

01,19

Феноменологические функции для описания температурных зависимостей теплопроводностей и удельных сопротивлений твердых металлов из главных подгрупп Ia–Va Периодической системы

© С.В. Терехов

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина,
Донецк, Россия

E-mail: svlter@yandex.ru

Поступила в Редакцию 29 мая 2024 г.

В окончательной редакции 13 июля 2024 г.

Принята к публикации 13 июля 2024 г.

Предложены выражения для функций, аппроксимирующих экспериментальные данные по температурным зависимостям теплопроводностей и удельных сопротивлений 17 металлов из главных подгрупп Ia–Va Периодической системы Д.И. Менделеева. Они позволяют не только рассчитать указанные свойства металлов, но и спрогнозировать, в частности, пик теплопроводности кальция в окрестности абсолютного нуля. Математическая модель не описывает нелинейное поведение удельного электросопротивления бария, поэтому для его описания предложена отдельная функция. Показано, что закон Видемана–Франца–Лоренца не выполняется даже приближенно при температурах ниже температуры Дебая для каждого металла. На интервале от температуры Дебая до температуры плавления металла он выполняется при равенстве безразмерного числа Лоренца приблизительно единице.

Ключевые слова: теплопроводность, удельное электросопротивление, аппроксимация, металл, главная подгруппа.

DOI: 10.61011/FTT.2024.09.58766.140

1. Введение

Широкое применение металлов в различных отраслях человеческой деятельности привлекает к их свойствам постоянное внимание и вызывает интерес у исследователей на протяжении длительного промежутка времени. Развитие новых высокоинтеллектуальных технологий требует не только создания баз данных в виде таблиц, но и применения аналитических соотношений между характеристиками металлов и внешними параметрами.

В настоящее время в физике твердого тела доминирует электрон-фононная модель металлов. Однако в теории тепловых свойств (модели Эйнштейна, Дебая и их модификации [1–4]) она не соответствует при температурах выше 300 К установленным экспериментальным данным [5–12], согласующимися с современными базами по теплофизическим свойствам вещества [13]. В частности, модель предсказывает выход температурной кривой теплоемкости на горизонтальную прямую, отвечающую закону Дюлонга–Пти. В отличие от теории эксперимент демонстрирует дальнейший рост теплоемкости с повышением температуры для целого ряда металлов. Кроме того, модель не объясняет наличие особенностей на кривой теплоемкости в виде скачков базисной линии, пиков и ям. Их наличие и физическая природа были описаны в модели двухфазной системы [14–16].

Аналогичная картина наблюдается при описании температурных зависимостей теплопроводности и удельного сопротивления металлов. Теория свободных электронов Друде–Лоренца (см., например, [17,18]) и ее модификация Зоммерфельдом смогла объяснить законы Ома, Джоуля–Ленца, Видемана–Франца–Лоренца и другие эффекты в металлах [19–22]. Однако представление, например, теплопроводности образца в виде двух слагаемых, связанных с вкладами свободных электронов и колебаний решетки, не приводят к соотношениям, описывающим опытные данные. Использование методов квантовой механики и статистики Ферми–Дирака для описания поведения свободных электронов показывает, что при приближении к абсолютному нулю по шкале Кельвина их энергия ниже некоторой пороговой температуры остается постоянной величиной. Это означает возможность наблюдения в эксперименте остаточных значений теплопроводности и удельного сопротивления некоторых металлов при достижении температуры $T = 0$ К.

Одним из способов описания экспериментальных данных является поиск аппроксимирующих функций [23], что отвечает цели данной работы. Кроме того, для твердых металлов из главных подгрупп Ia–Va Периодической системы Д.И. Менделеева необходимо провести проверку выполнимости закона Видемана–Франца о связи теплопроводности λ [W/(m·K)] с электросопротивлением σ [$\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$] и установить вид температурной

зависимости числа Лоренца Lo [$W \cdot \Omega / K^2$]. Наличие аналитических выражений снимет ряд негативных высказываний авторов [24] о невозможности предсказания тепло- и электропроводностей сплава по известным характеристикам компонентов и об использовании необоснованных допущений.

2. Функции для описания теплопроводности и удельного сопротивления металлов главных подгрупп Ia–Va

В состав главных подгрупп Ia–Va Периодической системы Д.И. Менделеева входят следующие металлы: Ia — литий Li, натрий Na, калий K, рубидий Rb,

Таблица 1. Параметры температурной зависимости теплопроводности и удельного сопротивления твердых металлов из главных подгрупп Ia–IIa Периодической системы

Подгруппа Ia						
№ п/п	Металл	Параметры аппроксимирующих функций				
		a	$b \cdot 10^3$	λ_{0s} $\rho_{0s} \cdot 10^8$	$\alpha_{1s} \cdot 10^3$ $\alpha_{2s} \cdot 10^3$	T_{ph}
1.	Li	139.8164	76	64.0	–1.6	453.69
				15.55	2.53	
2.	Na	1015.994	160	126.0	–0.5	371.01
				6.37	2.9	
3.	K	2492.357	430	105.4	1.0	336.86
				6.37	2.9	
4.	Rb	136.0975	340	55.2	–0.5	312.47
				12.0	3.3	
5.	Cs	756.14	152	136.0	–0.09	301.59
				4.8	3.8	
Подгруппа IIa						
6.	Be	466.0197	36	33	–3	1558
				44.9	0.73	
7.	Mg	1877.93103	124	140	–0.2	923
				14.9	1.12	
8.	Ca	500.3643	146	97	–1.2	1112
				14.2	0.93	
9.	Sr	48.4127	46	22	–0.8	1041
				45.9	0.95	
10.	Ba	3.53597	60	7	–3	998
				–	–	

Таблица 2. Параметры зависимости от температуры теплопроводности и удельного сопротивления твердых металлов из главных подгрупп IIIa–Va Периодической системы

Подгруппа IIIa						
№ п/п	Металл	Параметры аппроксимирующих функций				
		a	$b \cdot 10^3$	λ_{0s} $\rho_{0s} \cdot 10^8$	$\alpha_{1s} \cdot 10^3$ $\alpha_{2s} \cdot 10^3$	T_{ph}
1.	Al	6445.05435	102	214.0	–0.23	933.61
				10.2	1.14	
2.	In	6109.0033	402	71	–1.15	429.78
				13.4	2.39	
3.	Tl	2732.175	460	30	–2	576.2
				40.8	1.93	
Подгруппа IVa						
4.	Sn	27875.1622	303	54	–1.2	505.12
				21.5	2.1	
5.	Pb	1910.3738	316	29	–0.7	600.65
				46.8	1.75	
Подгруппа Va						
6.	Sb	105.06092	84	15.5	–0.79	903.5
				154.1	1.16	
7.	Bi	379.83015	157	6.9	–1.25	544.59
				210.7	1.77	

цезий Cs, франций Fr (не представлен в данной работе ввиду его радиоактивности); IIa — бериллий Be, магний Mg, кальций Ca, стронций Sr, барий Ba, радий Ra (не представлен из-за его радиоактивности); IIIa — алюминий Al, галлий Ga (не представлен из-за отсутствия надежных опытных данных), индий In, таллий Tl; IVa — олово Sn, свинец Pb; Va — сурьма Sb, висмут Bi.

При математическом моделировании температурного поведения теплопроводностей и удельных сопротивлений $\rho = 1/\sigma$ [$\Omega \cdot m$] перечисленных металлов надо учитывать тепловое расширение образцов [18]. Помимо этого, надо принять во внимание образование пика теплопроводности при приближении температуры к абсолютному нулю ($T = 0K$). Его появление возможно связано с рассеянием свободных электронов на дефектах и примесных центрах или с дипольными полями таких квазичастиц, как экситон, полярон и другие объекты аналогичного типа [25]. В последнем случае металл может обладать диэлектрическими свойствами при достаточно низких температурах T [K]. Пик теплопроводности уменьшается в размерах при увеличении в

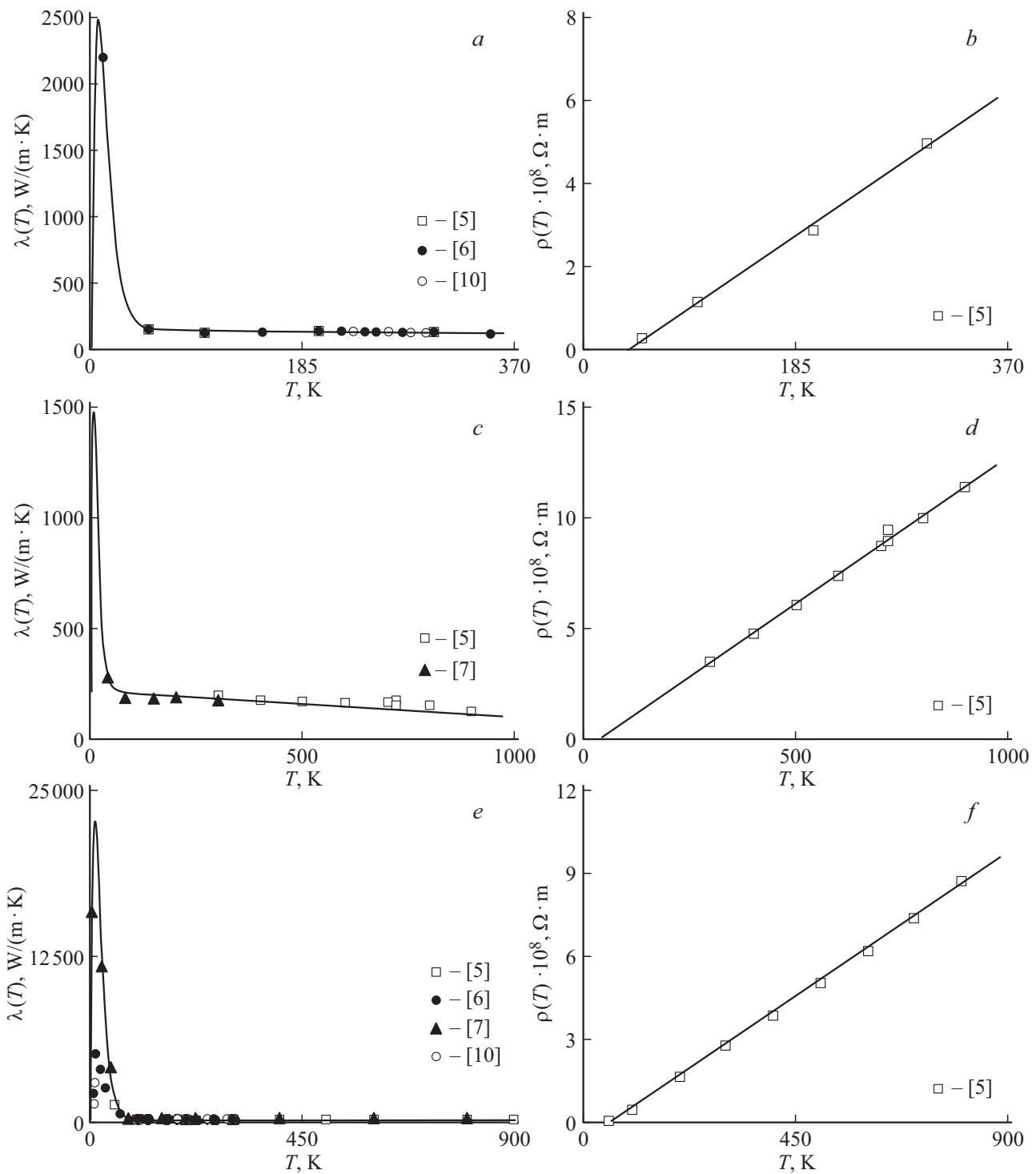


Рис. 1. Теплопроводности (a, c, e) и удельные сопротивления (b, d, f) натрия Na (a, b), кальция Ca (c, d) и алюминия Al (e, f) в твердом состоянии.

металле содержания легирующих элементов, снижении чистоты металла, уменьшении размера зерна и других факторов.

Для описания оговоренных тепловых изменений металла предлагается в диапазоне температур от абсолютного 0 K до температуры плавления T_{ph} [K] аппроксими-

ровать экспериментальные данные [5–12] формулами

$$\begin{cases} \lambda(T) = aT \exp(-bT) + \lambda_{0s} [1 + \alpha_{1s}(T - T_{ph})], \\ \rho(T) = \rho_{0s} [1 + \alpha_{2s}(T - T_{ph})], \end{cases} \quad (1)$$

где $a, b, \lambda_{0s}, \alpha_{1s}, \rho_{0s}, \alpha_{2s}$ — постоянные коэффициенты. Первое слагаемое в первом уравнении (1) описывает

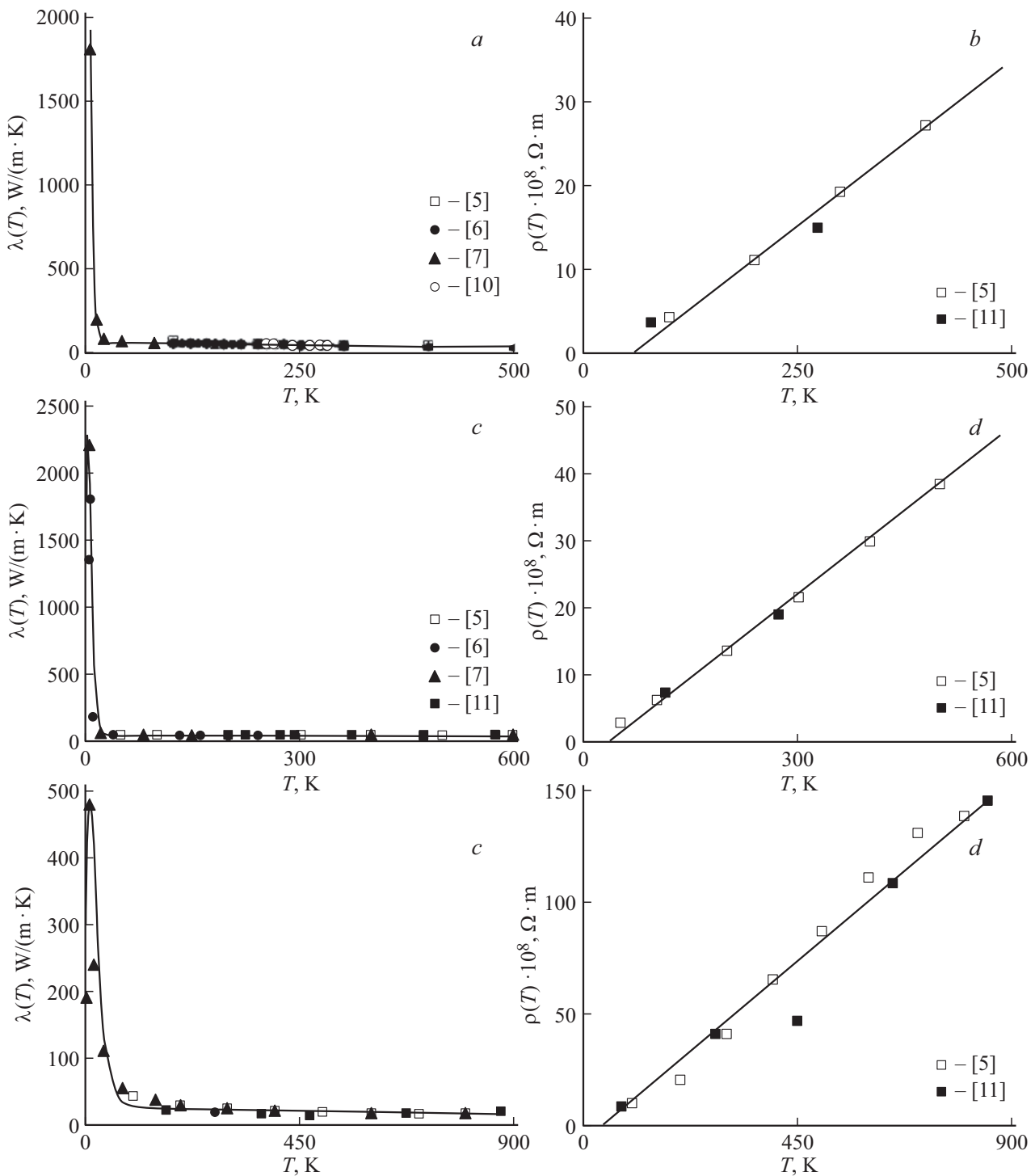


Рис. 2. Температурные зависимости теплопроводности (*a, c, e*) и удельного сопротивления (*b, d, f*) таллия Tl (*a, b*), свинца Pb (*c, d*) и сурьмы Sb (*e, f*) в твердом состоянии.

вклад в теплопроводность электроподобных подсистем (электроны, однократно отрицательно заряженные примесные центры и т.д.). В окрестности абсолютного нуля можно разложить экспоненту в ряд Маклорена и тогда первое слагаемое представимо в виде $aT \exp(-bT) \approx aT - abT^2$. Следовательно, параметр a определяет коэффициент электронной теплопроводности,

а параметр b (в произведении с a) — коэффициент теплопроводности электроподобной подсистемы. Второе слагаемое в первом уравнении (1) связано с тепловым расширением образца. Параметр λ_{0s} задает значение теплопроводности атомарноподобной подсистемы при температуре T_{ph} , а параметр α_{1s} — тепловое расширение металла. Аналогичный физический

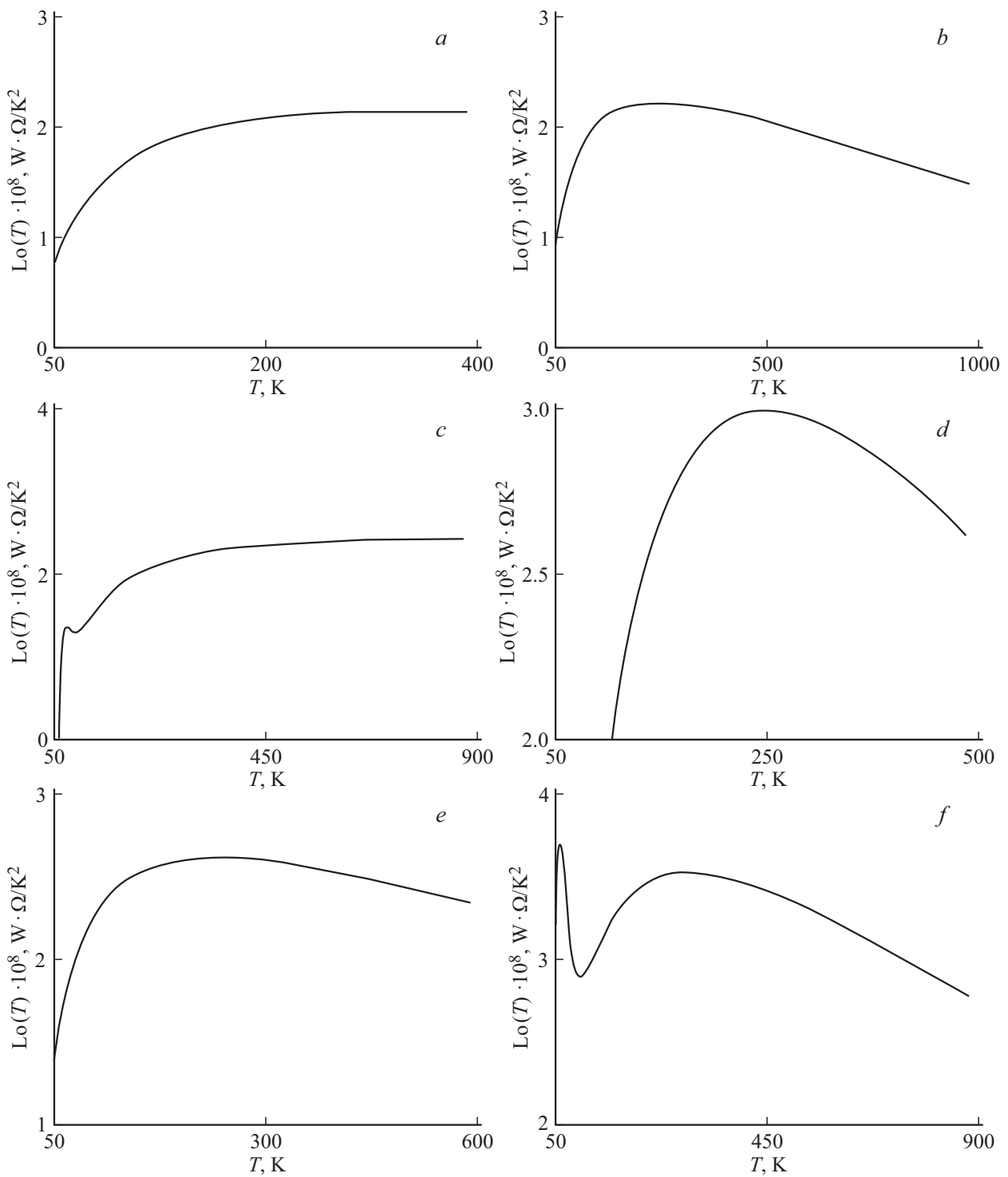


Рис. 3. Изменения числа Лоренца Lo с температурой для металлов главных подгрупп Ia–Va в твердом состоянии: натрия Na (a), кальция Ca (b), алюминия Al (c), таллия Tl (d), свинца Pb (e), сурьмы Sb (f).

смысл имеют параметры ρ_{0s} и α_{2s} во втором уравнении системы (1) для удельного сопротивления. Из системы (1) видно, что при достижении температуры $T = 0$ К теплопроводность и удельное сопротивление металла достигают остаточных значений $\lambda(0) = \lambda_{0s}[1 - \alpha_{1s}T_{ph}]$ и $\rho(0) = \rho_{0s}[1 - \alpha_{2s}T_{ph}]$ соответственно. На второй грани-

це температурного диапазона при $T = T_{ph}$ они равны $\lambda(T_{ph}) = aT_{ph} \exp(-bT_{ph}) + \lambda_{0s}$ и $\rho(T_{ph}) = \rho_{0s}$.

В табл. 1 и 2 приведены значения постоянных коэффициентов для вычисления значений аппроксимирующих функций системы (1). В табл. 1 не приведены параметры для расчета удельного сопротивления барьера, так как

экспериментальные данные описываются нелинейной зависимостью

$$\rho(T) = 0.08T \exp(-0.00123T). \quad (2)$$

Остальные характеристики металлов из главных подгрупп Ia–Va достаточно неплохо аппроксимируются функциями системы (1), что отображено сплошными линиями на рис. 1 и 2 (источники экспериментальных данных и их обозначения приведены в правом нижнем углу рисунков). Кроме того, из рис. 1, *e* видно, что предлагаемые функции позволяют спрогнозировать поведение теплопроводности кальция в окрестности абсолютного нуля.

3. Проверка выполнимости соотношения вида закона Видемана–Франца–Лоренца

При наличии аналитических выражений для электронной составляющей теплопроводностей λ_e и удельных электросопротивлений ρ металлов легко осуществляется проверка приближенного закона Видемана–Франца–Лоренца, записанного в виде

$$\lambda_e/(\sigma T) = \lambda_e \rho/T \approx Lo, \quad (3)$$

где Lo — число Лоренца, равное по Зоммерфельду $2.47 \cdot 10^{-8} \text{ W} \cdot \Omega/\text{K}^2$.

Закон (3) определяет отношение теплопроводности металла к его электропроводности в виде линейной функции температуры. Однако постоянство углового коэффициента Lo наблюдается только на определенном температурном интервале ([8], с. 68–69 и [9] с. 208). Вне этого интервала число Лоренца зависит от температуры, что связано с возрастанием вкладов в теплопроводность рассеяния электронов на примесных центрах при низких температурах и возрастанием роли решеточной составляющей при высоких температурах. Поэтому определенный интерес представляет проверка соотношения вида (3) для отношения теплопроводности λ образца к его электропроводности. На рис. 3 представлены расчетные температурные зависимости функций Лоренца для металлов из разных главных подгрупп. Из рис. 3, *a–f* видно, что соотношение вида (3) не выполняется даже приближенно в области ниже температуры Дебая T_D (например, для натрия $T_D = 155 \text{ K}$ [26]) ввиду нелинейных температурных зависимостей функций Лоренца, что подтверждено экспериментальными данными, например, для щелочных металлов ([8], с. 68, рис. 23). Для кальция Ca (рис. 3, *b*), таллия Tl (рис. 3, *d*), свинца Pb (рис. 3, *e*) и сурьмы Sb (рис. 3, *f*) соотношение вида закона Видемана–Франца–Лоренца не выполняется на всем температурном диапазоне существования твердого состояния. Расчеты показывают, что чем ближе безразмерное число $L(T) = Lo(T)/Lo(T_{ph})$ к единице на интервале от температуры Дебая T_D до температуры

плавления T_{ph} , тем точнее выполняется соотношение вида закона Видемана–Франца–Лоренца.

4. Заключение

При разработке новых технологий извлечения металлов из руд, обработке металлов, создании новых сплавов и решении других задач важно знать такие характеристики металлов, как теплопроводность и удельное электросопротивление. Используемые теоретические модели, к сожалению, не приводят к аналитическим выражениям, адекватно описывающим экспериментальные данные. В этой связи была применена математическая аппроксимация. Предложенные в работе функции не только достаточно неплохо описывают массивы опытных данных, но и позволяют спрогнозировать поведение указанных характеристик на тех температурных интервалах, где эксперименты не проводились. Кроме того, они дают возможность проверить выполнимость закона вида Видемана–Франца–Лоренца для отношения теплопроводности образца к его электропроводности. Отметим также универсализм предложенных температурных зависимостей, так как они позволяют описывать поведение теплопроводностей и удельных электросопротивлений металлов из разных главных подгрупп Периодической системы Д.И. Менделеева (за исключением удельного электросопротивления бария).

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Статистическая физика. Физматлит, М. (2002).
- [2] П.В. Павлов, А.Ф. Хохлов. Физика твердого тела. Высш. шк., М. (2000).
- [3] С.Ш. Рехвиашвили. Письма в ЖТФ **30**, 22, 65 (2004).
- [4] В.М. Кузнецов, В.И. Хромов. ЖТФ **78**, 11, 11 (2008).
- [5] В.Е. Зиновьев. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. Металлургия, М. (1989).
- [6] Л.Н. Лариков, Ю.Ф. Юрченко. Тепловые свойства металлов и сплавов. Наук. думка, Киев (1985).
- [7] Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. Энергоатомиздат, М. (1991).
- [8] В.Е. Зиновьев. Кинетические свойства металлов при высоких температурах. Справочник. Металлургия, М. (1984).
- [9] Б.Г. Лившиц, В.С. Крапошин, Я.Л. Липецкий. Физические свойства металлов и сплавов. Металлургия, М. (1980).
- [10] Ю.Е. Шелудяк, Л.Я. Кашпоров, Л.А. Малинин, В.Н. Цалков. Теплофизические свойства компонентов горючих систем. Справочник. НПО Информация и технико-экономические исследования. М. (1992).
- [11] Л.А. Новицкий, И.Г. Кожевников. Теплофизические свойства материалов при низких температурах. Справочник. Машиностроение, М. (1975).

- [12] Свойства элементов. Справочник / Под ред. М.Е. Дриц. Металлургия, М. (1985).
- [13] Г.В. Белов, А.О. Еркимбаев, В.Ю. Зицерман, Г.А. Кобзев, И.В. Морозов. Теплофизика высоких температур **58**, 4, 615 (2020).
- [14] С.В. Терехов. Физика и техника высоких давлений **28**, 1, 54 (2018).
- [15] С.В. Терехов. ФТГ **64**, 8, 1077 (2022).
- [16] С.В. Терехов. Письма в ЖТФ **50**, 10, 18 (2024).
- [17] Дж. Бардин. УФН **25**, 1, 19 (1965).
- [18] Е.Н. Калинин, А.В. Калинина, А.Ю. Казаков. Квантовая теория электропроводности полупроводников. Полупроводниковые нелинейные резисторы. ПГУ. Пенза (2019).
- [19] И.М. Лифшиц, М.И. Каганов. УФН **87**, 3, 389 (1965).
- [20] Р.Е. Кржижановский. ТВТ **5**, 4, 601 (1967).
- [21] Р.Е. Кржижановский. ТВТ **6**, 2, 261 (1967).
- [22] Н.Г. Неумоина, Ю.В. Лебедева, Н.Ю. Шевченко. Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 12-4. 614 (2015).
URL: <https://applied-research.ru/ru/article/view?id=7988> (дата обращения: 30.04.2024).
- [23] В.С. Кошман. Пермский аграрный вестн. 2 (6), 35 (2014).
- [24] Г.Н. Дульнев, Ю.П. Заричняк. Теплопроводность смесей и композиционных материалов. Энергия, Л. (1974).
- [25] Н.Б. Брандт, В.А. Кульбачинский. Квазичастицы в физике конденсированного состояния. Физматлит, М. (2005).
- [26] С.В. Терехов. Тепловые свойства металлов. Справочник. Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина, Донецк (2023).

Редактор Т.Н. Василевская