

УДК 536.21:592:621

О ВЛИЯНИИ ДАВЛЕНИЯ НА ТЕМПЕРАТУРНУЮ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ХАЛЬКОГЕНИДА МЫШЬЯКА РАЗНОЙ УПОРЯДОЧЕННОСТИ

© 2021 г. С. Н. Эмиров^{1,2}, А. А. Аливердиев^{1,3,*}, В. Д. Бейбалаев^{1,3}, Э. Н. Рамазанова², Р. М. Алиев^{1,2}, А. А. Амирова⁴

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики –
филиал Объединенного Института высоких температур Российской академии наук, Махачкала, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Дагестанский государственный технический университет”, Махачкала, Россия

³Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Дагестанский государственный университет”, Махачкала, Россия

⁴Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики имени Х. Амирханова
Дагестанского научного центра Российской академии наук, Махачкала, Россия

*E-mail: aliverdi@mail.ru

Поступила в редакцию 19.04.2021 г.

После доработки 12.05.2021 г.

Принята к публикации 28.05.2021 г.

Анализируются результаты экспериментальных измерений температурной зависимости эффективной теплопроводности аморфного и поликристаллического халькогенида мышьяка, полученные абсолютным стационарным методом в температурном и барическом диапазонах 273–423 К и 0.1–330 МПа соответственно. Подтвержден степенной характер температурной зависимости эффективной теплопроводности измеренных образцов. Проанализировано влияние давления на характер температурной зависимости, как для аморфных, так и поликристаллических образцов.

DOI: 10.31857/S036767652109009X

ВВЕДЕНИЕ

Знание закономерностей изменения эффективной теплопроводности композитных материалов в условиях высоких давлений и температур важно, как теоретикам для комплексного рассмотрения существующих теоретических и эмпирических моделей, описывающих процессы распространения и рассеяния фононов в сложных неупорядоченных и блочных твердых телах, так для широкого круга прикладных инженерных задач, в том числе геофизических.

Как это показано в ряде наших недавних работ (см., например, [1–3], и ссылки там), температурная зависимость эффективной теплопроводности λ большинства композитных материалов при фиксированном давлении достаточно хорошо описывается степенным законом:

$$\lambda(T) \propto (T)^n. \quad (1)$$

Волновой характер теплопереноса в кристаллах приводит к температурной зависимости (1) с коэффициентом $n \cong 1$ [4, 5]. При активационном

механизме теплопереноса в аморфных телах мы также приходим к (1), но с коэффициентом $n \cong 0.5$. В неупорядоченном кристаллическом состоянии порядок расположения атомов не соблюдается, в результате чего массы атомов и их силовые константы беспорядочно меняются от узла к узлу. Кроме того, границы блоков и дефекты кристаллической решетки также оказывают значительное влияние. Тем не менее, как правило, степенная зависимость (1) сохраняется.

На основании уравнения Лейбфрида–Шеймана [6] давление (P) должно приводить к линейному росту величины решеточной теплопроводности диэлектриков и полупроводников за счет увеличения максимальной частоты колебания атомов. С другой стороны, давление, особенно в ее начальной стадии, создает энергетические условия для увеличения максимальной частоты колебания дефектов, которые доходя до границ блоков, приводят эти границы в возбужденное неравновесное состояние [3]. В результате, как показывают многочисленные эксперименты [1–3], наблюдается выраженная нелинейность роста (особенно в на-

чальной стадии), а в температурной зависимости при сохранении степенного характера показатель n изменяется.

Вычислив $\lambda(T, P)$ согласно уравнению (1) для переменной (T) и фиксированной (T_0) температур, получим [1]:

$$\lambda(T, P) = \lambda(T_0, 0) \cdot (1 + \delta_{T_0}(P)) \cdot \left(\frac{T}{T_0}\right)^{n_0 \cdot (1 - \nu(P))}. \quad (2)$$

Такое представление позволяет выделить всего две опорные величины $n_0 = n(0)$ и $\lambda(T_0, 0)$, и две безразмерные барические функции $\nu(P)$ и $\delta_{T_0}(P)$. Зависимость $\nu(P)$ (как и значение n_0) является объективным параметром, зависящим от давления и не зависящим от выбора температуры T_0 , в то время как $\delta_{T_0}(P)$ параметрически от нее зависит. Как показывают многочисленные эксперименты [1], зависимости $\nu(P)$ и $\delta_{T_0}(P)$ часто достаточно сильно коррелированы между собой, и более того, это позволяет выбрать некоторую характерную для материала величину T_0 , при которой обе зависимости могут быть с достаточно хорошей точностью описаны одним эмпирическим выражением. В этом случае из уравнения (2) получаем:

$$\lambda(T, P) = \lambda(T_0, 0) \cdot (1 + \delta_{T_0}(P)) \cdot \left(\frac{T}{T_0}\right)^{n_0 \cdot (1 - \delta_{T_0}(P))}. \quad (3)$$

где фиксированная температура T_0 уже не является произвольной.

Нами поставлена цель экспериментально проверить описания (2)–(3) для неидеально упорядоченных образцов (с сильным влиянием внутренних граничных эффектов) одинакового состава, но имеющих различное упорядочение. В настоящей работе были выбраны халькогениды мышьяка As_2Se_3 поликристаллической и аморфной структуры [7].

ЭКСПЕРИМЕНТ

Образцы As_2Se_3 были получены по методике, описанной в [8]. Первоначально ампулу в печи нагревали со скоростью 3–7°C в минуту до температуры 350–400°C, характеризующей начало процессов плавления селена и его взаимодействие с мышьяком. При этой температуре ампулу выдерживали в печи в течение 4–5 ч с применением вибрационного перемешивания. После этого нагрев продолжали со скоростью 3–4° в минуту до максимальной температуры T_{max} , превышающей температуру плавления на 50–100°C. Стеклообразные образцы получали закалкой на воздухе. Кристаллизация стеклообразного соединения проводилась путем отжига при 230°C в течение 9–

10 сут. Фазовый состав контролировался рентгеноструктурным анализом.

Измерения теплопроводности проводились абсолютным стационарным методом. Установка позволяла производить измерения при гидростатическом давлении до 400 МПа в диапазоне температур 273–523 К. Средой, передающей давление, служил аргон. Суммарная погрешность измерений составляла не более 2–3%. Подробное описание установки приведено в [2].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 представлены экспериментальные температурные зависимости теплопроводности аморфного и поликристаллического образцов. Как видим, данные для поликристаллического образца достаточно хорошо соотносятся с данными других авторов [9, 10]. В свою очередь рис. 2 демонстрирует $n(P)$ для обоих исследуемых образцов.

Значения $\delta_{T_0}(P)$ для двух опорных температур T_0 (273 и 423 К) представлены на рис. 3. Как видно из рисунка, для аморфного образца значение $\delta_{T_0}(P)$ может быть аппроксимирована линейной зависимостью и практически не зависит от T_0 (на рис. 3а и 3б она аппроксимирована одной зависимостью):

$$\delta^a(P) = \left(P/P_0^*\right) = (P(\text{МПа})/2500), \quad (4)$$

на которую экспериментальные точки укладываются с большой точностью), в то время как для поликристаллического образца зависимость носит ярко выраженный нелинейный характер.

Малая зависимость $\delta_{T_0}(P)$ легко объясняется. Действительно, из исходной формулы (2) несложно оценить, что при выборе разных опорных температур, максимальные отклонения между $\delta_{273K}^a(P)$ и $\delta_{423K}^a(P)$ не превышают 2–3%, т.е. лежат в пределах экспериментальной погрешности.

В общем случае существует несколько форм построения достаточно точной аппроксимации нелинейной зависимости $\delta_{T_0}(P)$. Одним из наиболее удобных эмпирических представлений является:

$$\delta(P) = \left(P/P_0^*\right)^\alpha. \quad (5)$$

Приведенные на рис. 3 оценочные кривые для поликристаллического образца вычислялись как:

$$\begin{aligned} \delta_{273K}^p(P) &= (P(\text{МПа})/5700)^{0.75}, \\ \delta_{423K}^p(P) &= (P(\text{МПа})/2500)^{0.75}. \end{aligned} \quad (5)$$

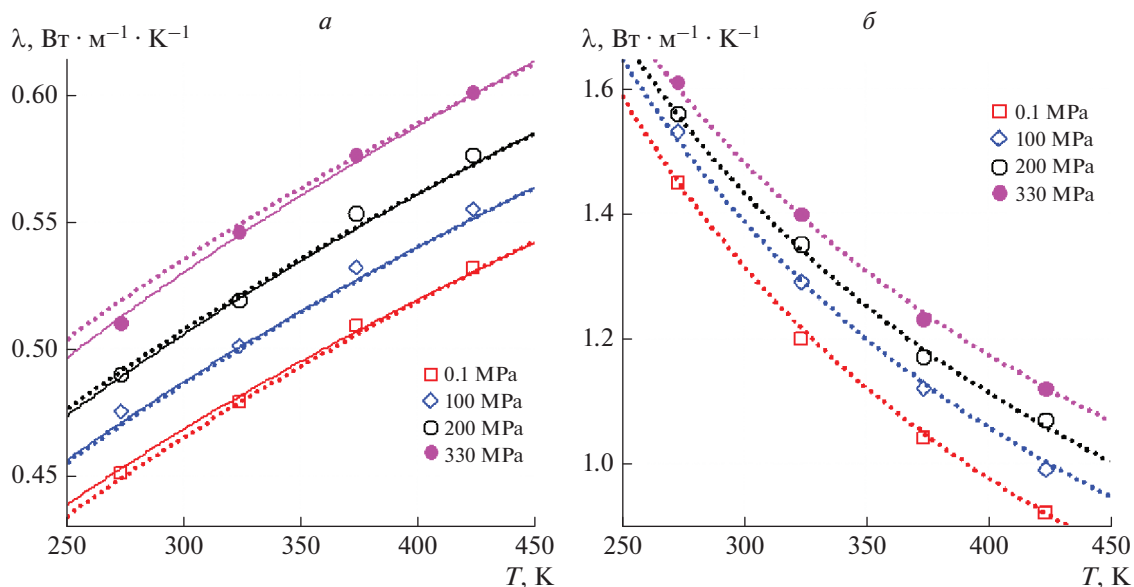


Рис. 1. Температурные зависимости эффективной теплопроводности халькогенида мышьяка для ряда давлений: аморфный (а), поликристаллический (б). Символами приведены экспериментальные точки, пунктирными линиями – кривые, полученные согласно уравнению (3), используя эмпирические $\delta_{423\text{К}}(P)$.

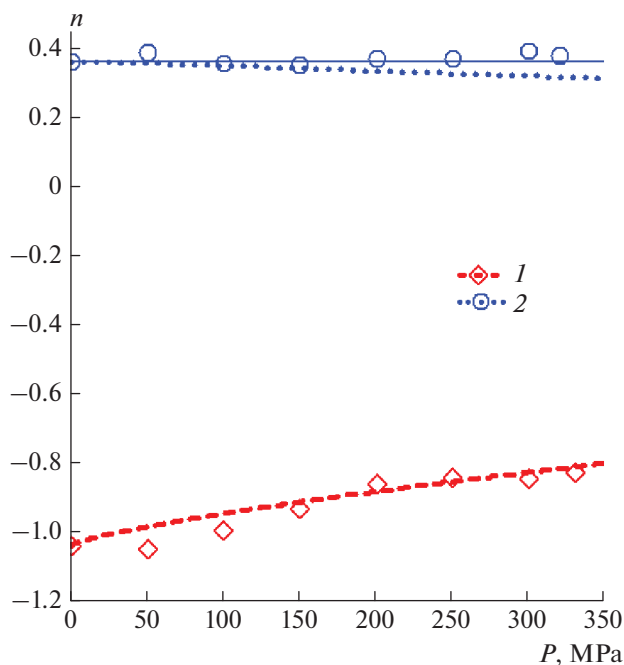


Рис. 2. Зависимость $n(P)$ для образцов: поликристаллический (1) и аморфный (2). Символами приведены точки, вычисленные из соответствующих экспериментальных температурных зависимостей, пунктирными линиями согласно (8).

Рисунок 3б также содержит вычисленные из экспериментальных данных точки $\nu(P)$. Как видно из рисунка, они хорошо аппроксимируются

той же кривой, что и экспериментальные точки для $\delta_{423\text{К}}^p(P)$, что позволяет на выбрать температуру 423 К в качестве характеристической, и в

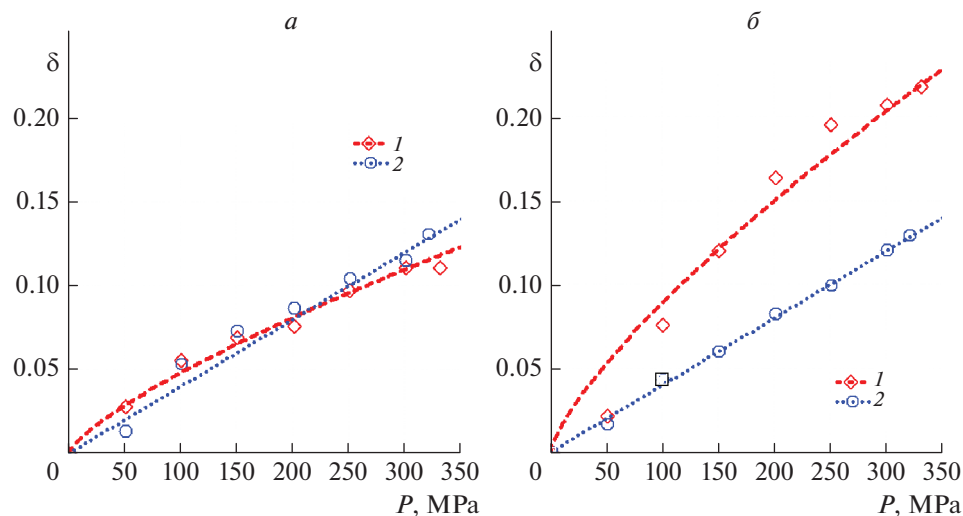


Рис. 3. Зависимости $\delta_{T_0}(P)$ для образцов: поликристаллический (1) и аморфный (2), для $T_0 = 273$ (а) и 423 К (б). Символами приведены точки, вычисленные из соответствующих экспериментальных температурных зависимостей, пунктирными линиями согласно (4) и (6). Символами \square приведены полученные из экспериментальных температурных зависимостей для соответствующих давлений данные $\nu(P)$ для поликристаллического образца.

дальнейших расчетах перейти от уравнения (2) к уравнению (3).

Следует отметить, что хотя входящие в уравнение (5) параметры ввиду его сильной нелинейности, малого количества экспериментальных точек и их относительно большого разброса, носят оценочный характер. Тем не менее, пунктирные кривые на рис. 1б, полученные по уравнениям (3) и (6) без дополнительных подгоночных параметров свидетельствует о достаточно хорошем соответствии уравнения (3) эксперименту. Характеристическая температура для аморфного образца менее ясна, и лучшую аппроксимацию для него дает использование уравнения (2) в предположении $\nu(P) \equiv 0$ (рис. 1а, тонкие сплошные линии). Тем не менее, непосредственно применение формулы (3) при выборе той же характеристической температуры (423 К), что и для поликристаллического образца (рис. 1а, пунктирные линии), не приводит к существенным отклонениям. Относительное отклонение между приведенными на рис. 1а линиями и экспериментальными точками не превышает 2%, что меньше экспериментальной погрешности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы экспериментальные температурно-барические зависимости эффективной теплопроводности аморфного и поликристаллического халькогенида мышьяка As_2Se_3 . Установлено существенное изменение степенного показателя температурной зависимости от дав-

ления для поликристаллического образца. Показано достаточно хорошее соответствие температурно-барической зависимости эффективной теплопроводности предлагаемому малопараметрическому описанию, которое в дальнейшем может быть применено в задачах, связанных с расчетом и мониторингом температурных полей, к широкому классу естественных и искусственных композиционных соединений.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации при поддержке РФФИ (проекты № 18-08-00059а и 20-08-00319а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Эмиров С.Н., Аливердиев А.А., Бейбалаев В.Д. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 9. С. 1338; *Emirov S.N., Aliverdiev A.A., Beybalaev V.D. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 9. P. 1144.*
2. *Emirov S.N., Aliverdiev A.A., Zarichnyak Yu.P., Emirov R.M. // Rock Mech. Rock Engin. 2021. https://doi.org/10.1007/s00603-020-02353-3*
3. Эмиров С.Н., Рамазанова А.Э., Ибрагимов А.И. // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 6. С. 826; *Emirov S.N., Ramazanova A.E., Ibragimov A.I. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 6. P. 752.*
4. *Eucken A. // Annalen der Physik. 1911. V. 339. No. 2. P. 185.*
5. *Debye P. // Annalen der Physik. 1912. V. 344. No. 14. P. 789.*
6. *Huges D.S., Savin F. // Phys. Rev. 1967. V. 143. No. 2. P. 861.*

7. Блинов Л.Н., Семеча А.В. Халькогенидные стеклообразные материалы в Политехническом. Санкт-Петербург: ПОЛИТЕХ-ПРЕСС, 2019. 280 с.
8. Борисова З.У. Химия стеклообразных полупроводников. Ленинград: ИЛУ, 1972. 245 с.
9. González-Romero R.L., Antonelli A., Chaves A.S., Meléndez J.J. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. V. 20. P. 1809.
10. McKinney R., Gorai P., Toberer E.S., Stevanović V. // Chem. Mater. 2019. V. 31. No. 6. P. 2048.

On the effect of pressure on the temperature dependence of the thermal conductivity of arsenic chalcogenide of different ordering

**S. N. Emirov^{a, b}, A. A. Aliverdiev^{a, c, *}, V. D. Beybalaev^{a, c}, E. N. Ramazanova^b,
R. M. Aliev^{a, b}, A. A. Amirova^d**

^a*Institute for Geothermal Research and Renewable Energy, Joint Institute for High Temperatures of Russian Academy of Sciences, Makhachkala, 367030 Russia*

^b*Dagestan State Technical University, Makhachkala, 367030 Russia*

^c*Dagestan State University, Makhachkala, 367025 Russia*

^d*Institute of Physics, Dagestan Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences, Makhachkala, 367003 Russia*

*e-mail: aliverdi@mail.ru

The results of experimental measurements of the temperature dependence of the effective thermal conductivity of amorphous and polycrystalline arsenic chalcogenide, obtained by the absolute stationary method in the temperature and baric ranges of 273–423 K and 0.1–330 MPa, are analyzed. The power-law character of the temperature dependence of the effective thermal conductivity of the measured samples was confirmed. The effect of pressure on the character of the temperature dependence is analyzed for both amorphous and polycrystalline samples.