

05

Расчет объемного эффекта при электронном фазовом превращении в чистых церии и празеодиме

© С.А. Пономарева,¹ Ю.Н. Коваль,¹ А.П. Пономарев²

¹ Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины, 03680 Киев, Украина

e-mail: SV-Ponomaryova@yandex.com

² IntroPro,

03040 Киев, Украина

(Поступило в Редакцию 4 июля 2013 г.)

Произведен анализ экспериментальных значений объемного эффекта при электронном фазовом превращении (ЭФП) в ряде редкоземельных металлов. Рассчитаны значения изменения объема при ЭФП в церии и празеодиме с помощью полуфеноменологического соотношения, полученного в рамках модели Фаликова–Рамиреза–Кимбелла. Выполнен анализ факторов, влияющих на величину объемного эффекта при ЭФП.

Введение

Характерной чертой редкоземельных металлов (РЗМ) является частичное заполнение внутренних электронных уровней. Обычно у РЗМ как в чистом виде, так и в сплавах на внешнем уровне находятся три электрона. Но некоторые из них могут иметь аномальную валентность: 2 или 4. В частности, это характерно для Се (в начале), Sm, Eu (в середине) и Tm, Yb (в конце 4*f* периода) [1]. Под внешним воздействием (при повышении давления или понижении температуры) происходит потеря устойчивости этих электронных уровней, и становятся возможными переходы между различными электронными конфигурациями, т. е. реализуется электронный фазовый переход (ЭФП).

Аномальные свойства РЗМ и сплавов, связанные с наличием узкого резонансного уровня на поверхности Ферми, влияют практически на все экспериментально измеряемые характеристики: свойства кристаллической решетки, теплоемкость, магнитную восприимчивость и кинетические свойства [1].

Небольшой обзор внешних условий, необходимых для реализации ЭВП, и аномальные изменения объема решетки в РЗМ и сплавах приведены в табл. 1. Как видно, общим для всех рассмотренных материалов является значительный по модулю отрицательный объемный эффект.

В чистом Се при определенных внешних условиях имеет место $\gamma \leftrightarrow \alpha$ ЭФП, сопровождаемый изменением валентности. Характерной особенностью данного перехода является изоструктурность: γ -фаза (с валентностью 4) и α -фаза (с валентностью 3) имеют ГЦК-структуру, но различаемые по параметру решетки [13]. В отличие от ЭФП в Се при фазовом переходе в Pr происходит изменение симметрии решетки: исходная деформированная ГЦК-структура (Pr III с валентностью 3) переходит в структуру α -урана (Pr IV с валентностью 4) [14]. В обоих материалах изменение валентности составляет единицу.

Целью настоящей работы является апробация полуфеноменологического соотношения, полученного в рамках приближения Фаликова–Рамиреза–Кимбелла, для расчета аномально больших объемных изменений, которые сопровождают ЭФП как в случае изоструктурного фазового превращения, так и при наличии структурных изменений. В качестве примера первого типа перехода будем использовать чистый Се, во втором случае рассмотрим чистый Pr.

Основные соотношения

Будем использовать свободную энергию Гельмгольца [15] в качестве термодинамического потенциала для расчета изменения объема при ЭФП. В общем виде объемный эффект можно оценить с помощью соотношения [16]

$$\frac{\partial V}{\partial T} = \frac{1}{p} \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p T - \frac{dE}{dT} \right]. \quad (1)$$

Представим внутреннюю энергию системы в виде суммы двух слагаемых — энергии электронно-решеточного взаимодействия (точнее взаимодействия между электроном в зоне проводимости и ионным „остовом“) E_{lat} и энергии взаимодействия f электрона с вакантной позицией на s -уровне зоны проводимости — E_{el} :

$$E = E_{\text{lat}} + E_{\text{el}} \quad (2)$$

(в соответствии с подходом, изложенным в [1]).

Для расчета электрон-электронной составляющей используем основные приближения модели Фаликова–Рамиреза–Кимбелла [17–19].

Энергия электрон-электронного взаимодействия связана с изменением объема при ЭФП [16]

$$\frac{dE_{\text{el}}}{dT} = \beta m_s \frac{\partial V}{\partial T}, \quad (3)$$

где $\beta > 0$ — феноменологический параметр, который соответствует минимальному давлению, способному вы-

Таблица 1. Обзор материалов с электронным фазовым превращением

№	Состав материала, at.%	$\Delta V/V_0$, %	Внешние условия		Литературные ссылки
			T , °C	p , GPa	
1	Ce	-16.5 ^a	-178	10 ⁻⁴	[2]
2	Ce-0.3 Sc	-11.1 ^b	-163	10 ⁻⁴	[3]
3	Ce-9 Sc	-12 ^b	-153	10 ⁻⁴	[3]
4	Pu-3.42 Ga	-18.7 ^a	-67	10 ⁻⁴	[4]
5	Cs	-12 ^b	20	4.5	[5]
6	Sm	-10 ^b	20	0.65	[6]
7	SmTe	-11 ^a	20	2-5	[7]
8	SmSe	-13 ^a	20	1.5-4	[7]
9	SmS	-10.5 ^a	20	0.2	[8]
10	SmS	-13 ^a	20	0.65	[9]
11	SmS	-16 ^a	20	1	[7]
12	Sm-13 Gd-12 S	-7.5 ^a	20	0.2	[10]
13	YbTe	-13 ^a	20	15-20	[9,11]
14	YbSe	-7.5 ^a	20	15-20	[11]
15	YbS	-7.7 ^a	20	15-20	[11]
16	EuTe	-5.8 ^a	20	11	[11]
17	EuSe	-5.9 ^a	20	14.5	[11]
18	EuS	-6.6 ^a	20	21.5	[11]
19	EuO	-7.7 ^a	20	30	[11]
20	Pr	-9 ^a	20	20	[12]
21	Gd	-11 ^a	20	59	[12]

Примечание. ^a — значение объемного эффекта, полученное рентгеноструктурным методом, ^b — величина объемных изменений, полученная дилатометрическим методом.

звать ЭФП при комнатной температуре, n_s — изменение валентности материала, V — атомный объем после фазового превращения.

Результаты и обсуждение

Соотношения (1)–(3) позволяют получить значение объемного эффекта при ЭФП в виде [16]

$$\frac{\Delta V}{V_0} 100\% = \frac{-\frac{4}{3} \pi^4 k_b \left(\frac{1}{\Theta}\right)^3 (T_1^3 - T_2^3)(T_1 - T_2)}{\beta n_s V_0} 100\%, \quad (4)$$

где T_1 и T_2 — температуры, являющиеся границами интервала реализации фазового превращения, Θ — температура Дебая, V_0 — исходный атомный объем.

Параметры, используемые при расчете объемного эффекта при ЭФП в чистых Ce и Pr, приведены в табл. 2.

Как было показано в табл. 2, расчет объемного эффекта при ЭФП с помощью соотношения (4) для чистого церия дает -18.96%, в случае чистого празеодима $\Delta V/V_0 100\%$ составляет -9.38%. В результате дилатометрических исследований чистого церия авторами работы был получен объемный эффект -16.2%. Таким образом, видно, что получено удовлетворительное совпадение экспериментального и расчетного значений, особенно в аспекте существующего в литературе разбро-

са экспериментальных данных объемного эффекта для чистого церия, который будет рассмотрен далее.

Экспериментальному определению величины объемного эффекта при ЭФП в чистом Ce посвящено большое количество работ [2,4,7,20–27]. Проанализируем факторы, оказывающие влияние на измеряемое значение объемного эффекта при ЭФП в Ce. Как можно видеть (табл. 3), значения величины $\Delta V/V_0 100\%$ изменяются в пределах -8.4 до -17.54% в зависимости от методики исследования, внешних условий проведения эксперимента и чистоты исследуемого материала. Объемный эффект при ЭФП в церии определялся с помощью двух экспериментальных методик: дилатометрии, при которой изменение объема фиксировалось для образца макроскопических размеров, и рентгеноструктурного метода, при котором объемный эффект фазового превращения определялся с использованием параметров структуры в расчете на элементарную ячейку. Видно, что значения изменения объема, полученные рентгеноструктурным методом, выше по модулю, чем дилатометрические данные (табл. 3).

Что касается внешних условий проведения эксперимента, то ЭФП в Ce возможен при атмосферном давлении вследствие изменения температуры и при комнатной температуре в результате действия значительного внешнего давления. Анализ величины $\Delta V/V_0 100\%$ в рамках применения одной методики (например, ди-

Таблица 2. Параметры для расчета и значения объемного эффекта при ЭФП в исследованных материалах

Элемент	T_1 , К	T_2 , К	n_s	Θ , К	β , GPa	$V_0 \cdot 10^{30}$, м ³	$\Delta V/V_0$, %	
							расчетное значение	собственное экспериментальное значение
Ce	100	77	1	139	0.767	34.35	-18.96	-16.2
Pr	60	4.2	1	74	20	17	-9.38	

Таблица 3. Обзор экспериментальных значений объемного эффекта ЭФП в чистом церию и празеодиме

Чистый церий			
$\Delta V/V_0$, %	внешние условия для реализации ЭФП		Литературные ссылки
	p , GPa	T , К	
-8.4 ^б	1.3	405	[21]
-9.5 ^б	1.18	370	[21]
-10 ^б	10 ⁻⁴	109	[22]
-10.2 ^б	10 ⁻⁴	116.3	[20]
-11.01 ^б	10 ⁻⁴	106.7	[20]
-11.4 ^б	0.92	300	[21]
-13.6 ^б	0.767	296	[23]
-14 ^б	0.779	296	[23]
-16.2 ^б	10 ⁻⁴	103	[24]
-16.5 ^а	10 ⁻⁴	95	[4]
-16.5 ^а	1.5	293	[25]
-16.5 ^а	1.5	293	[7]
-17 ^а	0.8	293	[26]
-17.54 ^а	10 ⁻⁴	90	[22]
Чистый празеодим			
-9 ^а	20	293	[8]
-9.8 ^а	20	293	[27]
-10 ^а	20	293	[26]

Примечание. ^а — значение объемного эффекта, полученное рентгеноструктурным методом, ^б — величина объемных изменений, полученная дилатометрическим методом.

латометрической) для случая, когда фазовое превращение вызывается внешним давлением, показал, что возрастание внешнего давления приводит к уменьшению объемного эффекта по модулю: от -14% при $p = 0.779$ до -8.4% при $p = 1.3$ GPa. Представленные в табл. 3 экспериментальные значения объемного эффекта получены для Ce различной чистоты, и этот эффект также существенно влияет на $\Delta V/V_0$ 100%. Например, для Ce (99.942) объемный эффект составляет -10.2%, для Ce (99.54) -11.01% [20], т.е. увеличение чистоты церия приводит к уменьшению модуля объемного эффекта.

Таким образом, ощутимая зависимость от набора рассмотренных экспериментальных факторов позволяет объяснить существующий разброс в значениях объемного эффекта при ЭФП в Ce.

Но учитывая полученные нами результаты, которые показывают хорошее совпадение величин $\Delta V/V_0$ для Ce

и Pr, рассчитанных теоретически с помощью модели Рамиреза–Фаликова–Кимбелла и полученных экспериментально, можем утверждать, что данный расчет может быть использован как основа для определения величины изменения объемного эффекта при ЭФП в сплавах на основе РЗМ.

Заключение

Соотношение (4) позволяет оценить с достаточной точностью величину объемного эффекта для чистых Ce (теоретическое значение -18.96%, экспериментальные значения -8.4 – -17.54%) и Pr (теоретическое значение -9.38%, экспериментальные значения -9 – -10%), что делает актуальной задачу по обобщению предложенной нами модели на случай сплавов.

Список литературы

- [1] Хомский Д.И. // УФН. 1970. Т. 129. № 3. С. 443–485.
- [2] McHargue C.J., Yakel H.L. // Acta Met. 1960. Vol. 8. P. 637–645.
- [3] Коваль Ю.Н., Лариков Л.Н., Монастырский Г.Е., Русанова Н.И. // Металлофиз. 1986. Т. 8. № 5. С. 97–99.
- [4] Zocco T.G., Stevens M.F., Adler P.H., Sheldon R.I., Olson G.B. // Acta Met. Mater. 1990. Vol. 38. N 11. P. 2275–2282.
- [5] Bridgman P.W. // Proc. Amer. Acad. Art. Sci. 1948. Vol. 71. P. 185–189.
- [6] McMahan A.K., Huscroft C., Scalettar R.T., Pollock E.L. // J. Comp.-Aid. Mat. Des. 1998. Vol. 5. P. 131–151.
- [7] Jayaraman A., Dernier P., Longinotti L.D. // Phys. Rev. B. 1975. Vol. 11. P. 2783–2794.
- [8] Jayaraman A., Narayanamurti V., Bucher B., Mainec R.C. // Phys. Rev. Lett. 1970. Vol. 25. N 20. P. 1430–1433.
- [9] Bustingorry S., Jagla E.A., Lorzana J. // Acta Mater. 2005. Vol. 53. P. 5183–5188.
- [10] Pobinson J.M. // Phys. Rep. 1979. Vol. 51. N 1. P. 1–62.
- [11] Jayaraman A. // Phys. Rev. B. 1972. Vol. 9. N 6. P. 2513–2520.
- [12] Zhao Y.G., Porsch F., Holzappel W.B. // Phys. Rev. B. 1995. Vol. 52. N 1. P. 134–137.
- [13] Decremps F., Belhadi L., Farber D.L. et al. // Phys. Rev. 2011. Vol. 106. P. 065 701.
- [14] Cunningham N.C., Velisavljevic N., Vohra Y.K. // Phys. Rev. B. 2005. Vol. 71. P. 012 108–012 112.
- [15] Кубо Р. Термодинамика. М.: Мир, 1970. 304 с.
- [16] Пономарева С.А., Коваль Ю.Н., Пономарев А.П. // ЖТФ. 212. Т. 82. Вып. 10. С. 131–134.
- [17] Falikov L.M., Kimball J.C. // Phys. Rev. Lett. 1969. Vol. 22. N 19. P. 997–999.
- [18] Ramirez R., Falikov L.M. // Phys. Rev. B. 1970. Vol. 2. N 8. P. 3383–3393.
- [19] Ramirez R., Falikov L.M. // Phys. Rev. B. 1971. Vol. 3. N 8. P. 2425–2430.
- [20] Gschneider K.A., Elliot Jr.R.O., McDonald R.R. // J. Phys. Chem. Sol. 1962. Vol. 23. P. 1201–1208.
- [21] Кокорин В.В., Черненко В.А. // ФММ. 1985. Т. 60. № 2. С. 285–288.
- [22] Schuch A.F., Sturdivant J.H. // J. Chem. Phys. 1950. Vol. 18. N 1. P. 145.
- [23] Gschneider K.A., Elliot Jr.R.O., McDonald R.R. // J. Phys. Chem. Sol. 1962. Vol. 23. P. 555–566.
- [24] Коваль Ю.Н., Пономарева С.А., Онищенко М.Б. // Металлофизика и новейшие технологии. 2010. Т. 32. № 5. С. 705–715.
- [25] Lawson A.W., Tang T. // Phys. Rev. 1949. Vol. 76. P. 301.
- [26] Maddox B.R. Pressure-induced electronic phase transitions in transition metal oxides and rare earth metals. Hayward, 2000. 165 p.
- [27] Gordon S., Akella S., Akella J. // J. Appl. Phys. 1982. Vol. 53. N 12. P. 9212.