

Теплоемкость и теплопроводность суперионных проводников в суперионной фазе

© А.Э. Алиев, В.Ф. Криворотов, П.К. Хабибуллаев

Отдел теплофизики Академии наук Узбекистана,
700135 Ташкент, Узбекистан

(Поступила в Редакцию 19 ноября 1996 г.
В окончательной редакции 21 марта 1997 г.)

Представлены результаты экспериментальных исследований температурной зависимости теплоемкости и коэффициента теплопроводности кристаллических суперионных проводников LnF_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$), $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $\alpha\text{-LiIO}_3$ в суперионной фазе. Обнаружен монотонный рост теплоемкости C_p и коэффициента теплопроводности K в широком интервале температур выше температуры Дебая Θ_D . Этот рост связывается с релаксационным взаимодействием высокочастотных фононов с двухуровневыми системами.

Возникновение высокой ионной проводимости в результате фазового перехода, как например в AgI , либо непрерывного разупорядочения, как в случае β -алюмината, — весьма характерное явление для суперионных проводников (СП). Термодинамика и кинетика перехода в суперионное состояние хорошо изучены как теоретически, так и экспериментально [1–3]. В то же время поведение таких теплофизических характеристик, как теплоемкость и теплопроводность в самой суперионной фазе, осталось мало изученным.

В ряде последних работ при измерениях теплоемкости C_p и коэффициента теплопроводности K в широкой области существования суперионной фазы как для квазиодномерных (1D) СП [4,5], так и для 2D- и 3D-СП [6,7], а также аморфных соединений [8] обнаружен их монотонный (близкий к линейному) рост при температурах, значительно превышающих температуру Дебая (Θ_D) этих соединений. Ответ на вопрос о том, какие свойства (расплавленной подрешетки ("жидкоподобная" модель), твердого тела (прыжковая модель) или промежуточных состояний (континуальные модели)) доминируют в суперионной фазе, важен для определения структурной динамической модели ионного транспорта в СП.

В данной работе приводятся результаты исследования поведения теплоемкости $C_p(T)$ и теплопроводности $K(T)$ ряда монокристаллических СП с различной размерностью проводимости. Для описания монотонного роста $C_p(T)$ и $K(T)$ принята термоактивационная модель двухуровневых систем (ДУС).

1. Эксперимент

Для измерений были выбраны СП с широкой областью стабильного температурного поведения жесткой подрешетки: 1) $\alpha\text{-LiIO}_3$, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ — СП с квазиодномерной катионной (Li^+) проводимостью [9,10]; 2) LaF_3 , CeF_3 , PrF_3 — СП с трехмерной анионной (F^-) проводимостью [11].

Измерения теплоемкости проводились в вакуумном адиабатическом калориметре. Малоинерционный нагреватель (вольфрамовый провод, $d = 12 \mu\text{m}$), намотан-

ный непосредственно на монокристаллический объемный образец ($10 \times 10 \times 20 \text{ mm}$), нагревался импульсами тока заданной мощности. Компенсация теплоотвода по подводящим проводам и градиентов температуры осуществлялась аналогично прецизионной установке УНТО. Учет уноса тепла излучением на высоких температурах проводился по калибровочным измерениям на KCl . При этом погрешность измерения в высокотемпературной области не превышала 5%. Низкотемпературная область ($T < 300 \text{ K}$) зависимости $C_p(T)$ для $\alpha\text{-LiIO}_3$ и $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ измерена на прецизионном адиабатическом калориметре УНТО с погрешностью не более 1%.

Образцы для измерения коэффициента теплопроводности K были изготовлены в виде пластин $10 \times 10 \times 1 \text{ mm}$. Измерения проводились импульсным зондовым методом (метод нагретого провода) в стадии иррегулярного теплового режима [12] в атмосфере инертного газа N_2 в интервале температур 80–400 K. В качестве зонда использовался тонкий вольфрамовый провод ($d = 12 \mu\text{m}$), который прижимался между двумя одинаковыми пластинами образца. Этот метод позволяет исключить фотонную составляющую теплопроводности, что очень важно для высокотемпературных измерений. По калибровочным измерениям на эталонных образцах (KCl , Al_2O_3 , SiO_2) были определены температурный коэффициент изменения сопротивления зонда и погрешность измерений, которая не превышала 3%.

Скорости продольных и поперечных ультразвуковых волн, измеренные для расчета температуры Дебая, получены резонансным и эхо-импульсным методами с точностью не хуже 0.1%. Плотность материалов измерена методом гидростатического взвешивания на аналитических весах.

2. Результаты и обсуждение

Температурные зависимости теплоемкости $C_p(T)$ и теплопроводности $K(T)$ монокристаллических соединений LnF_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$), $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $\alpha\text{-LiIO}_3$ представлены на рис. 1–6. Температурные зависимости теплоемкости

редкоземельных фторидов LnF_3 обнаруживают аномальный рост и не отличаются друг от друга в пределах ошибки эксперимента. Поведение коэффициентов теплопроводности также близко за исключением абсолютных значений, которые хорошо коррелируют с изменением температуры Дебая в этом ряду. Для квазиодномерных ионных проводников ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $\alpha\text{-LiIO}_3$) также обнаружен линейный рост теплоемкости и теплопроводности. Последняя в кристаллических СП растет только в супер-

ионной фазе, а в диэлектрической фазе ($T < T_c$) с ростом температуры падает пропорционально T^{-1} [4,13].

Если в суперионных стеклах и квазиодномерных ионных проводниках столь необычное поведение теплоемкости при $T > \Theta_D$ можно попытаться объяснить особенностями структуры этих соединений, то для ряда соединений LnF_3 такое поведение совершенно неожиданно. Следует подчеркнуть, что структурное совершенство и качество исследованных нами монокристаллических

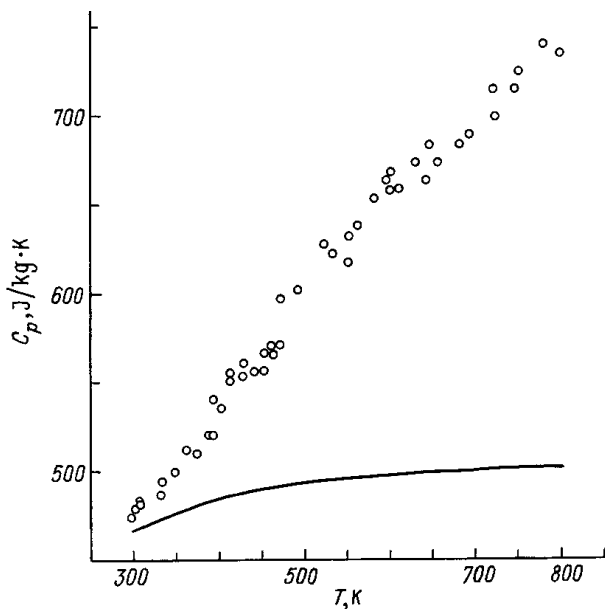


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости C_p трифторида лантана LaF_3 . Сплошной кривой изображена дебаевская решеточная теплоемкость.

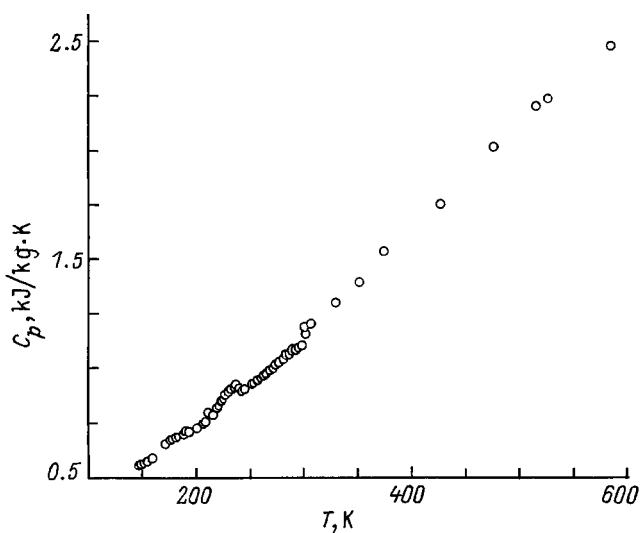


Рис. 3. Температурная зависимость теплоемкости C_p тетрабората лития $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

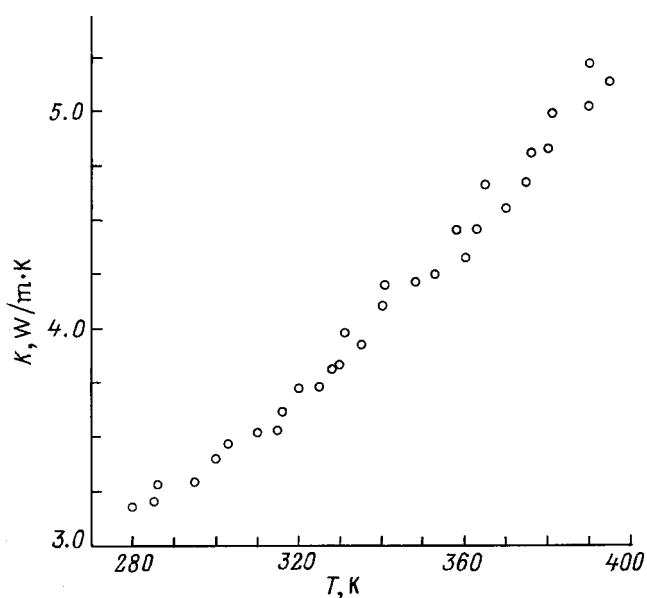


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента теплопроводности трифторида лантана LaF_3 .

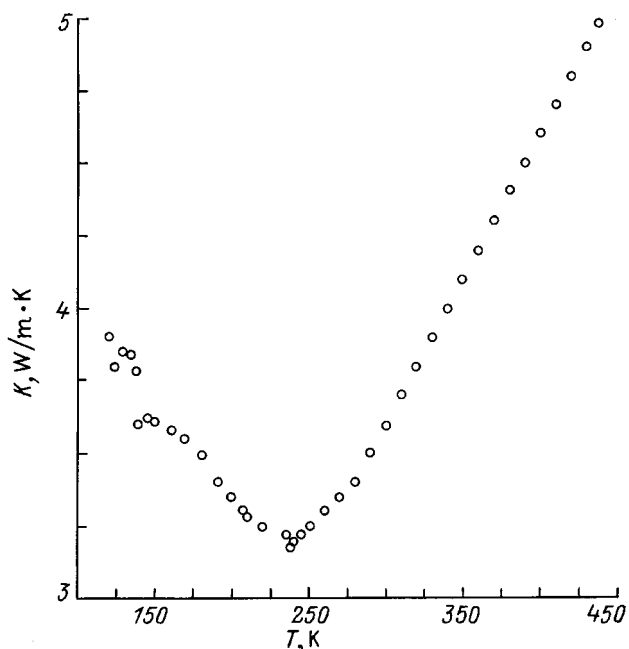


Рис. 4. Температурная зависимость коэффициента теплопроводности тетрабората лития $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

Таблица 1. Коэффициенты a , b , c полинома C_p для ряда веществ

Вещество	Состояние	$C_p = a + bT + cT^{-2}, J/mol \cdot K$			$\Delta T, K$
		a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$	
NaCl*	Кристалл	45.97	16.33	—	298–1074
	Жидкость	77.82	–7.536	—	1074–1500
KCl*	Кристалл	41.41	21.77	3.22	298–1043
	Жидкость	73.65	—	—	1044–1710
Al ₂ O ₃ *	Кристалл	114.84	12.81	–35.46	298–1800
	Жидкость	144.96	—	—	1800–3500
SiO ₂ *	Кристалл	46.98	34.33	–11.3	298–848
	α -кварц				
AgI*	Кристалл	24.37	100.9	—	273–423
	Жидкость	58.6	—	—	831–1778
AgNO ₃ *	Кристалл	36.8	189.2	—	298–433
	Жидкость	128.12	—	—	483–600
LnF ₃ (Ln = La, Ce, Pr)	Кристалл	41.4	190.8	–7.7	300–800
Li ₂ B ₄ O ₇	Кристалл	19.3	430.5	51.4	160–600
α -LiIO ₃	Кристалл	31.8	368	16.8	200–400

*Данные взяты из [27].

образцов не вызывают сомнения. Измеренные плотности образцов хорошо согласуются с теоретическими значениями, рассчитанными из рентгеноструктурных данных: для LaF₃ [14,15], для α -LiIO₃ [16,17], для Li₂B₄O₇ [18,19]. Полосы в спектрах комбинационного рассеяния света [20], упругие модули [11, 21, 22] также практически не отличаются от литературных данных [23–26].

Анализ большого числа СП с различной структурой и типом проводимости показывает, что рост теплоемкости в области суперионной фазы при $T > \Theta_D$ является характерной особенностью именно для СП. В табл. 1 температурная зависимость теплоемкости некоторых классических диэлектриков с ионным и ковалентным типами связей, а также СП представлена в виде полинома $C_p = a + bT + cT^{-2}$. Для СП наблюдаются аномально большие значения коэффициента b , не согласующиеся с моделью Дебая.

Квазиодномерная модель теплоемкости Дебая для взаимодействующих между собой атомных цепочек, к которым можно было бы отнести линейные цепочки разупорядоченной подрешетки атомов лития в α -LiIO₃ и Li₂B₄O₇, дает линейный рост теплоемкости лишь в области $T < \Theta_D$

$$C_v = (\partial E / \partial T)_v = (\pi^2 / 3\Theta_D) Nk_b T.$$

Однако при $T > \Theta_D$ теплоемкость $C_v = Nk_b$ также постоянна, как и в трехмерном случае.

Вклад ангармонической поправки $C_p = C_v(1 + 3\alpha\gamma T) = C_v(1 + 5.8 \cdot 10^{-5}T)$ также пренебрежимо мал. Здесь α — коэффициент линейного расширения ($\alpha_{LaF} = 9.7 \cdot 10^{-6} K^{-1}$), γ — константа Грюнайзена ($\gamma \sim 2$).

Поскольку отличительной чертой суперионной фазы является наличие термически активированных ионов, попытаемся провести анализ температурной зависимости теплоемкости в рамках термоактивационной модели двухуровневых систем (ДУС).

Известно, что наблюдаемая линейная температурная зависимость теплоемкости стекол в пределе низких температур ($T < 1-2 K$) обусловлена возбуждением ДУС, плотность состояний которых в соответствующем интервале энергий практически постоянна. Используя термоактивационную модель ДУС [8], нам удалось довольно хорошо описать процессы, происходящие в суперионных стеклах при температурах 100–400 К. Однако возможность применения модели ДУС для кристаллических соединений не столь очевидна. В связи с этим следует сделать следующие замечания.

1) Кристалличность СП определяется структурой жесткой подрешетки. Разупорядоченная подрешетка, которая, по-видимому, и определяет аномальное поведение теплоемкости, имеет "рыхлую" структуру. В окрестности каждого иона этой подрешетки находится несколько энергетически эквивалентных позиций, различающихся лишь на величину, сравнимую с энергией тепловых колебаний. В "классическом" СП α -AgI на каждый катион серебра приходится 21 такая позиция. В структуре тисонита (LnF₃) анионная подрешетка разделена на три энергетически неэквивалентные группы F(1), F(2), F(3) [15]. Подрешетка F(1), ионы которой находятся между плотно упакованными гексагональными плоскостями La⁺, разупорядочивается уже при $T = 265 K$. Гантелевидные связи F(1)–La–F(1) образуют небольшой угол с осью C . При термической активации гантели могут реориентироваться в симметричную относительно оси C позицию

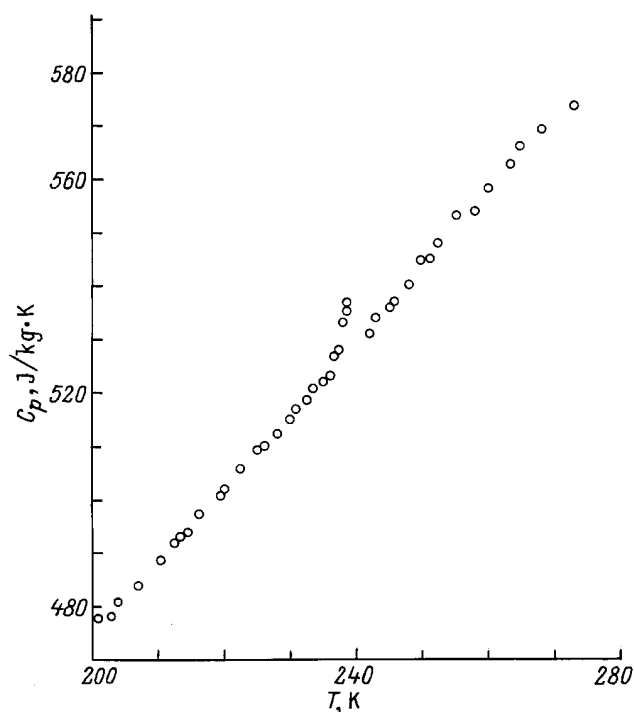


Рис. 5. Температурная зависимость теплоемкости C_p иодата лития LiIO_3 .

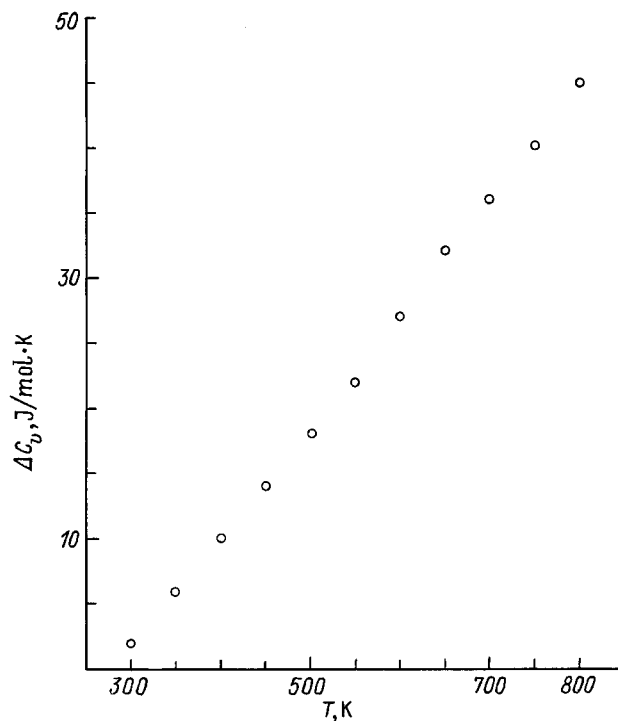


Рис. 7. Температурная зависимость избыточной теплоемкости ΔC_v в трифториде лантана LaF_3 .

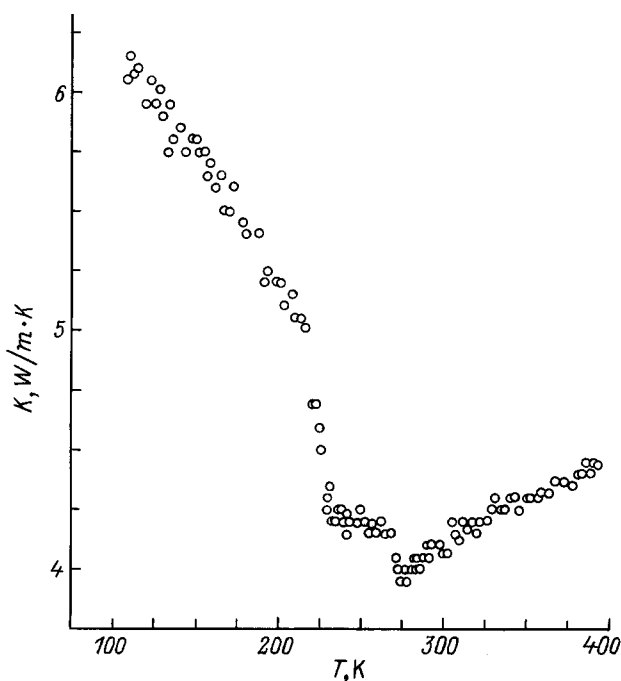


Рис. 6. Температурная зависимость коэффициента теплопроводности иодата лития LiIO_3 .

синхронно с колебаниями соседних атомов. Эти позиции разделены барьером $\Delta E \sim 0.1 \text{ eV}$. В спектрах рамановского рассеяния света линии, соответствующие связям $\text{F}(1)\text{--La--F}(1)$, при $T > 265 \text{ K}$ начинают уширяться [20],

а в температурной зависимости теплоемкости наблюдается λ -образный пик [28]. Такой же тип двухъямного потенциала был ранее предложен для силикатного стекла (см. рис. 6.1. в [29]). Ионы $\text{F}(2)$, расположенные в плоскостях атомов La^+ , незначительно смещены вдоль оси C . Верхнее и нижнее положения относительно плоскости La^+ являются энергетически эквивалентными и начинают заполняться при $T > 400\text{--}420 \text{ K}$. Этот тип ДУС соответствует поперечным ДУС в стеклах (двухъямный потенциал типа A [29]).

Аналогичная ситуация наблюдается в случае $\alpha\text{-LiIO}_3$. Катионы лития смещены из плоскостей атомов I вдоль оси C на расстояние $\delta = 0.75 \text{ \AA}$ [16]. При этом верхнее и нижнее положения относительно плоскостей I^+ являются эквивалентными и при $T > 240 \text{ K}$ заполняются статистически. В температурной зависимости теплоемкости наблюдается небольшой λ -образный пик [4] (рис. 5).

2) Спектр распределения энергетических барьеров между эквивалентными позициями значительно уже, чем в стеклах, так как определяется кристаллической структурой соединения и имеет дискретный характер. Концентрация ДУС постоянна и равна полной концентрации ионов разупорядоченной подрешетки.

3) Существование двухъямных потенциалов в суперинных кристаллах подтверждается рядом исследований по рассеянию медленных нейтронов [30] и компьютерным моделированием потенциального рельефа [31].

Таблица 2. Скорости продольных и поперечных акустических волн для ряда СП

Вещество	ρ , kg/m ³	V_1 , m/s	V_{T1} , m/s	V_{T2} , m/s	$N \cdot 10^{-28}$, m ⁻³	Θ_D , К
LaF ₃	5938	5040	2537	3335	7.3	391
CeF ₃	6120	5205	2647	2164	7.48	397
PrF ₃	6288	5465	2759	2266	7.64	403
α -LiIO ₃	4450	4281	2309	2208	7.45	215
Li ₂ B ₄ O ₇	2439	6200	4700	4400	2.813	303

Таким образом, возможность применения модели ДУС к суперионным кристаллам является, на наш взгляд, вполне оправданной.

Проведем анализ результатов на примере трифторида лантана, LaF₃. Для оценки вклада фонон-фононного механизма в аномальную часть теплоемкости были рассчитаны температуры Дебая этих соединений из акустических данных, аппроксимированных к 0 К. Скорости продольных и поперечных акустических волн, измеренные на частоте 10 МГц ($T = 300$ К) и усредненные по всем кристаллографическим направлениям, представлены в табл. 2. В области температур 300–800 К теплоемкость должна приближаться к классическому значению $3R$ в соответствии с законом Дюлонга и Пти. Однако монотонный рост теплоемкости и теплопроводности, согласно рис. 1 (кривая 2) и рис. 2, свидетельствует о необычном поведении этих параметров. 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 ионов фтора. При этом предполагается, что переходы между эквивалентными позициями носят надбарьерный активационный характер, так как верхняя граница преобладания туннельных переходов над аррениусовскими

$$T_t = \left(\sqrt{2}h/\pi k_b d \right) \sqrt{E/m}$$

для наших материалов (LnF₃) не превышает 27 К. Здесь $d \approx 2.5 \text{ \AA}$ — ширина потенциального барьера, $E = 0.48 \text{ eV}$ — высота барьера, m — масса туннелирующей частицы. Даже при более точном учете спектра распределения барьеров и формы барьера эта величина не превышает 40 К.

Для избыточной теплоемкости, обусловленной этим процессом, как и для низкотемпературной области ($T = 1\text{--}2$ К), можно записать [32]

$$\Delta C_v(T) = (\pi^2/6)gk^2T, \quad (1)$$

где $g = N/\Delta E$ есть распределение плотности двухуровневых систем, N — концентрация, $\Delta E = E_{\max} - E_{\min}$ — интервал возможных потенциальных барьеров. В рамках

модели жестких двухъямных потенциалов в приближении гауссова распределения энергий активации подвижных ионов теплоемкость должна линейно возрастать с температурой.

Для вычисления вклада составляющей, обусловленной активацией анионов F⁻, на рис. 1 построена дебаевская решеточная составляющая теплоемкости (кривая 1) для LaF₃ ($\Theta_D = 391$ К), а на рис. 7 приведена температурная зависимость избыточной теплоемкости $\Delta C_v = C_{\text{exp}} - C_{\text{latt}}$. Для перехода к теплоемкости при 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 и следует из (1). Интервал возможных барьеров ΔE был определен из температурно-частотных измерений электропроводности. Измерениям на постоянном токе либо на очень низких частотах (1–100 Гц) соответствует $E_{\max} = 0.48 \text{ eV}$, на высоких частотах ($f > 100 \text{ MHz}$) — $E_{\min} = 0.1 \text{ eV}$. E_{\min} также определялась методом рамановского рассеяния света и составила 0.03 eV. При этом рассчитанная концентрация ДУС составила $N = 36 \cdot 10^{27} \text{ m}^{-3}$, что хорошо согласуется с полной концентрацией разупорядоченных анионов фтора.

Поведение $K(T)$ в этом интервале температур в основном определяется изменением C_v с температурой. Это следует из кинетического уравнения теплопроводности

$$K = 1/3C_v\bar{v}\bar{l}, \quad (2)$$

где C_v — теплоемкость при постоянном объеме, \bar{v} — средняя скорость фононов, \bar{l} — средняя длина пробега фононов. Изменением последних двух членов (2) в суперионной фазе (265–800 К) можно пренебречь, так как изменение скорости звука в этой области не превышает 5% (скорости продольных и поперечных волн падают с ростом температуры), а длина свободного пробега определяется числом дефектов, на которых рассеиваются фононы. В суперионной фазе концентрация разупорядоченных ионов предполагается постоянной.

Аналогичные рассуждения справедливы для соединений Li₂B₄O₇, α -LiIO₃. Концентрации ДУС, рассчитанные из уравнения (1), хорошо согласуются с концентрацией разупорядоченных ионов в литиевой подрешетке этих СП.

Таким образом, рост теплоемкости и теплопроводности в кристаллических СП в области суперионной фазы обусловлен релаксационным взаимодействием высокочастотных фононов с ДУС.

Авторы благодарят Государственный комитет по науке и технике Республики Узбекистан за финансирование данной работы (грант № 6-95).

Список литературы

- [1] Е.А. Укше, Н.Г. Букун. Твердые электролиты. Наука, М. (1977). 176 с.
- [2] Ю.Я. Гуревич, Ю.И. Харкац. Суперионная проводимость твердых тел. Итоги науки и техники. Химия твердого тела **4**, 155 (1972).
- [3] M.B. Salamon. Physics of Superionic Conductors. Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg–N.Y. (1979). P. 255.
- [4] Н.Р. Абдулхаликова, А.Э. Алиев. Узб. физ. журн. **1**, 50 (1994).
- [5] Я.В. Бурак, Н.П. Теханович, А.У. Шелег. ФТТ **32**, 8, 2513 (1990).
- [6] А.К. Иванов-Шиц, Н.И. Сорокин, С.Р. Арутюнян, А.П. Додокин, П.П. Федоров, Б.П. Соболев, Б. Кралева. ФТТ **28**, 4, 1235 (1986).
- [7] M.C. Goetz, J.A. Cowen. Solid State Commun. **41**, 4, 293 (1982).
- [8] Н.Р. Абдулхаликова, А.Э. Алиев. ФТТ **37**, 7, 2084 (1995).
- [9] A.E. Aliev, A.Sh. Akramov, L.N. Fershtat, P.K. Khabibullaev. Phys. Stat. Sol. (a) **108**, 189 (1988).
- [10] А.Э. Алиев, Я.В. Бурак, И.Т. Лысейко. Изв. АН СССР. Неорганические материалы **26**, 1991 (1990).
- [11] А.Э. Алиев, Л.Н. Ферштат, П.К. Хабибуллаев. Теплофизика высоких температур **22**, 3, 473 (1984).
- [12] Н.Р. Абдулхаликова, А.Э. Алиев. Узб. физ. журн. **4**, 50 (1994).
- [13] N.R. Abdulchalikova, A.E. Aliev. Synth. Met. **71**, 1929 (1995).
- [14] Л.Р. Бацанова. Успехи химии **XL**, 6, 945 (1971).
- [15] A. Rhandour, J.M. Reau, S.F. Matar, S.B. Tian, P. Hagenmuller. Mat. Res. Bull. **20**, 1309 (1985).
- [16] А. Эмиралиев, А.Г. Кочаров, И.И. Ямзин, В.А. Любимцев. Кристаллография **21**, 2, 343 (1976).
- [17] Иодат лития. Выращивание кристаллов, их свойства и применение / Под ред. С.В. Богданова. Наука, Новосибирск. (1980). 144 с.
- [18] С.Ф. Радаев, Л.А. Мурадян, Л.Ф. Малахова, Я.В. Бурак, В.И. Симонов. Кристаллография **34**, 6, 1400 (1989).
- [19] J. Krogh-Moe. Acta Cryst. **B24**, 179 (1968).
- [20] В.Ф. Криворотов, Л.Н. Ферштат, П.К. Хабибуллаев и др. Изв. АН СССР. Неорганические материалы **26**, 1, 2397 (1990).
- [21] А.Э. Алиев, А.Ш. Акрамов, Р.Р. Валетов. ФТТ **31**, 12, 178 (1989).
- [22] A.E. Aliev, A.Sh. Akramov, R.R. Valetov, P.K. Khabibullaev. Sol. Stat. Ion. **46**, 197 (1991).
- [23] R.P. Vauman, S.P.S. Porto. Phys. Rev. **161**, 3, 842 (1967).
- [24] G.L. Paul, W. Taylor. J. Phys. C: Sol. Stat. Phys. **15**, 1753 (1982).
- [25] И.М. Сильвестрова, П.А. Сенощенко, В.А. Ломонов, Ю.В. Писаревский. ФТТ **31**, 10, 311 (1989).
- [26] A.S. Bhalla, L.E. Cross, R.W. Whatmore. Jpn. Appl. Phys. **24**, 24-2, 727 (1985).
- [27] В.А.Рябин, М.А. Остроумов, Т.Ф. Свит. Термодинамические свойства веществ. Справочник. Химия, Л. (1977).
- [28] П.К. Хабибуллаев, Л.Н. Ферштат, А.Э. Алиев. ДАН СССР **281**, 2, 320 (1985).
- [29] В.М. Гольданский, Л.И. Трахтенберг, В.Н. Флеров. Туннельные явления в химической физике. Наука, М. (1986). 296 с.
- [30] I. Brach, H. Schulz. Sol. Stat. Ion. **15**, 135 (1985).
- [31] M. Makur, S. Ghosh. J. Phys. France **50**, 431 (1989).
- [32] P.W. Anderson, B.J. Halperin, C.M. Varma. Phil. Mag. **25**, 1 (1972).