

УДК 536.2

## ОЦЕНКА КОЭФФИЦИЕНТА ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ТВЁРДЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ДИЭЛЕКТРИКОВ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

А.В. ЕГАНЫАН<sup>1\*</sup>, А.С. КУЗАНЯН<sup>1</sup>, В. СТАТОПОУЛОС<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт физических исследований НАН Армении, Аштарак

<sup>2</sup>General Department of Applied Sciences,  
Technological Educational Institute of Sterea Ellada,  
GR34400 Psahna Evias, Chalkida, Greece

\*e-mail: aveganyan@gmail.com

(Поступила в редакцию 13 ноября 2013 г.)

Получено обобщённое выражение для приближённой оценки решёточной составляющей коэффициента теплопроводности твёрдых кристаллических диэлектриков при температурах выше температуры Дебая, которое удобно для предварительной оценки коэффициента теплопроводности и позволяет вести направленный поиск материалов с низкой теплопроводностью. На примере редкоземельных магниевого гексаалюминатов показано, что расчёты по полученному выражению хорошо согласуются с экспериментальными данными.

### 1. Введение

Одной из важных задач, стоящих сегодня на повестке дня перед исследователями в плане рационального использования имеющихся ресурсов и создания экологичных технологий, является разработка нового поколения теплоизоляционных покрытий газотурбинных генераторов и реактивных двигателей. Поставлена цель поднять рабочую температуру этих агрегатов с сегодняшнего уровня на несколько сот градусов, и одним из путей достижения этой цели является использование редкоземельных магниевого гексаалюминатов ( $RE Mg Al_{11} O_{19}$ , RE – редкоземельный элемент, пространственная группа  $R\bar{6}_3/mmc$ , структурный тип магнетоплюмбита  $PbFe_{12}O_{19}$ ) [1,2]. Структура гексаалюмината позволяет осуществлять широкие замещения как в позиции редкой земли, так и магния. Вариантов таких замещений очень много, поэтому при поиске новых теплоизоляционных материалов важно иметь возможность наиболее простыми средствами оценить их ожидаемую теплопроводность.

Теплопроводность твёрдых диэлектриков определяется известным выражением

$$k = \frac{1}{3} C_v v \lambda, \quad (1)$$

где  $C_v$  – теплоёмкость единичного объёма кристалла,  $v$  – средняя скорость фононов, приблизительно равная скорости звука в кристалле (ее можно считать слабо зависящей от температуры),  $\lambda$  – средняя длина свободного пробега фононов [3].

При исследовании тепловых свойств материалов, в частности, твёрдых диэлектриков, важную роль играет определение температуры Дебая. В работе [4], используя связь между модулем Юнга и средней скоростью звука ( $v_m$ ),

$$v_m = A \sqrt{\frac{E}{\rho}}, \quad (2)$$

где  $A = 0.87 \pm 0.2$ ,  $E$  – модуль Юнга,  $\rho$  – плотность, приводится следующая формула для оценки температуры Дебая:

$$\theta = 3.39 \frac{\hbar}{k_B} N_A^{1/3} \frac{m^{1/3} E^{1/2}}{M^{1/3} \rho^{1/6}}. \quad (3)$$

В данном выражении  $\hbar = h / 2\pi$ , где  $h$  – постоянная Планка,  $N_A$  – число Авогадро,  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $M$  – молекулярная масса,  $m$  – число атомов (ионов) в молекуле. Соответственно, при высоких температурах ( $k \propto T^{-1}$ ) минимальное значение теплопроводности определяется выражением

$$k_{\min} = 0.87 k_B N_A^{2/3} \frac{m^{2/3} \rho^{1/6} E^{1/2}}{M^{2/3}}, \quad (4)$$

и для соединения  $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  (гексаалюминат лантана-магния)  $k_{\min} = 1.48$  Вт/м·К.

Температуру Дебая также можно оценить из следующей формулы [5]:

$$\theta = \frac{h v_m}{k_B} \left[ \frac{3n}{4\pi} \left( \frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{1/3}, \quad (5)$$

где  $n$  – число атомов (ионов) в формульной единице. Если известны скорости продольных ( $v_S$ ) и поперечных ( $v_L$ ) упругих волн в веществе, то средняя скорость распространения звука  $v_m$  определяется выражением [6]

$$v_m = \left[ \frac{3(v_S v_L)^3}{2v_L^3 + v_S^3} \right]^{1/3}. \quad (6)$$

Для  $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  по данным, приведенным в [6],  $v_S = 5292$  м/с,  $v_L = 8934$  м/с и, соответственно,  $v_m = 5861$  м/с и  $\theta = 832$  К.

В твёрдых диэлектриках решёточный коэффициент теплопроводности часто представляется в следующем виде:

$$k \propto \frac{\theta^3}{\gamma^2 T}, \quad (7)$$

где  $T$  – температура,  $\gamma$  – параметр Грюнайзена, и в полуэмпирическом приближении для определённого класса соединений определяется коэффициент пропорциональности при  $T \geq \theta$  [7]. Ниже мы попытаемся получить обобщённый вид коэффициента пропорциональности, позволяющий определить его для диэлектрика с любой кристаллической решёткой.

## 2. Оценка температуры Дебая и коэффициента теплопроводности диэлектриков с жёсткой кристаллической структурой

Как видно из вышеприведённых формул, для расчёта температуры Дебая и теплопроводности нужно знать упругие параметры исследуемых материалов. Для прогнозирования тепловых свойств вещества (особенно, сложного состава) желательно иметь более удобные способы определения этих величин.

В работе [8] для оценки модуля Юнга неорганических кристаллов приводится эмпирическая формула

$$E = 6692.3\omega^{-1.86}, \quad (8)$$

где  $\omega = \frac{M}{n\rho}$  – так называемая структурная рыхлость ( $M$  – молекулярная масса,

$\rho$  – плотность). Например, для соединений  $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  ( $M = 763.996$ ;  $n = 32$ ;  $\rho = 4.268$  г/см<sup>3</sup> [1]) из (8) получим  $E = 271.803$  ГПа. Подставляя это значение в уравнение (3), получим температуру Дебая:  $\theta = 984$  К. Сравнение с данными [7] показывает, что выражение (8) приводит к завышенным значениям температуры Дебая. Основываясь на том, что в [7] рассчитаны верные значения  $\theta$ , приходим к заключению, что для гексаалюминатов при температуре  $T = \theta$  выражение (8) должно иметь вид

$$E = 4788.2\omega^{-1.86} [\text{ГПа}], \quad (9)$$

где  $\omega$  та же величина, что и в (8). Если известен объём элементарной ячейки, а не плотность соединения, то для определения  $\omega$  и оценки модуля Юнга можно воспользоваться соотношением

$$\rho = \frac{2M}{VN_A}, \quad (10)$$

где  $V$  – объём элементарной ячейки.

Таким образом, зная состав вещества и измеряя или его плотность, или объём элементарной ячейки, можно определить модуль Юнга из (9) и среднюю скорость звука из (2), затем из (3) или (5) оценить температуру Дебая. Удобство этого метода заключается в том, что не требуется измерения упругих параметров.

Рассмотрим формулу Эйнштейна для оценки коэффициента теплопроводности одноатомного твёрдого диэлектрика [9], полученную на основе учета размерности:

$$k = \frac{cM_0v^3\sqrt[3]{V_0}}{4.2 \times 10^7 T\sqrt[3]{N_0^4}}. \quad (11)$$

Здесь  $M_0$  – молекулярная масса,  $v$  – собственная частота,  $V_0$  – молекулярный объём,  $N_0$  – число частиц в кубическом сантиметре,  $c$  – безразмерный численный множитель порядка единицы. Сделаем в формуле (11) следующие преобразования: 1) умножим на  $4.2 \times 10^2$ , чтобы привести к основной единице теплопроводности Вт/м·К, 2)  $M_0 \rightarrow \overline{M}$ ,  $\overline{M} = M/m$ , 3)  $V_0^{1/3} \rightarrow (PV/n)^{1/3}$ , где  $P$  – коэффициент упаковки, 4)  $v^3 \rightarrow v_D^3$ ;  $v_D^3 = (k_B/h)^3 \times \theta^3$ , где  $v_D$  – частота Дебая, 5)  $N_0^{4/3} \rightarrow (m/V)^{4/3}$ .

Тогда получим

$$k = \frac{10^{-5} c P^{1/3} k_B^3 M \theta^3 V^{5/3}}{m^{7/3} n^{1/3} h^3 T}. \quad (12)$$

Аналогично (7), можно предположить, что  $c = 1/\gamma^2$ . Параметр Грюнайзена, который показывает степень ангармоничности колебаний атомов решётки и определяет упругие постоянные вещества (модуль Юнга, коэффициент Пуассона и т.д.), определяется, если известны скорости продольных ( $v_S$ ) и поперечных ( $v_L$ ) упругих волн в веществе. Акустический параметр Грюнайзена задается выражением [10]

$$\gamma = \frac{9(v_L^2 - 4v_S^2/3)}{2(v_L^2 + 2v_S^2)}. \quad (13)$$

Для  $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  получим  $\gamma \approx 1.4$ . Итак, при  $T \geq \theta$

$$k = \frac{AMV^{5/3}\theta^3}{\gamma^2 T}, \quad (14)$$

где

$$A = \frac{9.046 \times 10^{-9} P^{1/3}}{m^{7/3} n^{1/3}}. \quad (15)$$

При температуре Дебая ( $T = \theta$ ) теплопроводность твёрдых диэлектриков можно оценить с помощью выражения

$$k = \frac{9.0463 \times 10^{-9} P^{1/3} M \theta^2 V^{5/3}}{n^{1/3} m^{7/3} \gamma^2}. \quad (16)$$

Для гексаалюминатов имеем  $m = 32$ ,  $n = 64$ . При плотнейшей упаковке ( $P \approx 0.72$ ) из (15) получим  $A \approx 1.5465 \times 10^{-13}$ . Для  $\text{REMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  из (9), (10) и (3) будем иметь

$$\theta = \frac{3013.34 \times 10^3}{M^{1/2} V^{0.763}}. \quad (17)$$

Подставляя (3) в (16) с учётом (9) и (10), а также полагая, что  $\gamma$  сильно не изменится при переходе от состава к составу, получим выражение

$$k = \frac{22.932 \times 10^6}{M \times V^{1.526}}. \quad (18)$$

### 3. Результаты и обсуждение

Используя параметры элементарной ячейки  $\text{REMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  [11], из (18) получим следующие оценки (рис.1).

Коэффициент теплопроводности магниевых гексаалюминатов изменяется от  $k \approx 1.747$  Вт/м·К (RE = Eu) до  $k \approx 1.763$  Вт/мК (RE = Nd). Эти значения находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными, приведёнными в [12]. В зависимости от технологии получения материалов, коэффициент теплопроводности этих соединений изменяется в пределах 1.5÷2.5 Вт/м·К. Можно

заклучить, что рассчитанная по формуле (18) величина коэффициента теплопроводности соответствует среднему значению экспериментальных данных.

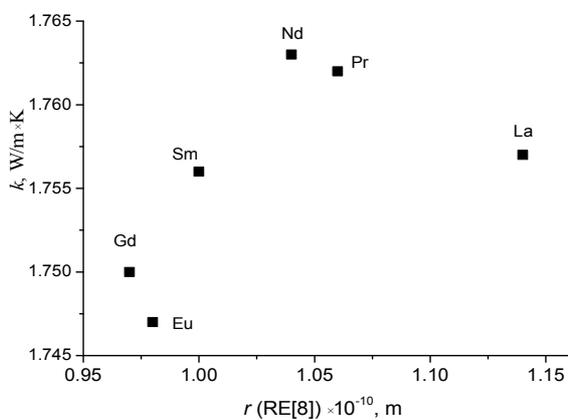


Рис.1. Изменение коэффициента теплопроводности гексаалюминатов  $\text{REMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  в зависимости от ионного радиуса редкоземельного элемента в восьмерной координации.

#### 4. Заключение

Основные результаты данной работы можно сформулировать следующим образом.

- Уточнена эмпирическая формула для оценки модуля Юнга при высоких температурах, позволяющая определить температуру Дебая редкоземельных магниевых гексаалюминатов, если известны плотность или объём элементарной ячейки.

- На основе формулы Эйнштейна для расчёта коэффициента теплопроводности одноатомных кристаллических диэлектриков, получено общее выражение для оценки решёточной составляющей коэффициента теплопроводности диэлектриков сложного состава при высоких температурах ( $T \geq \theta$ ). На примере  $\text{REMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  показано, что расчётные значения находятся в согласии с экспериментом.

Авторы благодарны за финансирование работы в рамках гранта №310750 «THEBARCODE - Development of multifunctional Thermal Barrier Coatings and modeling tools for high temperature power generation with improved efficiency» FP7-NMP-2012-SMALL-6.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В.А. Ефремов, Н.Г. Черная, В.К. Трунов, В.Ф. Писаренко. Кристаллография, **33**, 38 (1988).
2. R. Gadow, M. Lischka. Surf. and Coat. Technol., **151–152**, 392 (2002).
3. C. Kittel. Introduction to Solid State Physics. Wiley, 2005, p.121.
4. D.R. Clarke. Surf. Coat. Technol., **163–164**, 67 (2003).
5. O.L. Anderson. J. Phys. Chem. Solids, **24**, 909 (1963).

6. **X. Chen et al.** Journal of the European Ceramic Society, **31**, 2285 (2011).
7. **Р. Берман.** Теплопроводность твердых тел. М., Мир, 1979, с. 286.
8. **В.В. Зуев, Л.Н. Поцелуева, Ю.Д. Гончаров.** Кристаллоэнергетика как основа оценки свойств твердотельных материалов. С.- Петербург, Наука, 2006, с. 52.
9. **А. Эйнштейн.** Собрание научных трудов, т.3. М., Наука, 1966, с. 265, 283.
10. **В.Н. Беломестных.** Письма в ЖТФ, **30**, 14 (2004).
11. **D. Saber, A.M. Lejus.** Mat. Res. Bull., **16**, 1325 (1981).
12. **N.P. Bansal, D. Jhu.** Surf. and Coat. Technol., **202**, 2698 (2008).

ԲԱՐՁՐ ՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆՆԵՐՈՒՄ ՊԻՆԴ ԲՅՈՒՐԵՂԱԿԱՆ ԴԻԷԼԵԿՏՐԻԿՆԵՐԻ  
ՋԵՐՄԱՀԱՂՈՐԴԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ԳՈՐԾԱԿՑԻ ԳՆԱՀԱՏՈՒՄԸ

Ա.Վ. ԵԳԱՆՅԱՆ, Ա.Ս. ԿՈՒԶԱՆՅԱՆ, Վ. ՍՏԱԹՈՊՈՒՆՈՍ

Ստացված է Դեբայի ջերմաստիճանից բարձր ջերմաստիճաններում գտնվող պինդ բյուրեղական դիէլեկտրիկների ջերմահաղորդականության գործակցի ցանցային բաղադրիչի մոտավոր գնահատման համար արտահայտություն, որը հարմար է ջերմահաղորդականության գործակցի նախնական գնահատման համար և թույլ է տալիս իրականացնել ցածր ջերմահաղորդականությամբ օժտված նյութերի ուղղորդված որոնում: Հազվագյուտ հողային մագնեզիումային հեքսաալյումինատների օրինակով ցույց է տրված, որ ստացված արտահայտությամբ հաշվարկները լավ համապատասխանության մեջ են փորձարարական տվյալների հետ:

ESTIMATION OF THERMAL CONDUCTIVITY COEFFICIENT  
FOR SOLID-STATE CRYSTAL DIELECTRICS AT HIGH TEMPERATURES

A.V. YEGANYAN, A.S. KUZANYAN, V. STATHOPOULOS

A generalized expression for approximate estimation of lattice component of thermal conductivity coefficient for solid-state crystal dielectrics at temperatures higher than the Debye temperature is obtained, which is convenient for preliminary estimation of thermal conductivity coefficient and enables one to conduct a goal-directed search for low-conductivity materials. On the example of rare-earth magnesium hexaaluminates, it is shown that estimations according to the obtained expression are in good compliance with experimental data.