

01;05

Влияние фононного ангармонизма на теплофизические и упругие свойства стабилизированной δ -фазы плутония

© А.Н. Филанович, А.А. Повзнер, В.Ю. Бодряков,
Ю.Ю. Циовкин, В.В. Дремов

ГОУ ВПО Уральский государственный технический университет — УПИ
имени первого президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург
Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург,
ФГУП „РФЯЦ–ВНИИТФ“ им. акад. Е.И. Забабахина, Снежинск,
Челябинская область
E-mail: povz@kf.ustu.ru

Поступило в Редакцию 23 апреля 2009 г.

Самосогласованная термодинамическая модель, учитывающая в рамках квазиклассического подхода влияние фононного ангармонизма на акустические и термодинамические свойства металлических систем, используется для расчета температурных зависимостей фононных составляющих температуры Дебая, модуля всестороннего сжатия, плотности и молярной теплоемкости сплава $Pu_{0.95}Al_{0.05}$. Результаты самосогласованного численного моделирования теплофизических и упругих свойств сопоставлены с имеющимися экспериментальными данными и результатами расчетов, полученными ранее в различных подходах. Показана существенная роль ангармонизма решетки в формировании упругих и теплофизических свойств рассматриваемой системы.

PACS: 05.70.-a, 65.40.Ba, 65.40.De, 62.20.de

Аномальные электронные, теплофизические и упругие свойства плутония и его сплавов на протяжении многих лет являются предметом интенсивных дискуссий, экспериментальных и теоретических

исследований. Лишь недавно благодаря развитию экспериментальных методик стали доступны прецизионные измерения, позволившие во многом пересмотреть сложившиеся в 60–80 гг. XX века представления о природе аномальных свойств этого металла. В частности, экспериментально показано отсутствие магнитного упорядочения в чистом плутонии [1], открыта сверхпроводимость некоторых его соединений. В последние годы получены важные данные о природе основного состояния этого металла [2], даны объяснения некоторых аномальных свойств разбавленных сплавов плутония [3,4].

Тем временем, многие представления, связанные с теплофизическими и упругими свойствами разбавленных сплавов δ -Pu остаются весьма противоречивыми. Так, например, оценки температуры Дебая этих систем, приводимые в различных работах, лежат в пределах от 100 до 205 К [5,6]. Экспериментально показано значительное уменьшение значений упругих модулей плутония и его сплавов увеличением температуры [7–9], что выглядит необычным по сравнению с другими металлами (см., например, [6]). В результате термодинамического моделирования, основанного на обработке данных по температурной зависимости параметра кристаллической решетки, предсказана возможность аномального поведения объемного коэффициента теплового расширения (ОКТР) в сплавах $Pu_{1-x}Al_x$ в зависимости от концентрации Al [10]. Эти результаты свидетельствуют о значительном ангармонизме кристаллической решетки δ -плутония, который может быть вызван многими факторами.

Ангармонизм фононов способен существенным образом влиять на температурные зависимости термодинамических функций, особенно в области повышенных температур, и может привести к ряду эффектов, не находящих объяснения в рамках теории Дебая–Грюнайзена. С ангармонизмом решетки и особенностями упругих свойств δ -плутония тесно связана его решеточная теплоемкость. Однако ранее для выделения решеточных вкладов в теплоемкость в основном использовались либо классическая модель Дебая, например для δ -плутония, легированного Am [11], либо квазигармоническое приближение с учетом данных по неупругому рассеянию нейтронов и измерению скорости звука в случае сплавов $Pu_{0.95}Al_{0.05}$ [5]. Полученная для этих сплавов оценка константы Блоха электрон-фононного взаимодействия $\lambda = 0.8E_F$ свидетельствует о сильном электрон-фононном взаимодействии в системе, и поэтому определенная с использованием простых моделей [5,11] величина решеточного вклада в теплоемкость вызывает определенные сомнения.

В настоящей работе для определения решеточного вклада в теплоемкость сплава $\text{Pu}_{0.95}\text{Al}_{0.05}$ используется самосогласованный квазиклассический термодинамический подход к анализу свойств кристаллической решетки [12,13], позволяющий учесть влияние ангармонизма решетки на температуру Дебая, упругие и теплофизические свойства. Более последовательное выделение решеточного вклада в теплоемкость играет важную роль при определении величины электронной составляющей полной теплоемкости δ -плутония и анализа особенностей электронных свойств рассматриваемых систем. В данной работе представлены результаты самосогласованного расчета решеточного вклада в молярную теплоемкость δ -плутония, выполнена оценка электронного вклада в теплоемкость, а также проведено сопоставление полученных результатов с имеющимися экспериментальными данными [5] и результатами численных моделирований, полученных ранее.

Как известно, температура Дебая θ может быть определена путем усреднения „парциальных“ температур Дебая θ_l и θ_t [14]:

$$\theta = \left(\frac{3}{1/\theta_l^3 + 2/\theta_t^3} \right)^{1/3},$$

где

$$\theta_l = \alpha \sqrt{\frac{K + 4/3G}{\rho}}, \quad \theta_t = \alpha \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (2)$$

— продольная (θ_l) и поперечная (θ_t) температуры Дебая, соответствующие продольной и поперечной модам акустических колебаний. Коэффициент $\alpha = (\hbar/k_B)(6\pi^2 N_A/V)^{1/3}$, V — молярный объем; $\rho = \mu/V$ — плотность, а K и G — модули всестороннего сжатия (МВС) и сдвига соответственно, выражаемые в свою очередь через коэффициент Пуассона σ с помощью

$$K + 4/3G = 3 \frac{1 - \sigma}{1 + \sigma} K = 3E_l K, \quad G = 3 \frac{1/2 - \sigma}{1 + \sigma} K = 3E_t K \quad (3)$$

соответственно. Тогда для температуры Дебая имеем

$$\theta = \alpha \sqrt{3/\mu} E^{1/2} K^{1/2} V^{1/6}, \quad (4)$$

где

$$\Xi = \left(\frac{3}{1/\Xi_t^{3/2} + 2/\Xi_t^{3/2}} \right)^{2/3} \quad (5)$$

— вспомогательная функция, зависящая от коэффициента Пуассона. В пренебрежении температурной зависимостью коэффициента Пуассона в модели Дебая–Грюнайзена, температурная зависимость θ , как следует из (4), сложным образом определяется через соответствующие температурные зависимости МВС K и молярного объема V и Ξ -функции.

Молярный термодинамический потенциал Гиббса может быть представлен как сумма вкладов

$$\Phi = \Phi_0 + \Phi_{ph}, \quad (6)$$

где $\Phi_0 = \Phi_0(P)$ — не зависящая от температуры, но зависящая от давления часть термодинамического потенциала. Фононная часть потенциала есть

$$\Phi_{ph} = 3R(3/8\theta + T\varphi(z)), \quad (7)$$

где $\varphi(z) = \ln(1 - e^{-z}) - D(z)/3$, а $D(z)$ — стандартная функция Дебая.

Как видно из (4) и (7), температура Дебая является функцией температуры и входит в определение фононной части термодинамического потенциала, что ведет к перенормировке температурных зависимостей решеточных составляющих всего комплекса термодинамических функций. В свою очередь, эта перенормировка также приводит к переопределению температуры Дебая. Поэтому, используя в качестве исходных данных ряд экспериментально определяемых параметров (молярная масса μ , значения молярного объема V и МВС K при $T = 0$ К, коэффициент Пуассона σ), с помощью приемов стандартного нахождения поправок к термодинамическому потенциалу через обобщенные параметры Грюнайзена γ , определенных для произвольной термодинамической величины $f = f(T, V)$ при постоянных температуре и давлении с помощью

$$\gamma_f = \frac{V}{f}(\partial_V f)_{T,P} \quad \gamma_f^* = \frac{V^2}{f}(\partial_{VV}^2 f)_{T,P}, \quad (8)$$

следуя [12,13], несложно построить простую итерационную процедуру для самосогласованного нахождения поправок к термодинамическому

потенциалу и температуре Дебая. При этом фактическими параметрами теории выступают обобщенные параметры Грюнайзена $\gamma_K, \gamma_K^*, \gamma_\sigma, \gamma_\sigma^*$.

Соответствующие вычисления приводят к простым определениям молярного объема

$$V = V_0 = V_{ph} = V_0 - 3R\theta\Delta(z)\frac{\gamma_\theta}{K} \quad (9)$$

и модуля всестороннего сжатия

$$K = K_0 + \frac{3R}{V} \left\{ \frac{3}{8} \theta \gamma_\theta^* - T [\gamma_\theta^2 C_V^D(z) - \gamma_\theta^* D(z)] \right\}. \quad (10)$$

Выражение для решеточной теплоемкости металла удобно записать через нормированную на $3R$ теплоемкость Дебая C_V^D

$$C_{ph} = 3R \left\{ C_V^D \left[1 - \frac{1}{z} (\partial_T \theta)_P \right]^2 - T \Delta(z) (\partial_{TT}^2 \theta)_P \right\}, \quad (11)$$

где $z = \theta/T$, а $\Delta(z) = 3/8 + D(z)/z$.

Из четырех обобщенных коэффициентов Грюнайзена $\gamma_K, \gamma_K^*, \gamma_\sigma, \gamma_\sigma^*$, являющихся свободными параметрами в используемой модели, существенно влияющими на результаты расчетов является лишь один — γ_K^* . Поэтому именно этот параметр варьировался с целью получения наилучшего согласия с экспериментальными данными по плотности, МВС и температуре Дебая для сплава $\text{Pu}_{0.95}\text{Al}_{0.05}$. При выполнении самосогласованных расчетов значения параметров были приняты равными $\gamma_K = -2.5$, $\gamma_K^* = -1.5$, $\gamma_\sigma = -1.6$ и $\gamma_\sigma^* = 1.5$ соответственно.

Результаты самосогласованных расчетов температурных зависимостей МВС и плотности, выполненных в описанной схеме, представлены на рис. 1, 2 в сравнении с экспериментальными данными. Самосогласованная кривая для температуры Дебая хорошо коррелирует с результатами, полученными прямым расчетом по формулам (1), (2) из экспериментальных данных [7] по упругим модулям. Некоторые расхождения расчетных и экспериментальных данных, полученные для МВС (см. вставку на рис. 1), могут быть связаны с влиянием электронного вклада, многофононных процессов и других механизмов, не учитываемых в используемой модели. Вычисления температурной зависимости плотности сплава $\text{Pu}_{0.95}\text{Al}_{0.05}$ (рис. 2) сопоставлены с

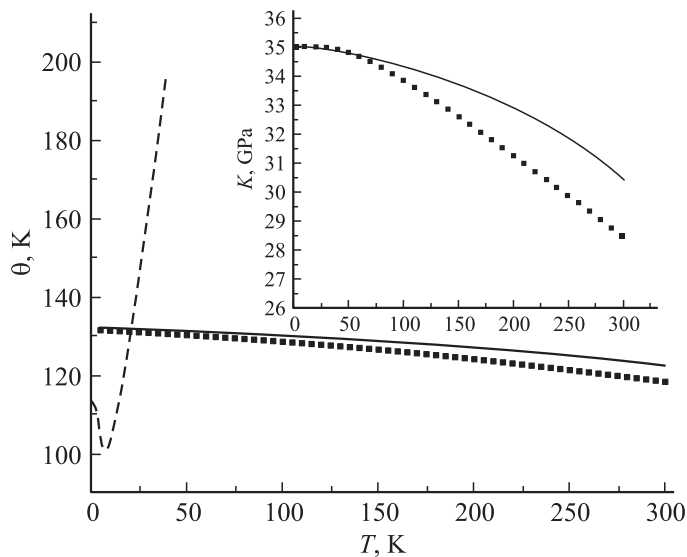


Рис. 1. Температурная зависимость температуры θ Дебая: квадраты — результаты прямого расчета из экспериментальных данных [7] по упругим модулям, штрихпунктирная линия — расчет [1]. На вставке — температурная зависимость МВС. Здесь и далее сплошная линия — расчет фононного вклада в настоящей работе.

доступными данными по температурной зависимости плотности подобных сплавов $\text{Pu}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}$ [5,6], полученными пересчетом данных по температурной зависимости параметра решетки [17]. Из рис. 2 видно, что расчетная кривая хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Определенные из условия самосогласования, термодинамические параметры рассматриваемой системы позволяют выполнить анализ температурной зависимости теплоемкости сплава $\text{Pu}_{0.95}\text{Al}_{0.05}$. Ранее подобный анализ выполнялся в рамках модели Дебая–Грюнайзена [5] и с использованием модельной кривой фоновой плотности состояний [1]. Самосогласованное определение термодинамических параметров, полученное из расчетов упругих и теплофизических свойств сплава, позволяет с помощью (11) выполнить расчет температурной зависимости фононного вклада в теплоемкость C_{ph} . Полученные данные в сравнении

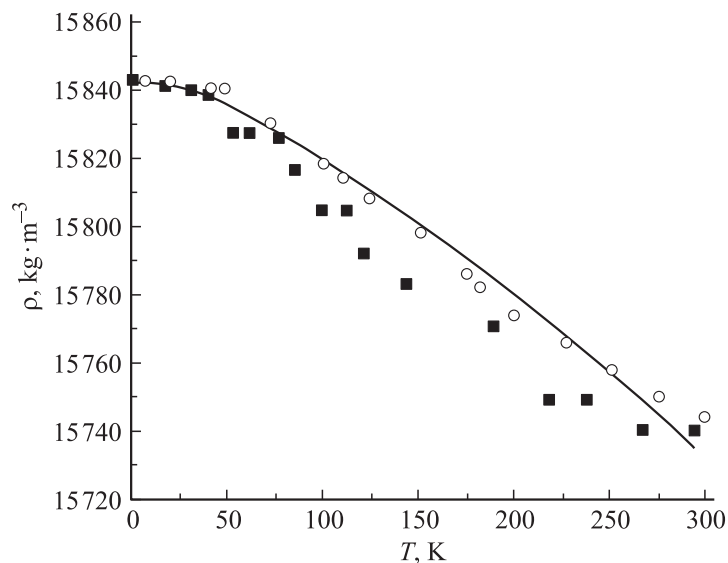


Рис. 2. Температурная зависимость плотности $\text{Pu}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}$: кружки — экспериментальные данные [15], квадраты — экспериментальные данные [14].

с экспериментальными результатами [5] и расчетами фононного вклада в теплоемкость [1] представлены на рис. 3.

Полученные значения C_{ph} заметно превышают классический предел $3R$, что свидетельствует о существенном фононном ангармонизме кристаллической решетки δ -плутония, который подтверждается большим изменением МВС с ростом температуры (см. вставку к рис. 1).

Сопоставление результатов наших расчетов и вычислений [1] для температурной зависимости электронного вклада в теплоемкость (см. вставку на рис. 3) показывает, что в области низких температур электронный вклад в теплоемкость носит существенно нелинейный характер. Выполненные нами расчеты приводят к более резкому пику, несколько смещенному в окрестность 15 К, однако в области высоких температур демонстрируют меньшие значения для электронной теплоемкости. Такие расхождения результатов в области высоких температур, по-видимому, как раз и связаны с фононным ангармонизмом, не учитываемым в рамках подходов [5,1]. Тем не менее, уменьшение

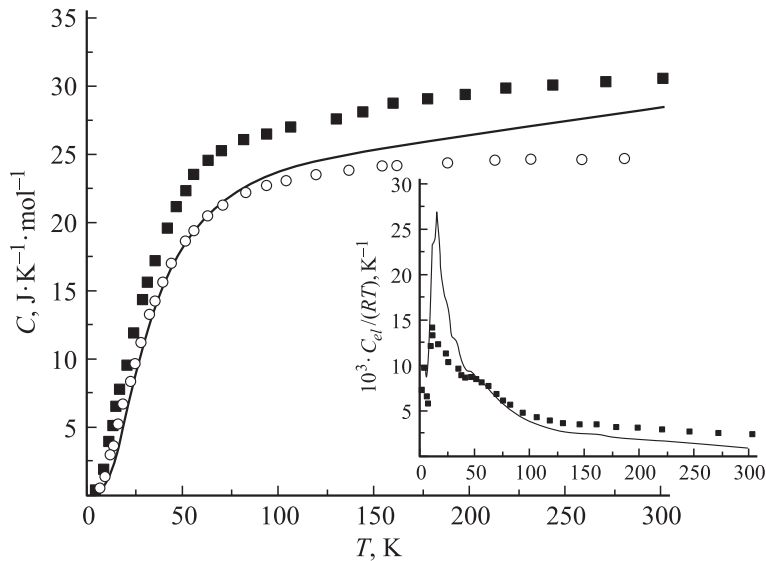


Рис. 3. Температурная зависимость молярной теплоемкости $\text{Pu}_{0.95}\text{Al}_{0.05}$: квадраты — экспериментальные данные [5], открытые кружки — расчет фононного вклада [1]. На вставке — оценка температурной зависимости электронного вклада в теплоемкость для $\text{Pu}_{0.95}\text{Al}_{0.05}$: квадраты — оценка [1].

электронного вклада в теплоемкость с ростом температуры обнаруживается как в наших результатах, так и в [1]. Аналогичные данные были получены независимо в прямых расчетах температурной зависимости электронной плотности состояний сплава $\text{Pu}_{0.95}\text{Al}_{0.05}$ в области высоких температур [4], что свидетельствует о возможности частичной делокализации $5f$ -электронов в области высоких температур.

В рамках самосогласованной термодинамической модели кристаллической решетки твердого тела рассчитаны температурные зависимости теплофизических и упругих свойств стабильной δ -фазы сплава $\text{Pu}_{0.95}\text{Al}_{0.05}$ с учетом только фононных (решеточных) вкладов. Показано, что температурная зависимость температуры Дебая не выявляет низкотемпературных аномалий, наблюдаемых в работе [1]. Расхождения между температурными зависимостями электронного вклада в молярную теплоемкость, определенные в нашем подходе и в работе [1], указывают

на необходимость проведения корректного расчета электронного вклада в теплоемкость без обычных ограничений, налагаемых на величину перенормировки электронной структуры сплава за счет электрон-фононного взаимодействия.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ 09-02-00431-а.

Список литературы

- [1] Graf M.J., Lookman T., Wills J.M., Wallace D.C., Lashley J.C. // Phys. Rev. B. 2005. V. 72.045135.
- [2] Savrasov S.Yu., Kotliar G., Abrahams E. // Nature. 2001. V. 410. P. 793; Dai X., Savrasov S.Y., Kotliar G., Migliori A., Ledbetter H., Abrahams E. // Science. 2003. V. 300. P. 953.
- [3] Shorikov A.O., Lukoyanov A.V., Korotin M.A., Anisimov V.A. // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. P. 024458. Anisimov V.I., Shorikov A.O., Kunes J. // J. Alloys Compd. 2007. V. 444–445. P. 42–49.
- [4] Tsiiovkin Yu.Yu., Tsiiovkina L.Yu. // J. Phys. Cond. Matt. 2007. V. 19. P. 056207.
- [5] Lashley J.C. et al. // Phys. Rev. Lett. 2003. V. 91. P. 205901.
- [6] Ledbetter H., Migliori A., Betts J., Harrington S., El-Khatib S. // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. P. 172101.
- [7] Migliori A. et al. // J. Alloys Compd. 2007. V. 444–445. P. 133–137.
- [8] Migliori A., Freibert F., Lashley J.C. et al. // J. of Superconductivity. 2002. V. 15. N 5. P. 499–503.
- [9] Bourgeois L., Nadal M.-H., Clement F., Ravel-Chapuis G. // J. Alloys Compd. 2007. V. 444–445. P. 261–264.
- [10] Elkin V.M., Kozlov E.A., Mikhaylov V.N. // J. Alloys Compd. 2007. V. 444–445. P. 236–240.
- [11] Javorsky P., Havela L., Wastin F., Colineau E., Bouxiere D. // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 96. P. 156404.
- [12] Бодряков В.Ю., Повзнер А.А., Сафонов И.В. // ЖТФ. 2006. Т. 76. В. 2. С. 69–78.
- [13] Бодряков В.Ю., Повзнер А.А. // ЖТФ. 2003. Т. 73. В. 7. С. 136–140; 2004. Т. 74. В. 2. С. 66–72.
- [14] Lawson A.C., Roberts J.A., Martinez B., Richardson J.W. // Phil. Mag. B. 2002. V. 82. P. 1837.
- [15] Lawson A.C. et al. // JOM. 2003. September. P. 31–33.
- [16] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория упругости. М.: Физматлит, 2007. 264 с.
- [17] Такие вычисления являются точными для ОЦК решетки и приближенными для ГЦК δ -плутония, см. Baskes M.I. // Phys. Rev. B. 2000. V. 62. N 23. P. 532–537.