

УДК 536.483

©1993

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ГИПСА ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

*О.А.Гавренко, П.В.Зарицкий, Б.А.Мерисов, В.И.Овчаренко, В.П.Попов,
А.В.Сологубенко, Н.Ю.Тютрюмова, Г.Я.Хаджай*

Экспериментально исследованы температурные зависимости теплопроводности и линейного теплового расширения в различных кристаллографических ориентациях, а также теплоемкости монокристаллического гипса при низких температурах. Для аппроксимаций использовалась изотропная дебаевская модель. Основные механизмы рассеяния фононов: границы и плоские дефекты при самых низких температурах и фонон-фононное рассеяние при более высоких температурах.

Низкотемпературное поведение теплофизических характеристик (теплоемкости, теплопроводности и линейного расширения) диэлектриков определяется как их фононным спектром, так и кинетическими характеристиками фононной подсистемы. Однако фононные спектры реальных веществ настолько сложны, что их использование для расчетов связано со значительными трудностями. Поэтому представляет интерес выяснить, насколько простые модели фононных спектров пригодны для аппроксимации температурных зависимостей теплофизических свойств реальных материалов, в том числе и анизотропных, а также выяснить, какие из известных механизмов рассеяния фононов преобладают в исследуемых веществах.

Мы исследовали экспериментально теплоемкость, теплопроводность и линейное расширение природного кристаллического гипса при низких температурах и аппроксимировали температурные зависимости теплоемкости и теплопроводности в рамках изотропной дебаевской модели, используя для теплопроводности общеизвестные механизмы рассеяния фононов. Сопоставлены анизотрип теплопроводности и линейного теплового расширения в широком интервале температур, поскольку эти характеристики связаны с ангармоническими процессами в кристалле.

1. Исследованный материал

Гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ образует кристаллы моноклинной сингонии. Элементарная ячейка с параметрами $a = 5.67 \text{ \AA}$, $b = 15.15 \text{ \AA}$, $c = 6.28 \text{ \AA}$, $\beta = 113^\circ 50'$ содержит четыре формульные единицы [1]. Кристаллическая структура гипса типично слоистая. Два листа анионных групп $[\text{SO}_4]^{2-}$, тесно связанные с ионами Ca^{2+} , образуют двойные слои, ориентированные вдоль плоскости (010). Молекулы воды размещаются между этими

двойными слоями. Каждая молекула воды связывает ион кальция с одним ионом кислорода, лежащим в том же двойном слое, и с другим ионом кислорода, который находится в соседнем слое. Ионы кальция окружены шестью ионами кислорода, относящимися к группам $[SO_4]$, и двумя молекулами воды. Плоскость совершенной спайности гипса проходит между слоями H_2O-H_2O параллельно последним [2].

Однако анизотропия межатомного взаимодействия в гипсе невелика [3]. Более того, в работе [4] показано, что, несмотря на слоистость, гипс является практически изотропным минералом. Это и позволило использовать в аппроксимациях дебаевскую модель фононного спектра.

2. Теплоемкость гипса

Теплоемкость гипса была измерена методом адиабатического калориметра в интервале температур 10–300 К. Погрешность измерений не более 3%. Экспериментальные данные приведены на рис. 1. В области $T < 40$ К теплоемкость $C_p \sim T^{2.8}$. Такая температурная зависимость близка к закону Дебая и свидетельствует о том, что влияния слоистой структуры на фононный спектр гипса в температурной зависимости теплоемкости практически не ощущается. Полученные данные хорошо согласуются с литературными [5].

Экспериментальные данные о теплоемкости гипса при низких температурах (5–80 К), где оптические колебания не существенны, были аппроксимированы при помощи изотропной дебаевской модели, в которой законы дисперсии для малых значений волновых векторов q имеют следующий вид:

$$\omega_1(q), \quad \omega_2(q) = V_l q; \quad \omega_3(q) = V_t q, \quad (1)$$

где $V_l = 5.53 \cdot 10^3$, $V_t = 2.42 \cdot 10^3$ м/с — средние скорости волн продольной и поперечной поляризации соответственно [3].

В этом приближении теплоемкость единицы объема может быть записана следующим образом:

$$C_v = A \sum_{i=1}^3 \int_0^{\pi/a'} C_i(q) q^2 dq,$$

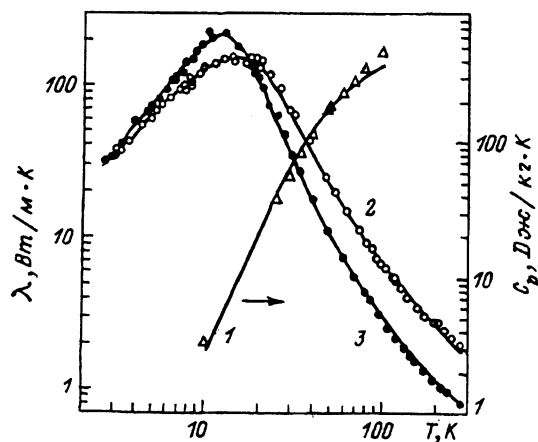


Рис. 1. Теплоемкость C_p (1) и теплопроводность λ вдоль (2) и поперек (3) слоев природного монокристаллического гипса.

Сплошные линии — аппроксимация теплоемкости в соответствии с (1) и (2), теплопроводности в соответствии с (1)–(4).

$$C_i(q) = k \frac{(\hbar\omega_i(q)/kT)^2 e^{\hbar\omega_i(q)/kT}}{(e^{\hbar\omega_i(q)/kT} - 1)^2}. \quad (2)$$

Здесь $A = 1/(2\pi^2)$; a' — эффективное значение параметра решетки, которое использовали в качестве подгоночного.

Результаты аппроксимации теплоемкости гипса в соответствии с формулами (1) и (2) изображены на рис. 1 сплошной линией (кривая 1). Среднее отклонение экспериментальных точек от кривой составляет 3.5% при значении эффективного параметра решетки $a' = 2.6 \cdot 10^{-10}$ м. Такая величина параметра a' соответствует схеме расширенных зон.

3. Теплопроводность гипса

Теплопроводность измеряли в интервале температур 2–300 К методом одноосного стационарного теплового потока на образце с размерами $5 \times 10 \times 20$ мм. Датчиками температуры служили термометры сопротивления ТСУ-2. При $T > 150$ К для устранения потерь на излучение использовали активный антирадиационный экран. Погрешность измерений не превышает 1. Экспериментальные данные приведены на рис. 1.

Видно, что теплопроводность гипса, измеренная как вдоль, так и поперек слоев, проходит через острый максимум, что свидетельствует о достаточно высоком совершенстве образца. При низких температурах, т.е. слева от максимума, теплопроводность гипса в этих направлениях зависит от температуры практически линейно. Справа от максимума температурная зависимость теплопроводности близка к T^{-1} , что характерно для фонон-фононного рассеяния с перебросом.

Для более подробного анализа механизмов рассеяния фононов в гипсе мы аппроксимировали температурную зависимость теплопроводности, используя соотношения (1)–(2) с эффективным параметром решетки, полученным при аппроксимации теплоемкости

$$\lambda_{\parallel, \perp} = \frac{A}{3} \sum_{i=1}^3 \int_0^{\pi/a'} C_i(q) V_i^2 \tau_{i, \parallel, \perp}(q) q^2 dq. \quad (3)$$

Здесь $\tau(q)$ — время релаксации фононов, обусловленное всеми существенными механизмами рассеяния: $\tau^{-1}(q) = \sum \tau_n^{-1}(q)$. Отметим, что, согласно [3], упругие модули гипса вдоль и поперек слоев практически одинаковы, поэтому мы пренебрегаем анизотропией скорости звука.

Для аппроксимации температурной зависимости λ_{\parallel} (рис. 1, кривая 2) мы использовали следующее выражение времени релаксации [6,7]:

$$\tau_{i, \parallel}(q)^{-1} = V_i \{ l_0^{-1} + K_2 q^2 + K_3 q^4 + K_4 T q^3 \exp(-T^*/T) \}. \quad (4)$$

Здесь первый член описывает граничное рассеяние фононов, второй — их рассеяние на плоских дефектах упаковки, третий — на точечных дефектах и последний член описывает фонон-фононное рассеяние с учетом вымерзания процессов переброса. Использование этих механизмов рассеяния

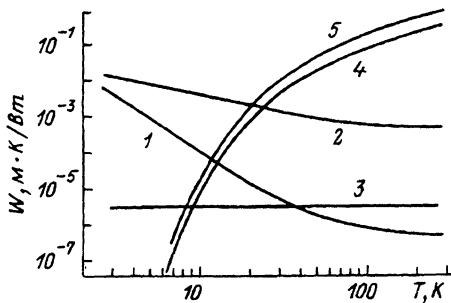


Рис. 2. Составляющие теплосопrotивления ($W_{||, \perp} = \lambda_{||, \perp}^{-1}$) гипса.

1 — рассеяние на границах ($W_{||}$ и W_{\perp}),
 2 — на плоских дефектах упаковки ($W_{||}$ и W_{\perp}),
 3 — на точечных дефектах ($W_{||}$),
 4 и 5 — фонов-фононное рассеяние $W_{||}$ и W_{\perp} соответственно.

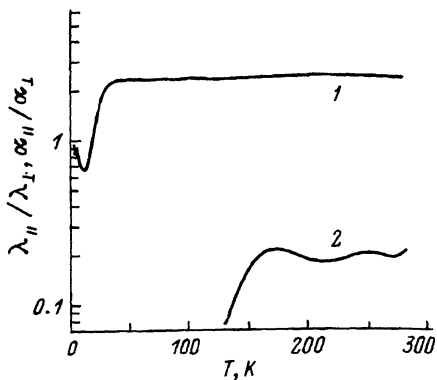


Рис. 3. Анизотропия теплофизических свойств природного монокристаллического гипса.

1 — теплопроводности ($\lambda_{||} / \lambda_{\perp}$),
 2 — теплового линейного расширения ($\alpha_{||} / \alpha_{\perp}$).

с коэффициентами, приведенными в таблице, обеспечивает минимальную погрешность аппроксимации 3.4.

Наилучшая аппроксимация температурной зависимости λ_{\perp} (рис. 1, кривая 3) получается, если в (4) опустить слагаемое, описывающее рассеяние на точечных дефектах. Минимальная погрешность аппроксимации в этом случае 4.6.

На рис. 2 представлены вклады использованных механизмов рассеяния фононов в теплосопrotивление, вычисленные в отсутствие остальных. Видно, что при низких температурах преобладает рассеяние на плоских дефектах и границах, а при высоких температурах фонов-фононное рассеяние. Величина параметра l_b близка к толщине образца. Величина K_2 связана с характеристиками дефектов упаковки соотношением $K_2 = 0.7r_0^2\gamma^2 N_{pl}$, где N_{pl} — число дефектных плоскостей на единицу длины, γ — параметр Грюнайзена, r_0 — характерный размер дефекта [8].

Из таблицы и рис. 2 видно, что различие в теплопроводностях вдоль и перпендикулярно слоям связано при низких температурах с рассеянием на точечных дефектах (в пределах погрешности аппроксимации на λ_{\perp} они не влияют), а при высоких температурах — с фонов-фононным рассеянием (для $\lambda_{||}$ соответствующий коэффициент меньше). Вероятной

Параметры аппроксимации теплопроводности в соответствии с (3)–(4)

Параметр	Вдоль слоев	Поперек слоев
$l_b, \text{ м}$	$1.67 \cdot 10^{-3}$	$1.67 \cdot 10^{-3}$
$K_2, \text{ м}$	$12 \cdot 10^{-15}$	$12 \cdot 10^{-15}$
$K_3, \text{ м}^3$	$6 \cdot 10^{-33}$	0
$K_4, \text{ м}^2/\text{К}$	$3.5 \cdot 10^{-23}$	$8.5 \cdot 10^{-23}$
$T^*, \text{ К}$	78.5	78.5

причиной анизотропии рассеяния на точечных дефектах является, на наш взгляд, то обстоятельство, что поля упругих напряжений точечных дефектов, лежащих в слое (плоскость ac), не обладают сферической симметрией, но сосредоточены в плоскости слоя. Что касается анизотропии фонон-фононного рассеяния, то она обусловлена, вероятно, анизотропией ангармонизма решеточных колебаний, а также элементарной ячейки гипса, хотя эту анизотропию мы не учитывали при аппроксимациях, заменяя реальную ячейку кубом со стороной a' .

На рис. 3 приведена анизотропия теплопроводности ($\lambda_{\parallel}/\lambda_{\perp}$) и теплового линейного расширения ($\alpha_{\parallel}/\alpha_{\perp}$, $77 < T < 300$ К) гипса. Видно, что при $T > 100$ К анизотропия обеих характеристик постоянна, причем $\lambda_{\parallel}/\lambda_{\perp} > 1$, $\alpha_{\parallel}/\alpha_{\perp} < 1$. Последнее понятно, поскольку $\alpha = \gamma C_v \chi$ (χ — сжимаемость), и при высоких температурах $\lambda \sim \gamma^{-2} a \theta^3 T^{-1}$ [6], т.е. $\lambda_{\parallel}/\lambda_{\perp} \sim (\alpha_{\parallel}/\alpha_{\perp})^{-2}$.

В результате совместного анализа экспериментальных данных по теплоемкости, теплопроводности и тепловому линейному расширению гипса можно сделать следующие выводы.

1. Изотропная дебаевская модель позволяет аппроксимировать температурные зависимости теплоемкости и теплопроводности гипса при низких температурах со средней ошибкой, близкой к ошибке эксперимента.

2. В рамках использованной модели основными механизмами рассеяния являются при низких температурах рассеяние фононов на плоских дефектах структуры и границах, а при высоких температурах — фонон-фононное рассеяние.

3. Анизотропия теплопроводности гипса в интервале температур 100–300 К согласуется с анизотропией теплового линейного расширения.

Список литературы

- [1] Брэгг У.Л., Кларингбулл Г.Ф. Кристаллическая структура минералов. М.: Мир, 1967. 390 с.
- [2] Wooster W.A. // *Zeit. Krist.* 1936. V. 94. P. 375–386.
- [3] Беликов Б.П., Александров К.С., Рыжова Т.В. Упругие свойства порообразующих минералов и горных пород. М.: Наука, 1970. 274 с.
- [4] Перепелица В.Г. // *Деп. ВИНТИ.* 1988. № 4590-В.
- [5] Robie R.A., Russell-Robinson S., Hemingway B.S. // *Thermochim. Acta.* 1989. V. 139. P. 67–81.
- [6] Берман Р. Теплопроводность твердых тел. М.: Мир, 1979. 288 с.
- [7] Carruthers P. // *Rev. Mod. Phys.* 1961. V. 33. P. 92–138.
- [8] Klemens P.G. *Solid State Physics.* N.Y.: Acad. Press, 1958. V. 7. P. 1.

Харьковский государственный университет

Поступило в Редакцию
7 апреля 1993 г.