

19,10

Ангармонизм колебаний решетки и тепловые свойства твердых растворов $\text{Cd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$

© В.В. Новиков¹, Н.В. Митрошенков¹, С.В. Кузнецов¹, П.А. Попов¹, И.И. Бучинская²,
Д.Н. Каримов², А.В. Кошелев²

¹Брянский государственный университет им. И.Г. Петровского,
Брянск, Россия

²Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН,
Москва, Россия

E-mail: vvnovikov@mail.ru

Поступила в Редакцию 17 сентября 2019 г.

В окончательной редакции 17 сентября 2019 г.

Принята к публикации 4 декабря 2019 г.

Экспериментально изучены температурные изменения параметров кристаллической решетки $a(T)$ дифторидов кадмия и стронция, а также их взаимных твердых растворов $\text{Cd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$ ($x = 0.23, 0.50$) при температурах 5–300 К. Температурные зависимости объема элементарной ячейки изучаемых фторидов проанализированы в модели Дебая–Эйнштейна. Установлено повышенное влияние анггармонизма колебаний решетки растворов, обусловленное неупорядоченностью кристаллической структуры на их тепловые свойства. Определены параметры модели и характеристики анггармонического вклада. На основе полученных данных в модели Калауэя рассчитана концентрационная зависимость теплопроводности твердых растворов $\text{Cd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$ при $T = 300$ К, сопоставленная с литературными экспериментальными данными. Показана возможность оценки теплопроводности монокристаллов твердых растворов изучаемой системы на основе данных о тепловых свойствах компонентов раствора, полученных на порошкообразных образцах.

Ключевые слова: твердые растворы, параметры решетки, низкие температуры, тепловое расширение, теплопроводность.

DOI: 10.21883/FTT.2020.04.49131.586

1. Введение

Фториды щелочно- и редкоземельных элементов, а также их взаимные изо- и гетеровалентные твердые растворы находят все более широкое применение в различных областях современной оптоэлектроники [1–6]. Привлекательность практического использования твердых растворов обусловлена возможностью плавно изменять свойства раствора, изменяя содержание в нем компонентов.

Одним из важных технологических параметров активного вещества оптоэлектронных приборов является его теплопроводность. Наилучшим способом определения этой важной характеристики является ее прямое измерение. Однако для получения полезной информации в результате таких измерений необходимо использовать монокристаллический образец, получение которого зачастую оказывается весьма трудоемкой и дорогостоящей задачей. Теплопроводность плавленого, а тем более керамического образца может отличаться от теплопроводности монокристалла в десятки и сотни раз. Так, снижать теплопроводность может тепловое сопротивление границ между зернами в сплаве, а также пористая структура керамики [7,8]. Поэтому становится весьма актуальной задачей разработка надежного метода оценки величины теплопроводности

вещества по экспериментальным данным о таких его характеристиках, величины которых не зависят от того, моно- или поликристаллический образец использован в эксперименте. К таким параметрам относятся, например, теплоемкость $C_p(T)$, определяемая в ходе калориметрического опыта, а также параметры кристаллической решетки $a(T)$, экспериментально измеряемые рентгеновским методом Дебая–Шерера на порошке.

Дифториды кадмия и стронция кристаллизуются в кубической структуре флюорита $Fm\bar{3}m$ [7] с параметрами кристаллической решетки при комнатной температуре $a = 5.3933$ и $5.8003(6)$ Å для CdF_2 [7] и SrF_2 [9]. На элементарную ячейку приходится $z = 4$ формульные единицы. Теплопроводность λ при $T = 300$ К для монокристаллов CdF_2 составила $4.4 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ [10], для SrF_2 — $9.3 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ [10], для раствора $\text{Cd}_{0.77}\text{Sr}_{0.23}\text{F}_2$ — $1.5 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ [11]. Из сопоставления указанных величин λ для дифторидов и раствора состава $x = 0.23$ видно, что теплопроводность раствора более чем в три раза меньше аддитивного значения λ , соответствующего этому составу. Одной из причин такого снижения теплопроводности являются искажения решетки в результате замещения ионов исходной матрицы ионами с большими (меньшими) размерами и массой. Кроме

того статистический характер размещения замещающих ионов в структуре исходной матрицы приводит к их локальной пространственной неупорядоченности и, как следствие, к возрастающему влиянию ангармонизма колебаний решетки на тепловые свойства, в том числе, помимо теплопроводности, на величины теплоемкости и теплового расширения.

Диаграмма плавкости дифторидов кадмия и стронция, как и диаграммы некоторых других дифторидов ЦЗМ (например, $\text{CaF}_2\text{--SrF}_2$, $\text{BaF}_2\text{--SrF}_2$ [12–15]), характеризуются наличием твердых растворов с конгруэнтно плавящимся составом. В нашем случае это $\text{Cd}_{0.77}\text{Sr}_{0.23}\text{F}_2$ [11].

Помимо чистых компонентов — дифторидов кадмия и стронция, а также их взаимного твердого раствора указанного выше состава, мы исследовали поликристаллический образец состава $\text{Cd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{F}_2$, так как аномалии свойств твердых растворов обычно наиболее заметны вблизи серединных концентраций.

2. Эксперимент

Для синтеза дифторидов кадмия и стронция применен метод растворения карбоната соответствующего металла в избытке плавиковой кислоты. Полученный осадок фторида высушивался в вакууме при 200°C . Время сушки — 2 h. В процессе сушки происходило удаление фтористого водорода, захваченного осажденным фторидом.

Твердый раствор фторидов кадмия и стронция $\text{Cd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{F}_2$ получен отжигом смеси компонентов раствора стехиометрического состава. Для получения однородной смеси навески компонентов раствора растирались в агатовой ступке под слоем гексана. Затем подготовленная смесь дополнительно перемешивалась тридцатиминутным воздействием ультразвука. Окончательное удаление растворителя достигалось выдержкой смеси в вакуированном сосуде.

Для отжига из приготовленной смеси была спрессована таблетка ($p \approx 4\text{ GPa}$) диаметром 13 mm. Связующее не применялось. Отжиг проводился в графитовом тигле, помещенном в кварцевую ампулу. Вакуумированная до остаточного давления $\sim 10^{-2}\text{ mm.Hg}$ ампула с образцом выдерживалась в индукционной печи при температуре приблизительно на 100°C ниже линии солидуса в течение 0.5 h. По окончании отжига наружный слой таблетки механически удалялся, чтобы исключить возможное попадание в образец материала тигля.

На рис. 1 приведены рентгенограммы синтезированных фторидов и твердого раствора $\text{Cd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{F}_2$. Как видно из рисунка, рентгеновские рефлекссы на рентгенограмме раствора приблизительно такие же узкие и острые, как соответствующие рефлекссы его компонентов. Дополнительные рефлекссы, связанные с наличием

кислородных примесей, отсутствуют, что свидетельствует об однофазности, соответствии структуре флюорита $Fm\text{--}3m$.

Кроме синтезированного поликристаллического образца раствора состава $\text{Cd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{F}_2$ нами был изучен и монокристаллический образец состава $\text{Cd}_{0.77}\text{Sr}_{0.23}\text{F}_2$, полученный в Институте кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН [11].

Параметры решетки фторидов кадмия и стронция и их взаимных растворов в интервале температур 5–300 K определены методом Дебая–Шерера на порошке с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-7.0 (НПО „Буревестник“, Санкт-Петербург, Россия) в $\text{Cu-K}\alpha$ -излучении с использованием рентгеновского гелиевого криостата. Погрешность измерений во всем исследуемом интервале температур не превышала $\pm 1 \cdot 10^{-4}\text{ \AA}$ [16,17]. Параметры решетки синтезированных фторидов кадмия и стронция при комнатной температуре составили: $a_{\text{CdF}_2} = 5.3915\text{ \AA}$; $a_{\text{SrF}_2} = 5.8012\text{ \AA}$, что удовлетворительно соответствует приведенным выше литературным данным. Для твердых растворов мы получили $a = 5.6055\text{ \AA}$ и 5.4885 \AA для $x = 0.50$ и 0.23 соответственно.

Установлена достаточно хорошая выполнимость правила Vegard для растворов системы $\text{Cd}_x\text{Sr}_{1-x}\text{F}_2$: величины a растворов при $T = 300\text{ K}$ располагаются практически аддитивно по отношению к a компонентов.

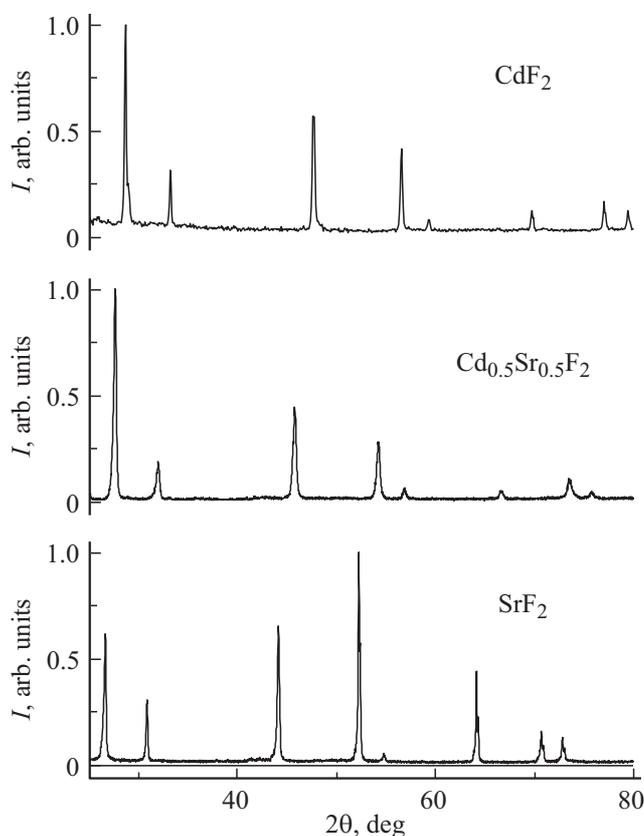


Рис. 1. Рентгенограммы образцов CdF_2 , $\text{Cd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{F}_2$, SrF_2 .

3. Результаты и обсуждение

3.1. Рентгенографическое исследование

Параметры решетки фторидов кадмия и стронция, а также их взаимных твердых растворов в интервале 5–300 К, приведены на рис. 2.

Как видно из рис. 2, зависимости $a(T)$ фторидов кадмия и стронция, а также их взаимных твердых растворов, свободны от каких-либо видимых аномалий. Это свидетельствует об отсутствии фазовых превращений в них в исследуемом интервале температур. Вместе с тем при внимательном рассмотрении оказывается, что зависимость объема элементарной ячейки $V_u(T)$ растворов отклоняется от расчетных аддитив-

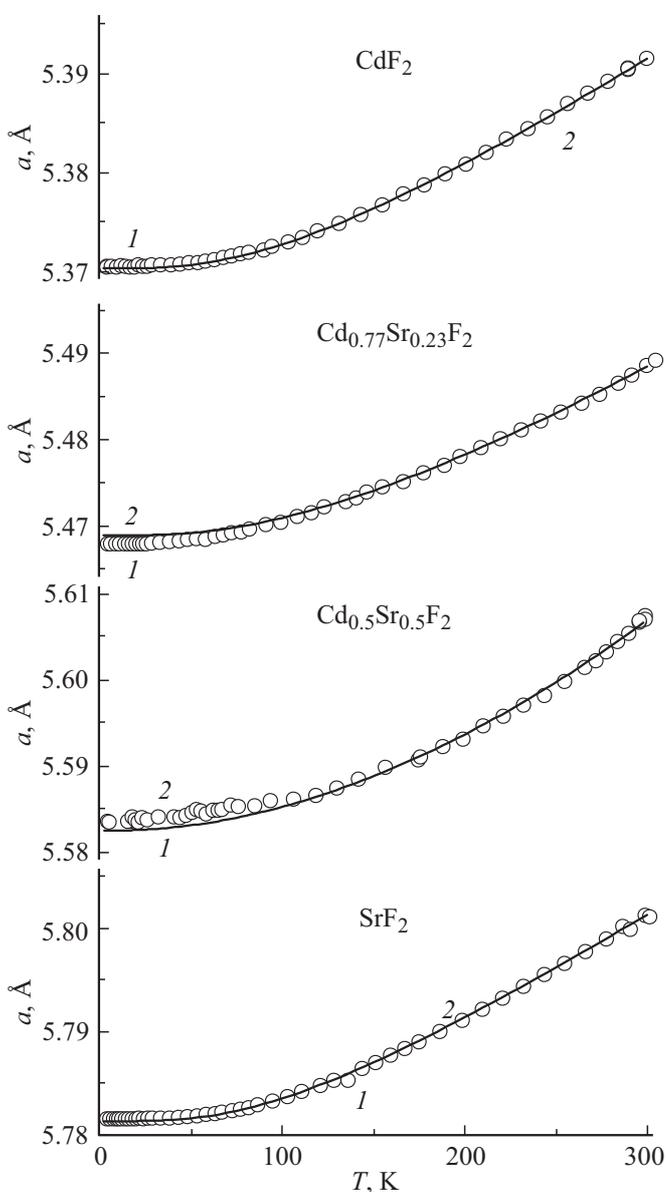


Рис. 2. Параметры решетки твердых растворов $Cd_xSr_{1-x}F_2$ при 5–300 К. Точки — экспериментальные данные, сплошные линии — расчет в приближении Дебая–Эйнштейна.

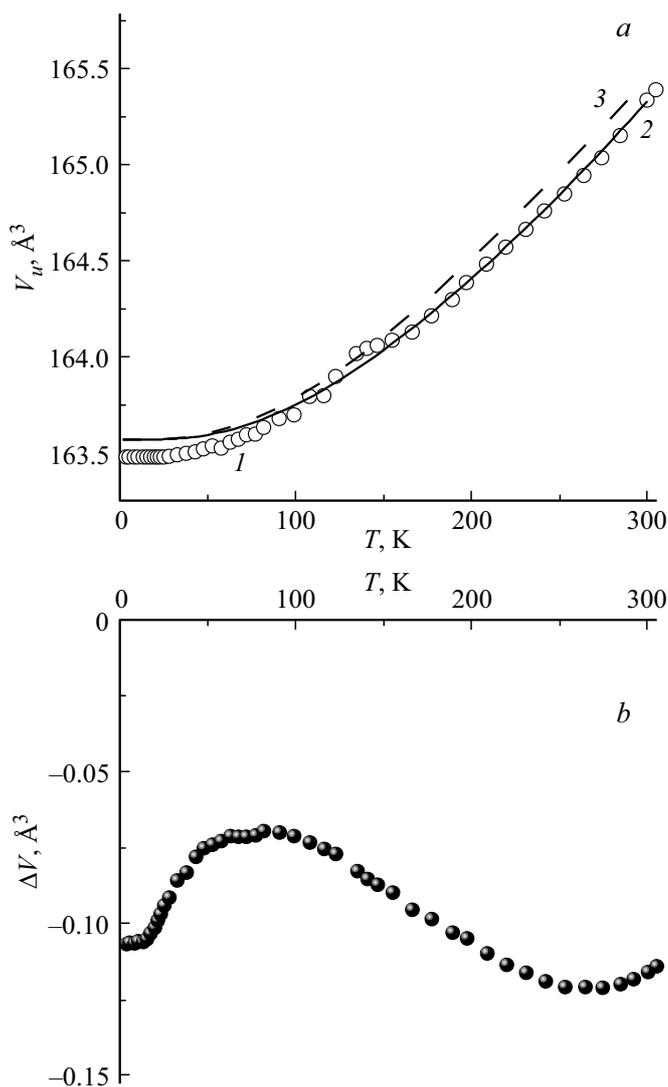


Рис. 3. Объем элементарной ячейки $V_u(T)$ твердого раствора $Cd_{0.77}Sr_{0.23}F_2$. а) Температурные изменения $V_u(T)$. 1 — экспериментальные данные; 2 — $V_{D-E}(T)$; 3 — V_{add} . б) Отклонение величин объема элементарной ячейки $V_u(T)$ твердого раствора $Cd_{0.77}Sr_{0.23}F_2$ от аддитивных значений: $\Delta V = V_{x=0.23} - V_{add}$.

ных кривых (например, для раствора состава $x = 0.23$ $V_{add}(T) = 0.77V_{CdF_2}(T) + 0.23V_{SrF_2}(T)$ (см. рис 3).

Обращают на себя внимание величина и характер зависимости $\Delta V(T)$. При комнатной температуре величина $\Delta V(T)$ составляет около 0.1 \AA^3 . При пересчете к параметру решетки получаем $\Delta a \approx 1.1 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$. Это на порядок больше погрешности измерений. Следовательно, кривая на рис. 3 отражает закономерность, характерную для растворов изучаемой системы.

Величины $\Delta V(T)$ отрицательны, их абсолютные значения при повышенных температурах ($T > 100 \text{ К}$) растут с увеличением температуры. Похожим образом ведет себя ангармоническая составляющая тепловых характеристик (теплоемкость, теплопроводность) веществ.

Величины *fitting*-параметров для расчета зависимостей $V_{\text{calc}}(T)$ изучаемых твердых растворов фторидов

Параметр	a_1	θ_D , К	a_{1E}	θ_{E1} , К	a_{2E}	θ_{E2} , К	f'	g''	b	δ , К
CdF ₂	0.46	255	0.034	116	0.54	460				
Cd _{0.77} Sr _{0.23} F ₂	0.51	284	0.032	110	0.46	435	1.13	0.48	2	74
Cd _{0.5} Sr _{0.5} F ₂	0.5	280	0.03	117	0.465	450	0.2	1	2	70
SrF ₂	0.65	320	0.01	70	0.34	460				

Мы полагаем, что отклонения величин $V_u(T)$ твердых растворов Cd_{1-x}Sr_xF₂ от правила Vegарда обусловлены неупорядоченностью размещения ионов Cd²⁺, Sr²⁺ в катионной подсистеме раствора. Неупорядоченность в свою очередь, при повышенных температурах приводит к возрастанию влияния ангармонизма на тепловые свойства [17], а в области низких — гелиевых — температур к стеклоподобному характеру температурных зависимостей тепловых свойств. Рассмотрим эти явления подробнее.

Зависимость ангармонического потенциала от величины смещения иона от положения равновесия в простейшем случае имеет вид [18]

$$U(x) = cx^2 - gx^3 - fx^4. \quad (1)$$

Здесь c, g, f — константы, характеризующие доли гармонической (c) и ангармонических (g, f) составляющих.

Для потенциала вида (1) среднее решеточное смещение при температуре T может быть рассчитано так [18]:

$$\langle x \rangle_T = (3g/c^2)(k_B T)[1 - G(k_B T) - F(k_B T)^2], \quad (2)$$

где

$$G = \left(\frac{15g^2}{16c^3} - \frac{8f}{c^2} \right),$$

и

$$F = \frac{35}{16} \left(\frac{15g^2 f}{4c^5} - \frac{3f^2}{c^4} \right).$$

Заменяя классическую тепловую энергию $k_B T$ на среднюю энергию квантового осциллятора [19], рассматривая один дебаевский вклад акустических фононов и два вклада Эйнштейна для оптических фононов, аналогично [20,21], без учета влияния свободных электронов получаем

$$\langle x \rangle_T = (3g/c^2)(\varepsilon - G\varepsilon^2 - F\varepsilon^3), \quad (3)$$

где

$$\varepsilon = a_D 3k_B T \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta} \frac{z^3 dz}{(e^z - 1)} + \sum_{i=1}^2 a_{iE} \frac{k_B \theta_{iE}}{e^{\frac{\theta_{iE}}{T}} - 1}.$$

Здесь a_k — доли дебаевского и эйнштейновских вкладов, θ_k — соответствующие характеристические температуры.

Относительное изменение объема элементарной ячейки рассчитано так

$$\frac{\Delta V}{V(T_0)} = (\langle x \rangle_T - \langle x \rangle_{T_0})/x_0. \quad (4)$$

На рис. 3 приведена расчетная зависимость $V_{D-E}(T)$, полученная подгонкой к экспериментальным данным. Подгоночными параметрами являлись $g' = g/c^2 x_0$, $f' = f/c^2$, $g'' = g^2/c^3$, $a_D, \theta_D, a_{E1}, \theta_{E1}, a_{E2}, \theta_{E2}$.

Задача определения столь большого количества параметров аппроксимации упрощается, если учесть следующие обстоятельства: а) сумма коэффициентов a_i , определяющих доли дебаевского и эйнштейновских вкладов в полную величину объема $V_u(T)$, должна быть близка к 1; б) влияние дебаевского и эйнштейновских вкладов на зависимость $V_u(T)$ на разных участках изучаемого температурного интервала различно. При температурах $T < 100$ К преобладает влияние низкочастотного вклада Эйнштейна, и первичный подбор величин a_{1E} и θ_{1E} осуществляется в этом интервале температур; при более высоких температурах возрастает роль дебаевского вклада и высокотемпературной эйнштейновской компоненты, здесь подбираются величины $a_D, \theta_D, a_{2E}, \theta_{2E}$ с одновременной корректировкой величин a_{1E} и θ_{1E} ; в) малый по абсолютной величине TLS — вклад $\Delta V_{\text{TLS}}(T)$ заметен лишь при самых низких температурах эксперимента, $T < 100$ К; точка перегиба зависимости $\Delta V_{\text{TLS}}(T)$ соответствует 0.4δ — разности энергий двухуровневых систем [22]; г) параметры ангармонической составляющей f', g'' влияют на зависимость $V_u(T)$ при температурах $T > 250$ К. Погрешность определения характеристической температуры θ_{E1} по нашим оценкам не превосходит ± 5 К, для величин θ_D, θ_{E2} погрешность составляет около ± 10 К.

Величины *fitting*-параметров изучаемых фторидов приведены в таблице.

Как видно из рис. 3, а, расчетная кривая $V_{D-E}(T)$ удовлетворительно воспроизводит экспериментальную зависимость $V_{\text{exp}}(T)$ в большей части исследованного температурного интервала. Однако в области низких температур ($T < 50$ К) наблюдается заметное различие между экспериментальной и расчетной зависимостями (рис. 4).

Появление разницы $\Delta V(T) = V_u(T) - V_{D-E}(T)$ при низких температурах мы приписываем влиянию двухуровневых систем (TLS), которые являются характерным свойством стеклоподобных (неупорядоченных) систем [23].

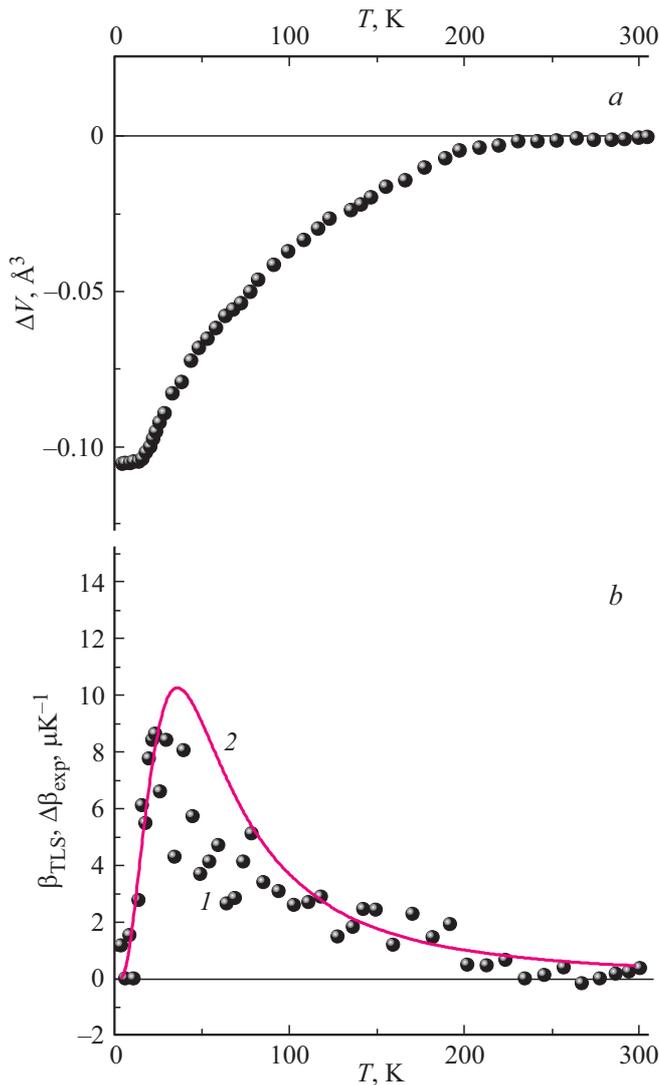


Рис. 4. Разность между экспериментальными характеристиками теплового расширения твердого раствора $Cd_{0.77}Sr_{0.23}F_2$ и расчетными зависимостями в модели Дебая–Эйнштейна *a*) $\Delta V^*(T) = V_{\text{exp}}(T) - V_{D-E}(T)$; *b*) 1 — $\Delta\beta_{\text{exp}} = \frac{1}{V} \frac{d(\Delta V)}{dT}$, 2 — $\beta_{\text{TLS}}(T)$.

Отметим, что экспериментальные температурные зависимости $V(T)$ исходных фторидов (CdF_2 , SrF_2) удалось удовлетворительно аппроксимировать в приближении Дебая–Эйнштейна во всем исследуемом интервале температур (5–300 К). При этом необходимости вводить в рассмотрение TLS-вклад и учитывать ангармонизм не возникло.

Статистическое размещение ионов стронция и кадмия в катионной подрешетке твердого раствора приводит к неупорядоченности в подрешетке. В отличие от стекол, у которых отсутствует дальний порядок расположения атомов, в кристаллических твердых растворах дальняя упорядоченность имеет место. Этим обусловлено различие поведения свойств стекол и сплавов при изменении температуры. Следствием неупорядоченности в кати-

онной подрешетке сплавов является пространственная асимметрия в расположении атомов, окружающих катионы. Это приводит к возможности занятия катионами пространственно близких, но энергетически неэквивалентных состояний, образуя, таким образом, двухуровневые системы (two-level systems, TLS). Переходы между TLS-уровнями с повышением температуры дают характерный шотткиподобный вклад в тепловые характеристики раствора (теплоемкость, тепловое расширение).

Анализ зависимостей $\Delta V(T)$, $\Delta\beta(T)$ раствора $Cd_{0.77}Sr_{0.23}F_2$ проведен аналогично [21,24].

Статистическая сумма TLS имеет вид

$$Z_{\text{TLS}} = a_0 e^{-\frac{\delta_0}{T}} + a e^{-\frac{\delta}{T}}. \quad (5)$$

Здесь a_i — весовой множитель i -ого состояния, δ_i — энергия i -ого состояния в кельвинах. Отсчет энергии будем проводить от состояния с наименьшей энергией. В этом случае $\delta_0 = 0$, и (5) принимает более простой вид:

$$Z_{\text{TLS}} = a_0 + a e^{\frac{\delta}{T}}. \quad (6)$$

Как известно, свободная энергия системы связана со статической суммой соотношением:

$$F_{\text{TLS}} = -k_B T \ln Z. \quad (7)$$

Коэффициент объемного теплового расширения может быть рассчитан, как вторая производная свободной энергии

$$\beta = -\kappa \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} \right). \quad (8)$$

Здесь κ — изотермическая сжимаемость вещества.

Из (6)–(8) следует, что

$$\beta_{\text{TLS}} = \frac{\kappa N k_B}{T^2} [\langle \delta^2 \gamma \rangle - \langle \delta \gamma \rangle \langle \delta \rangle]. \quad (9)$$

Здесь N — число атомов в единице объема, γ — параметр Грюнаизена. Угловые скобки обозначают термодинамические средние величины

$$\langle x \rangle = \frac{\sum_i a_i e^{-\frac{\delta_i}{T}} x_i}{\sum_i a_i e^{-\frac{\delta_i}{T}}}. \quad (10)$$

После преобразования получаем:

$$\beta_{\text{TLS}} = \frac{\kappa N k_B}{T^2} \frac{\gamma b \delta^2 e^{-\delta/T}}{(1 + b e^{-\delta/T})^2}. \quad (11)$$

Здесь $b = a/a_0$.

Величины κ раствора рассчитаны, как аддитивные по данным об упругих модулях B для CdF_2 и SrF_2

$$\kappa_{x=0.23} = (0.77 B_{CdF_2} + 0.27 B_{SrF_2})^{-1}.$$

При расчетах мы использовали данные [25,26] об упругих модулях фторидов кадмия и стронция: $B_{CdF_2} = 97 \text{ GPa}$, $B_{SrF_2} = 70 \text{ GPa}$. Таким образом, $\kappa_{x=0.23} = 1.11 \cdot 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$.

На рис. 4 приведены рассчитанные зависимости $\beta_{\text{TLS}}(T)$, $\Delta V_{\text{TLS}}(T)$, полученные в результате *fitting*-процесса, используя соотношение (11). Получены следующие величины *fitting*-параметров: $\delta = 74$ К, $b = 2$, $\gamma = -0.92$.

Отметим, что полученные в ходе *fitting*-процесса величины δ и b находятся в хорошем согласии с полученными нами ранее [27] параметрами вклада Шоттки $C_{\text{sch}}(T)$ в теплоемкость твердого раствора $\text{Cd}_{0.77}\text{Sr}_{0.23}\text{F}_2$: $\delta = 70$ К, $b = 2$. В работе [27] предполагалось, что низкотемпературный шотткиподобный вклад в теплоемкость также обусловлен влиянием двухуровневых систем.

3.2. Теплопроводность

Теплопроводность твердых растворов $\text{Cd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$ мы рассчитали, используя подход [17]. В рамках этого подхода предполагается, что обратные времена релаксации для точечных дефектов и областей локальной деформации, пропорциональны четвертой степени частоты, $\tau_R^{-1} \sim \omega^4$, тогда как для нормальных и *umklapp* трехфононных ангармонических процессов $\tau_N^{-1} \sim \omega^2$, $\tau_U^{-1} \sim \omega^2$. Авторами [17] установлено, что большое тепловое сопротивление сплавов (Ga, In)As с замещением в катионной подрешетке обусловлено, главным образом, рассеянием на локальных деформациях.

Используя подход [17], а также полученные нами выше параметры модели Дебая–Эйнштейна, (конкретно — дебаевские температуры) мы сделали попытку расчета концентрационной зависимости теплового сопротивления системы твердых растворов $\text{Cd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$ для температуры $T = 300$ К. При расчетах в качестве опорных данных мы использовали литературные величины теплопроводности CdF_2 , SrF_2 [10] и твердого раствора $\text{Cd}_{0.77}\text{Sr}_{0.23}\text{F}_2$ [11].

При образовании твердого раствора $\text{Cd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$ замещающие атомы распределяются в катионной подрешетке статистически, образуя локальные области концентрационной неоднородности. Таким образом, твердый раствор приобретает свойства неупорядоченной системы, для которой характерна возрастающая роль ангармонизма колебаний решетки в формировании тепловых свойств [17].

Для раствора A_xB_{1-x} в качестве параметра беспорядка принимается величина

$$\Gamma = x(1-x)[(\Delta M/M)^2 + \varepsilon(\Delta\delta/\delta)^2], \quad (12)$$

где

$$\begin{aligned} \Delta M &= M_A - M_B, & \Delta\delta &= \delta_A - \delta_B, \\ M &= \chi M_A + (1-x)M_B. \end{aligned} \quad (13)$$

Здесь M_i — грамм-атомная масса i -го компонента раствора, δ_i — кубический корень из атомного объема. ε — феноменологический параметр, учитывающий деформацию решетки при замене атома А на атом В.

Полагаем, что нормальные (N) и *umklapp*-процессы (U) рассеяния характеризуются временами релаксации, зависящими от частоты ω фононов, как

$$\tau_N^{-1} = B_1\omega^2, \quad \tau_U^{-1} = B_2\omega^2,$$

так что

$$\tau_U/\tau_N = B_1/B_2 = \alpha$$

(не зависит от T и ω).

Время релаксации для процессов рассеяния на структурной неупорядоченности

$$\tau_P = \omega^4 \delta^3 \Gamma / 4\pi v^3.$$

Здесь v — скорость дебаевских фононов: $v = k\hbar^{-1}(4\pi^2)^{-1/3}\theta\delta$ (k — постоянная Больцмана, \hbar — постоянная Планка, θ — дебаевская температура).

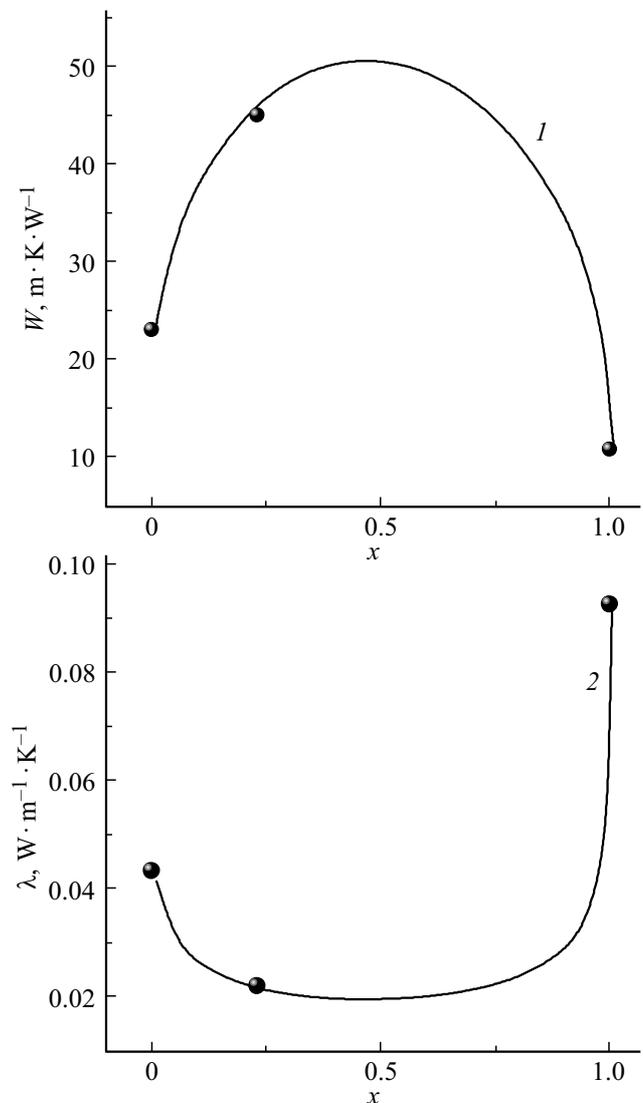


Рис. 5. Тепловое сопротивление (1) и теплопроводность (2) твердых растворов $\text{Cd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$ при $T = 300$ К. Сплошная кривая рассчитана по уравнениям (12)–(14) с $\alpha = 2.8$, $\beta = 6 \cdot 10^{-3} \text{ К} \cdot \text{cm}^{3/2}$, $\gamma = 2$, $\varepsilon = 45$. Экспериментальные точки из работ [10,11].

Подставляя выражения для τ_N , τ_U , τ_P в уравнения Калауэя (16), (19)–(21) из [28] при $T \geq \theta$, для теплового сопротивления раствора получено [17]:

$$W = 9.67 \cdot 10^5 (1 + (5/9)\alpha)^{1/2} \gamma \beta^{-2} \Gamma^{V_2} M^{1/2} \delta^3 T^{12} 7.08 + 10^{-2} (1 + (5/9)) \gamma^2 \beta^{-3} M^{V_2} \delta^{7/2} T, W^{-1} \cdot K \cdot cm. \quad (14)$$

Рис. 5 иллюстрирует рассчитанную концентрационную зависимость теплового сопротивления $W(x)$ и теплопроводности $\lambda(x) = 1/W$ растворов $Cd_{1-x}Sr_xF_2$.

При расчете принималось, что $\delta_{CdF_2} = 2.37 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3$, $\delta_{SrF_2} = 2.53 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3$ ($\delta_A = (a^3/ZN)^{1/3}$, a — параметр решетки, $Z = 4$ — количество формульных единиц на ячейку, $N = 3$ — число атомов в молекуле фторида).

Как видно из рис. 5, расчетные кривые располагаются вблизи экспериментальных точек. Расхождение экспериментальных и расчетных величин теплопроводности не превосходит экспериментальной погрешности.

4. Заключение

В проведенном исследовании впервые экспериментально изучены особенности температурных изменений параметров решетки $a(T)$, объема элементарной ячейки $V(T)$ фторидов кадмия и стронция, а также их взаимных твердых растворов $Cd_{0.77}Sr_{0.23}F_2$, $Cd_{0.5}Sr_{0.5}F_2$ при температурах 5–300 К. Установлено, что тепловое расширение изученных фторидов может быть описано в приближении Дебая–Эйнштейна. Анализ зависимостей $V(T)$ позволил определить параметры модели Дебая–Эйнштейна — характеристические температуры и доли дебаевского и двух эйнштейновских вкладов в тепловое расширение изучаемых фторидов.

Выявлено значительное влияние неупорядоченности размещения ионов Cd^{2+} , Sr^{2+} в катионной подрешетке раствора на их тепловое расширение. При низких температурах пространственная неупорядоченность приводит к появлению у раствора стеклоподобных свойств, а именно — образованию двухуровневых систем, приводящих к характерному низкотемпературному колоколоподобному вкладу в объемный коэффициент теплового расширения раствора.

С повышением температуры все большую роль начинает играть анггармонизм колебаний решетки раствора, также обусловленный неупорядоченностью. Возросшее влияние анггармонизма на тепловое расширение раствора привело к отклонению температурной зависимости $V_{x=0.23}(T)$ от аддитивного положения по отношению к кривым $V_{CdF_2}(T)$ и $V_{SrF_2}(T)$.

Теплопроводность квазибинарных твердых растворов $Cd_{1-x}Sr_xF_2$ обусловлена, главным образом, неупорядоченностью в кристаллической структуре из-за хаотического распределения замещающих атомов в узлах кристаллической решетки при образовании раствора.

Теплопроводность раствора может быть рассчитана, используя параметры модели Дебая–Эйнштейна, с учетом различия масс исходного и замещающего атомов, а также анггармонизма колебаний решетки.

Финансирование работы

Исследование выполнено при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Администрации Брянской области (проект № 18-42-320002), при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по государственному заданию ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН в части получения кристаллов для исследований.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] J. Chable, B. Dieudonné, M. Body, C. Legein, M.-P. Crosnier-Lopez, C. Galven, F. Mauvy, E. Durand, S. Fourcade, D. Sheptyakov, M. Leblanc, V. Maisonneuve, A. Demourgues. Dalton Transactions **44**, 19625 (2015).
- [2] F. Wang, S.-W. Kim, D.-H. Seo, K. Kang, L. Wang, D. Su, J.J. Vajo, J. Wang, J. Graetz. Nature Commun. **6**, 6668 (2015).
- [3] J.-M. Tarascon, M. Armand. Nature **414**, 359 (2001).
- [4] A.S. Aricò, P. Bruce, B. Scrosati, J.-M. Tarascon, W. Van Schalkwijk. Nature Mater. **4**, 366 (2005).
- [5] B. Dieudonné, J. Chable, M. Body, C. Legein, E. Durand, F. Mauvy, S. Fourcade, M. Leblanc, V. Maisonneuve, A. Demourgues. Dalton Transactions **46**, 3761 (2017).
- [6] S. Breuer, B. Stanje, V. Pregartner, S. Lunghammer, I. Hanzu, M. Wilkening. Crystals **8**, 122 (2018).
- [7] E.A. Ryzhova, V.N. Molchanov, A.A. Artyukhov, V.I. Simonov, B.P. Sobolev. Crystallography Rep. **49**, 591 (2004).
- [8] D.M. Hoat, J.F. Rivas Silva, A. Méndez Blas, J.J. Ríos Ramírez. Rev. Mexicana Fís. **64**, 94 (2018).
- [9] B.P. Sobolev, D.N. Karimov, S.N. Sul'yanov, Z.I. Zhmurova. Crystallography Rep. **54**, 122 (2009).
- [10] P.A. Popov, P.P. Fedorov, V.V. Osiko. Phys. Solid State **52**, 504 (2010).
- [11] Д.Н. Каримов, И.И. Бучинская, Н.И. Сорокин, П.А. Попов, Б.П. Соболев. Неорган. материалы **55**, 534 (2019).
- [12] A. Kozak, M. Samuel, A. Chretien. Rev. Chim. Miner. **8**, 805 (1971).
- [13] В.С. Урусов, Ю.П. Григораш, М.В. Казакевич, В.В. Карелин. Геохимия **11**, 1700 (1980).
- [14] R.H. Nafziger. J. Am. Ceram. Soc. **54**, 467 (1971).
- [15] V.V. Novikov, A.V. Matovnikov, D.V. Avdashchenko, N.V. Mitroshenkov, E. Dikarev, S. Takamizawa, M.A. Kirsanova, A.V. Shevelkov. J. Alloys Compounds **520**, 174 (2012).
- [16] V.V. Novikov, D.V. Avdashchenko, S.L. Bud'ko, N.V. Mitroshenkov, A.V. Matovnikov, H. Kim, M.A. Tanatar, R. Prozorov. Phil. Mag. **93**, 1110 (2013).
- [17] B. Abeles. Phys. Rev. **131**, 1906 (1963).
- [18] C. Kittel. Introduction to Solid State Physics. Wiley New York, N.Y. (1976) 791 p.

- [19] G.D. Mukherjee, C. Bansal, A. Chatterjee. Phys. Rev. Lett. **76**, 1876 (1996).
- [20] V.V. Novikov, N.V. Mitroshenkov, A.V. Matovnikov, D.V. Avdashchenko, S.V. Trubnikov, A.V. Morozov. J. Therm. Anal. Calorim. **120**, 1597 (2015).
- [21] V.V. Novikov, K.S. Pilipenko, A.V. Matovnikov, N.V. Mitroshenkov, M.S. Likhanov, A.S. Tyablikov, A.V. Shevelkov. Dalton Trans. **47**, 11219 (2018).
- [22] Р. Карлин. Магнетохимия. Мир, М. (1989) 399 с.
- [23] D.A. Parshin. Phys. Rev. B **49**, 9400 (1994).
- [24] S.V. Kuznetsov, A.V. Matovnikov, N.V. Mitroshenkov, A.K. Tolstosheev, V.V. Novikov, S.L. Bud'ko. J. Magn. Magn. Mater. **490**, 165527 (2019).
- [25] R. Gaillac, P. Pullumbi, F.-X. Coudert. J. Phys.: Condens. Matter **28**, 1 (2016).
- [26] R.B. Roberts, G.K. White. J. Phys. C **19**, 7167 (1986).
- [27] В.В. Новиков, Н.В. Митрошенков, А.В. Матовников, С.В. Кузнецов. Неорган. материалы. В печати.
- [28] J. Callaway. Phys. Rev. **113**, 1046 (1959).

Редактор Т.Н. Василевская