

УДК 546.271; 53.621

В.В. Одінецов

МЕХАНІЗМ ТЕПЛОПРОВІДНОСТІ ДОДЕКАБОРИДІВ РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ МЕТАЛІВ

У роботі експериментально визначені і теоретично розраховані на основі електронної теорії значення коефіцієнтів теплопровідності додекаборидів YB_{12} , TbB_{12} , HoB_{12} , TmB_{12} , YbB_{12} , LuB_{12} , ZrB_{12} . Встановлено, що механізм теплопровідності додекаборидних фаз обумовлений електронами та фононами. Фононна складова теплопровідності приблизно у 2 рази перевищує електронну, що є властивим для матеріалів з сильними ковалентними зв'язками між атомами.

Вступ. Теплопровідність – це характеристика, що відноситься до властивостей вищих боридів, які найслабше вивчені. Відомості про неї для вищих боридів зводяться в основному до вимірювань, проведених на гарячепресованих зразках [1, 2] або зовсім відсутні.

Проблемним є і питання про фізичну природу теплопровідності цього класу тугоплавких з'єднань. Уявляє інтерес, що відповідає за теплопровідність у додекаборидних фазах – електрони чи фонони, або ті та інші, який внесок зазначених.

Зразки для вимірювань коефіцієнта теплопровідності одержували з однофазних додекаборидів YB_{12} , DyB_{12} , HoB_{12} , TmB_{12} , ErB_{12} , ZrB_{12} , отриманих методом боротермічного відновлення за методикою, розробленою авторами робіт [3, 4], з наступним холодним брикетуванням синтезованих порошків і спіканням у тиглях з дибориду цирконію в середовищі очищеного аргону в засипці з матеріалу, що спікався при температурі 0,8 Т пл. Отримані зразки мали пористість 15-20%.

Вимірювання теплопровідності проводились з використанням методу стаціонарного потоку [1], що оснований на відомому рівнянні Фур'є для тепло переносу:

$$Q = \lambda \frac{S \Delta T}{l},$$

де λ – коефіцієнт теплопереносу; ΔT – різниця температури на зразку; S – поперечний переріз зразка; l – довжина зразка.

За нескладних розрахунків отримуємо:

$$\lambda = \frac{Ql}{S \Delta T} = \frac{4IUl}{\pi D^2 \Delta T}, \quad \frac{Vm}{m \cdot K},$$

де I – струм у зразку, А; U – спад напруги на елементі нагрівача між зразками, В; l – середня відстань між термопарами на двох зразках, м; D – середнє значення діаметрів зразків, м; ΔT – сумарний градієнт температури.

Експериментальні дані приведені на рис.1.

Встановлено, що коефіцієнт теплопровідності при кімнатній температурі становить 40, 29, 32, 38, 40, 32, 21 $\frac{Vm}{m \cdot K}$ для додекаборидів YB_{12} , DyB_{12} , HoB_{12} , ErB_{12} , TmB_{12} , ZrB_{12} відповідно.

Вищі бориди – металічні сполуки з достатньо великою провідністю (Рис. 2.).

Питомий опір додекаборидів при кімнатній температурі 17, 14, 16, 17, 22 $\cdot 10^{-8}$ Ом·м для додекаборидів YB_{12} , DyB_{12} , HoB_{12} , ErB_{12} , TmB_{12} , ZrB_{12} відповідно.

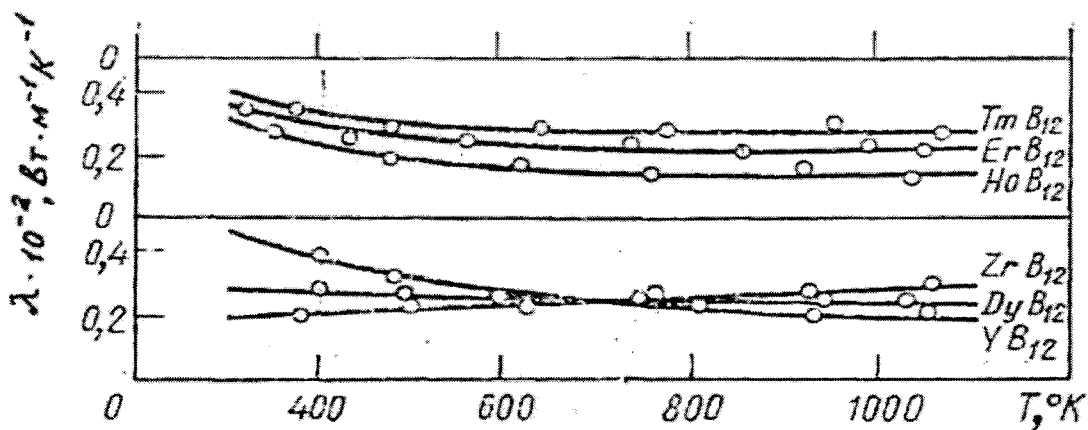


Рис. 1. Залежність коефіцієнтів теплопровідності додекаборидів металів від температури

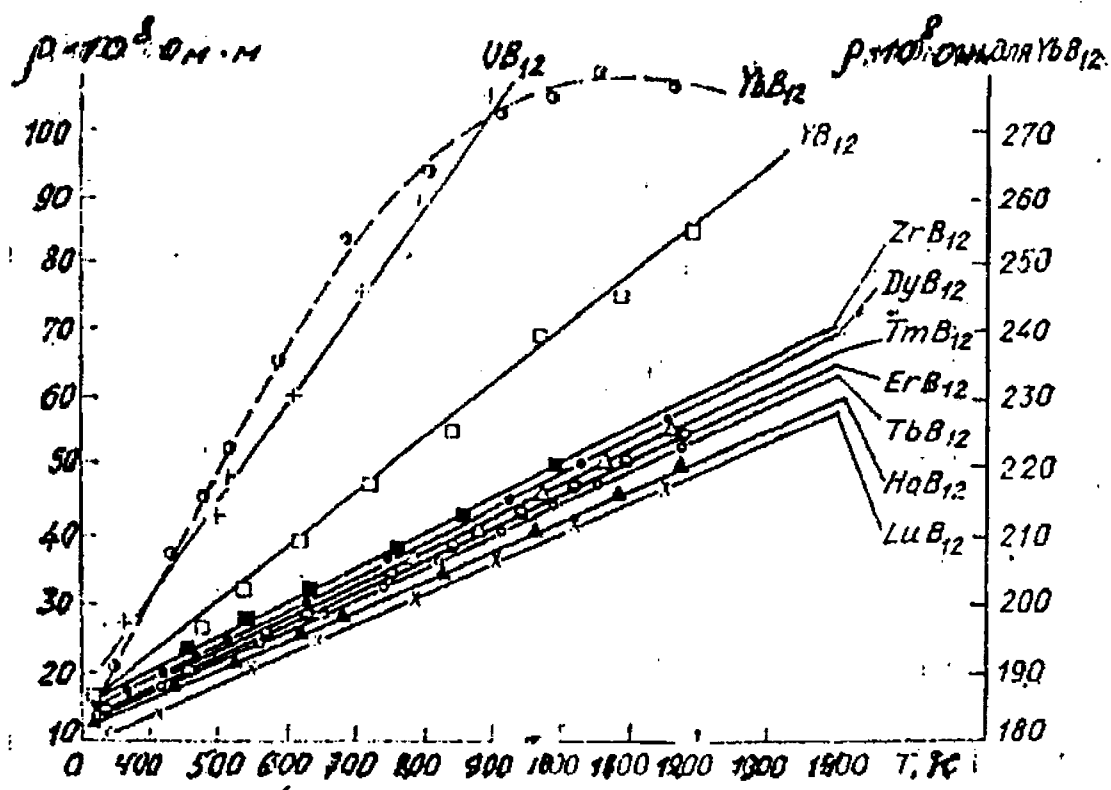


Рис.2. Залежність електроопору додекаборидів металів від температури

Таблиця 1

Коефіцієнти теплопровідності додекаборидів рідкісноземельних металів, відповідних рідкісноземельних металів та деяких «класичних» металів

Борид	$Y B_{12}$	$Dy B_{12}$	$Ho B_{12}$	$Er B_{12}$	$Tm B_{12}$	$Zr B_{12}$
$\lambda, \frac{Вт}{м \cdot К}$	40	32	38	40	32	21
Відповідних металів	14	10	-	9,6	-	29,5
«Класичні» метали	<i>Cu</i>	<i>Al</i>	<i>Fe</i>	<i>Ni</i>	<i>Mo</i>	<i>Ti</i>
	406	221	73	52	130	22
						<i>B</i>
						1,29

Якщо порівняти коефіцієнти теплопровідності, питомий опір додекаборидів та відповідних ним

металів і «класичних» металів (табл. 1), то можна до додекаборидних фаз як і до «класичних» металів застосовувати закон Відемана-Франца-Лоренца

$$\frac{\lambda}{\sigma T} = L,$$

де λ - коефіцієнт теплопровідності; σ - провідність, Ом⁻¹·м⁻¹; T - температура, К; L - число Лоренца,

$$L = 2,37 \cdot 10^{-8} \frac{B^2}{K^2} \tag{5}$$

За цим законом розрахуємо коефіцієнт теплопровідності додекаборидів і порівняємо його з експериментальними значеннями коефіцієнта теплопровідності додекаборидів.

Наслідки такої роботи наведені в таблиці 2.

Таблиця 2

Коефіцієнти теплопровідності додекаборидів

Борид	YB ₁₂	DyB ₁₂	HoB ₁₂	ErB ₁₂	TmB ₁₂	ZrB ₁₂
Експериментальні $\frac{Bm}{M \cdot K}$	40	29	32	38	42	21
Розрахункові	42	49	48,7	44	44	32

Отриманий порівняльний аналіз вказує на достатньо близькі для деяких додекаборидів YB₁₂, ErB₁₂ та TmB₁₂ значення експериментальних та теоретично обчислених величин коефіцієнтів теплопровідності. Для деяких є суттєві розходження, що може бути пов'язане з невиконанням закону Відемана-Франца-Лоренца або з іншим значенням числа Лоренца для додекаборидних фаз, що відрізняється від теоретичного $2,35 \cdot 10^{-8} \frac{B^2}{K^2}$.

І все ж можна певною мірою вважати, що для додекаборидних фаз закон Відемана-Франца-Лоренца справедливий, і це підтверджує, що додекабориди рідкісноземельних металів металоподібні сполуки.

Виникає питання про механізм теплопровідності в додекаборидах металів типу UB₁₂, що обумовлює теплопровідність електронів чи фононів, бо загальновідомо для металів $\lambda_{заг} = \lambda_e + \lambda_\phi$, де $\lambda_{заг}$ – загальний коефіцієнт теплопровідності; λ_e – електронна складова теплопровідності; λ_ϕ – фононна складова теплопровідності.

У зв'язку з тим, що рух електронів визначає питомий опір металів, то згідно з електронною теорією металів, коефіцієнт теплопровідності представляється таким співвідношенням:

$$\lambda_e = \frac{T}{\rho} \left(\frac{k}{e} \right)^2 = 0,536 \cdot 10^{-8} \frac{T}{\rho} \tag{7}$$

Фононну складову можна визначити з виразу:

$$\lambda_\phi = \frac{3^3 \sqrt{4}}{10\pi^3} \cdot \frac{k^3}{h^3 N_L} \cdot \frac{Aa\theta^3}{\gamma^2 T} = 3,6 \cdot \frac{Aa\theta^3}{\gamma^2 T} \tag{8}$$

де A – молекулярна вага; a – період кристалічної ґратки; θ – характеристична температура; γ – коефіцієнт Грюнайзена; T – абсолютна температура.

Зазначені співвідношення дозволили розрахувати електронну і фононну складові додекаборидів рідкісноземельних металів. Наслідки розрахунків представлені в таблиці 3.

Таблиця 3

Значення електронної і фононої складових коефіцієнту теплопровідності додекаборидів рідкісноземельних металів

Борид	$\rho \cdot 10^{-8}, \text{Ом} \cdot \text{м}$	$\lambda_{\text{екс}}, \frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{К}}$	$\lambda_{\text{розр}}, \frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{К}}$	$\lambda_e, \frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{К}}$	$\lambda_{\text{ф}}, \frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{К}}$	$\frac{\lambda_{\text{ф}}}{\lambda_e}$
YB_{12}	17,0	40	36,0	12,0	24,0	2,6
TbB_{12}	12,0	-	50,1	16,8	33,3	1,9
DyB_{12}	14,4	29	42,4	14,0	28,4	2,1
HoB_{12}	14,7	32	41,0	13,7	27,3	2,1
ErB_{12}	16,1	38	37,9	12,5	25,4	2,0
TmB_{12}	17,0	40	36,0	11,9	24,1	2,0
YbB_{12}	185,0	-	3,3	1,1	2,2	2,2
LuB_{12}	13,6	-	45,0	14,9	30,1	
ZrB_{12}	22,0	21	27,3	9,2	18,1	2,0

З таблиці 3 видно, що фононна складова теплопровідності у додекаборидних фаз приблизно у 2 рази перевищує електронну. Цей факт підтверджує наявність у цих сполук сильних ковалентних зв'язків між атомами.

Висновки. Експериментальні значення коефіцієнта теплопровідності додекаборидів рідкісноземельних металів достатньо високі і близькі до відповідних значень для «класичних» металів (Ca, Ni, Fe, Ti та інші). Розраховані чисельні величини коефіцієнта теплопровідності на основі електронної теорії металів (додекабориди металоподобні сполуки) практично співпадають з експериментально отриманими для більшості додекаборидних фаз і теплопровідність цих сполук обумовлена електронами і фононами. Важливим є той факт, що фононна складова коефіцієнта теплопровідності для додекаборидів рідкісноземельних металів у 2 рази більше за електронну, що властиве для матеріалів з жорсткими ковалентними зв'язками між атомами в них.

ЛІТЕРАТУРА:

1. Львов С.Н., Немченко В.Ф., Падерно Ю.Б. Теплопроводность гексаборидов щелочно- и редкоземельных металов. // Порошковая металлургия. – 10. – 1969. – С.55-58.
2. Binder F., Ein Beitrag zur Kenntnis der rubischen hexaboride // Radex – Rundschau. – 1977. – р.52-71
3. Падерно Ю.Б., Одинцов В.В. Исследование условий получения и электрофизические свойства додекаборидов металов // VII Всесоюзный симпозиум по физическим свойствам и электронному строению переходных металов, их сплавов и соединений. – Киев: ИМП АН Украины, 1969. – С.113-114.
4. Падерно Ю.Б., Одинцов В.В. Получение додекаборидов металлов боротермическим восстановлением окислов металлов. В кн.: Металлотермические процессы в химии и металлургии. – 1971. – С. 39-43.
5. Somerfeld A.Z. // Phys., - 47, 1928. – р. 1.
6. Физико-химические свойства элементов. Справочник. Под редакцией Самсонова Г.В. – Киев.: Наук. думка, 1965. – 505 с.
7. Вейсс Р. Физика твердого тела. – М.: Атомиздат, 1968. – 456 с.
8. Leibfried G., Schtoman. Nachr. Acad. Wiss in Gottingen, 4, 1954.

ОДИНЦОВ Валентин Володимирович – д.ф.-м.н., професор кафедри фізики Херсонського державного університету.

Наукові інтереси:

– загальна фізика, фізика твердого тіла.