замещение ионов Li на Na в исследованных системах приводит к значительному уменьшению температуры Дебая, имеющему определенную роль в концентрационной зависимости теплопроводности.

Список литературы

- [1] Векслер Г.И., Евстропьев К.К., Кондратьева Б.С. Неорган. материалы **10**, 1, 171 (1974).
- [2] Евстропьев К.К., Векслер Г.И., Кондратьева Б.С. ДАН СССР **215**, 4, 902 (1974).
- [3] Физика электролитов / Под ред. Дж. Хладика. М. (1978).
- [4] Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения / Пер. с англ. М. (1988). Ч. 2.
- [5] Ingram M.D. Phys. Chem. Glass. **28**, 6, 215 (1978).
- [6] Абдулхаликова Н.Р., Алиев А.Э. Узб. физ. журн., 4, 50 (1991).
- [7] Нассар М.М. Канд. дисс. Л. (1991).
- [8] Anderson W.P., Halperin B.I., Varma C.M. Phys. Mag. **25**, 1, 1 (1972).
- [9] Векслер Г.И., Евстропьев К.К., Пронкин А.А. ФХС **4**, 4, 450 (1978).
- [10] Илизавский Ю.В., Кулакова Л.А. ФТТ **30**, 10, 2981 (1988).
- [11] Гольданский В.М., Трахтенберг Л.И., Флеров В.Н. Туннельные явления в химической физике. М. (1986). 296 с.
- [12] Leibfried G., Schlomann E. Nachrichten der Akad. der Wissen. in Gottingen **11a** (1954). P. 4.
- [13] Goetz M.C., Cowen J.A. Solid State Commun. **41**, 4, 293 (1982).
- [14] Иванов-Шиц А.К., Сорокин Н.И., Арутюнян С.Р., Лодокин А.П., Федоров П.П., Кралева Б. ФТТ **28**, 4, 1235 (1986).