

Влияние теплового расширения на упругие модули и температуру Дебая парамагнитного лютетия

© В.Ю. Бодряков, А.А. Повзнер, О.Г. Зелюкова

Уральский государственный технический университет,
620002 Екатеринбург, Россия

(Поступила в Редакцию 2 февраля 1998 г.)

Проведены исследования температурной зависимости модуля Юнга E парамагнитного лютетия. Показано, что важной причиной зависимости $E(T)$ оказывается тепловое расширение кристаллической решетки, приводящее также и к изменению температуры Дебая Θ . Влияние этого фактора проявляется также в термодинамических свойствах металлов. В частности, показано, что существует дополнительный вклад в изменение полной величины теплоемкости лютетия, связанный с зависимостью $\Theta(T)$ и сравнимый с электронным вкладом.

Редкоземельные $4f$ -металлы (РЗМ) отличаются аномально сильным влиянием температуры и магнитного упорядочения на упругие модули их кристаллической решетки [1,2]. Однако до сих пор не выяснены причины этой зависимости. Недостаточно изучены температурные зависимости упругих модулей парамагнитных РЗМ. Вследствие этого не разработана общепринятая методология разделения немагнитных и магнитных вкладов в упругие модули РЗМ.

В ряду РЗМ парамагнитный лютетий обладает полностью заполненной оболочкой в отличие от скандия и иттрия, где она отсутствует, и лантана, в котором она пуста. Поэтому парамагнитное состояние лютетия является наиболее схожим с парамагнитной фазой магнитоупорядочивающихся редкоземельных $4f$ -металлов.

Ультразвуковые исследования упругих постоянных высококчистого лютетия были осуществлены в [3]. На основании полученных данных были проведены вычисления, позволившие косвенно определить усредненные значения упругих модулей Юнга, сдвига и всестороннего сжатия. Однако надежные прямые измерения упругих модулей этого металла до сих пор отсутствуют. Температурные зависимости упругих модулей и связанных с ними решеточных характеристик (температуры Дебая, решеточная теплоемкость и др.) окончательно не установлены.

В настоящей работе были проведены прямые измерения температурной зависимости модуля Юнга $E(T)$ поликристаллического лютетия в интервале температур 4.2–370 К. Измерения проводились методом изгибных автоколебаний образца — тонкого стержня — на частотах звукового диапазона (~ 1 kHz). Подробно техника измерений и предварительные результаты описывались ранее [4]. Данные измерений упругого модуля приведены на рис. 1. Величина измеренного нами модуля Юнга превышает значения, полученные в [3], примерно на 10%, что сопоставимо с его изменением во всем исследованном интервале температур.

Для теоретического описания изотермического модуля Юнга E_T использовались известные термодинамические соотношения [5,6]

$$E_T = (\partial p / \partial u)_T, \quad (1)$$

причем давление p , вызванное одноосной деформацией, выражается через производную от свободной энергии кристаллической решетки по объему

$$p = (\partial F / \partial V)_T, \quad (2)$$

а величина одноосной деформации u определяет относительное изменение объема.

Свободная энергия кристаллической решетки для одного моля в дебаевском приближении имеет вид [5]

$$F(V, T) = F_0(V) + (9/8)R\Theta_0 + 3RTf(T/\Theta) + (1/2)\zeta T^2, \quad (3)$$

где $\Theta_0 = \Theta(T=0)$ — значение температуры Дебая вблизи абсолютного нуля, $F_0(V)$ — не зависящая от температуры часть F , R — газовая постоянная, ζ — коэффициент электронной теплоемкости,

$$f(x) = \ln(1 - \exp(-x)) - (1/3)D(x), \quad (4)$$

$D(x)$ — табулированная функция Дебая. Находя с помощью выражения (2) давление и разлагая затем полученное выражение вблизи равновесного объема V_0 по малым изменениям объема, связанным с наложением дополнительной упругой деформации u , получим выражение для решеточной части изотермического модуля Юнга в виде

$$E_T = E_0 - [3R\rho\gamma(1 - 2\sigma)/M]TD(T/\Theta). \quad (5)$$

В выражении (5) введены следующие обозначения: $E_0 = E_T(T=0)$ — низкотемпературный предел модуля Юнга, ρ — плотность металла, σ — коэффициент Пуассона, M — молярная масса. Постоянная Грюнайтзена γ равна по определению

$$\gamma = -(\partial \ln \Theta / \partial \ln V) \quad (6)$$

и отражает степень ангармоничности колебаний атомов кристаллической решетки. Для разных металлов величина γ лежит в интервале от единицы до трех и практически постоянна в широкой области средних

температур [7]. Согласно ультразвуковым данным [3], для лютетия величина γ практически постоянна и равна единице с точностью лучше 10% в интервале температур от 30 до 300 К.

Таким образом, в пренебрежении весьма слабой температурной зависимостью ρ , γ , σ зависящая от температуры часть модуля Юнга парамагнитного лютетия оказывается пропорциональной величине $TD(T/\Theta)$, т.е. пропорциональной дебаевской энергии кристаллической решетки. Последнее обстоятельство, как указывалось ранее [8], позволяет в пределах дебаевской модели непосредственно связать два независимо измеряемых набора физических характеристик вещества: термодинамических и упругих. Отметим также, что полученное нами из общих термодинамических соотношений выражение (8) для изотермического модуля Юнга имеет вид, аналогичный выражению, полученному в работе [9] на основе модели твердого тела как одномерного квантового ансамбля ангармонических осцилляторов.

Рассчитанная на основании выражения (5) температурная зависимость модуля Юнга лютетия (в пренебрежении разницей между изотермическим и адиабатическим упругими модулями) показана на рис. 1 сплошной линией. В области низких температур почти до 200 К имеется хорошее согласие расчетных и экспериментальных значений. Это согласие нарушается при дальнейшем повышении температуры, что связано, как показано в [4], с наличием газообразующих примесей в металле.

Кроме того, следует отметить, что из соотношения (3) формально вытекает существование электронного вклада E_e в упругий модуль

$$E_e = (1/2)[\rho\gamma_e(1 - 2\sigma)/M]\zeta T^2,$$

где электронный параметр Грюнайзена

$$\gamma_e = (\partial \ln \zeta / \partial \ln V).$$

Однако оценки показывают, что в случае парамагнитного лютетия этот вклад оказывается пренебрежимо малым

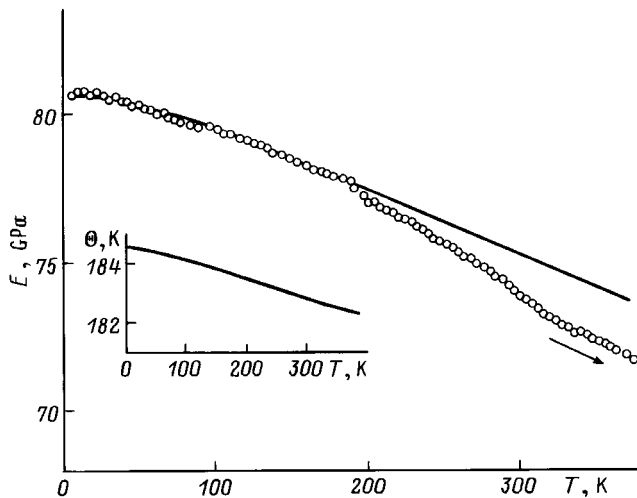


Рис. 1. Температурная зависимость модуля Юнга $E(T)$ лютетия. Сплошная линия — теоретический расчет. На вставке — температурная зависимость температуры Дебая $\Theta(T)$ лютетия.

по сравнению с влиянием теплового расширения. Действительно, сравнивая эти вклады, получаем, что электронной составляющей упругого модуля можно пренебречь при выполнении условия $\zeta T / (3R) \ll 2D(x)(\gamma/\gamma_e)$. Для Lu и других РЗМ величина $\zeta \sim 10^{-3} \text{ J} \cdot \text{K}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1}$, а $\gamma/\gamma_e \sim 1$ [7,10]. С понижением температуры величина $D(x)$ резко убывает, и уже при гелиевой температуре рассматриваемые вклады в упругий модуль становятся соизмеримыми.

Традиционная трактовка дебаевской модели твердого тела (см., например, [5]) исходит из температурной независимости самой температуры Дебая. Однако это предположение вследствие теплового расширения немедленно вступает в противоречие как с самим определением температуры Дебая (которая является функцией объема и определенным образом усредненной скорости звука [5]), так и с экспериментально установленным фактом постоянства параметра Грюнайзена (см. (6)). Как показано далее, хотя температурная зависимость $\Theta(V(T))$ для Lu сравнительно слаба, вклад в теплоемкость металла, связанный с зависимостью $\Theta(V(T))$, сопоставим с электронным и потому также должен быть учтен.

Температурная зависимость температуры Дебая для парамагнитного лютетия, возникающая вследствие теплового расширения, может быть установлена непосредственно из определения постоянной Грюнайзена (6), которое удобно переписать в виде

$$\partial \Theta / \Theta = -\gamma(\partial V / V).$$

Отсюда сразу получаем, что

$$\Theta = \Theta_0 \exp\left(-\int_0^T \gamma \beta dT\right), \quad (7)$$

где $\beta = \beta(T)$ — объемный коэффициент теплового расширения. Показатель экспоненты в (7) обычно мал, так что явный вид зависимости $\Theta(V(T))$ может быть представлен в виде, удобном для проведения оценочных расчетов,

$$\Theta = \Theta_0[1 - \gamma \Delta V / V], \quad (8)$$

где $\Delta V(T)/V(T)$ — относительное приращение объема тела при его нагреве до температуры T . Вычисленная таким образом температурная зависимость температуры Дебая лютетия представлена на вставке к рис. 1. Величина Θ_0 и данные по тепловому расширению были взяты из оригинальной работы [3], в которой, однако, расчеты зависимости $\Theta(T)$ не были проведены. Согласно нашим расчетам, температура Дебая лютетия монотонно уменьшается при нагреве от гелиевых до комнатных температур в пределах от 184.5 до 182.5 К.

На основании выражения (3) для свободной энергии и известных термодинамических формул может быть также вычислена молярная теплоемкость металла (с учетом зависимости $\Theta(V(T))$). Это выражение с учетом

электронного вклада в теплоемкость имеет вид

$$C_p(T) = C_V(x) \left[1 + x \frac{d\Theta}{dT} \right]^2 - 3RTxD(x) \frac{d^2\Theta}{dT^2} + \zeta T, \quad (9)$$

где введено обозначение

$$C_V(x) = 3R \left[4D(x) - (3/x) / (\exp(1/x) - 1) \right]. \quad (10)$$

Отметим, что только формально выражение (10) совпадает с выражением для изохорной дебаевской теплоемкости, которая подразумевает $\Theta = \Theta_0 = \text{const}$.

Результаты расчетов теплоемкости $C_p(T)$ по формуле (9) приведены на рис. 2 (сплошные линии) в сравнении с экспериментальными измерениями теплоемкости металла [11]. Необходимо указать, что в работе [11] авторами найдено существенно иное, чем в [10], значение электронной теплоемкости: $\zeta = 3.26 \text{ mJ} \cdot \text{K}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1}$ [10], $\zeta = 9.5 \text{ mJ} \cdot \text{K}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1}$ [11]. Такое расхождение не может быть объяснено экспериментальными ошибками и существенно связано с процедурой разделения различных вкладов в теплоемкость металла. Это расхождение еще раз подчеркивает важность корректного учета влияния ангармонизма и, в частности, теплового расширения на термодинамические свойства веществ. Сплошные линии $C_p(T)$ соответствуют, таким образом, двум значениям ζ : [10] и [11]. Видно, что в области температур выше 100 К экспериментальные точки лежат между расчетными кривыми. В области ниже 100 К экспериментальные точки лежат несколько выше расчетных кривых.

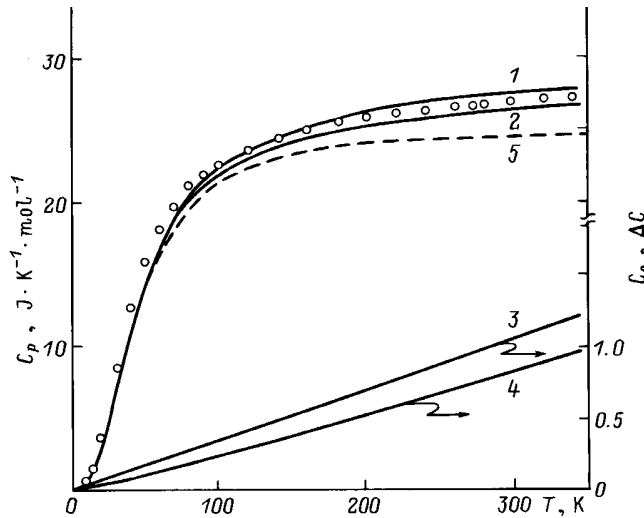


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости лютеция. Точки — экспериментальные значения изобарической теплоемкости $C_p(T)$ [11]. Сплошные расчетные линии (для $\Theta = \Theta(T)$): 1 — $C_p(T)$ для $\zeta = 9.5 \text{ mJ} \cdot \text{K}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1}$ согласно [11], 2 — $C_p(T)$ согласно [10], 3 — электронная теплоемкость $C_e(T)$. Для кривых 2, 3 принято значение $\zeta = 3.26 \text{ mJ} \cdot \text{K}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1}$. 4 — вклад в теплоемкость, связанный с тепловым расширением, $\Delta C(T)$. Штриховая расчетная линия 5 (для $\Theta = \Theta_0 = 184.5 \text{ K}$) — изохорная теплоемкость $C_V(T)$.

Тем не менее согласие расчетных и экспериментальных данных следует признать вполне удовлетворительным с учетом того, что расчетные кривые строились без привлечения какой-либо дополнительной информации о теплоемкости Lu. Добавим, что в [11] получено значение температуры Дебая $\Theta_0 = 166 \text{ K}$, заметно отличное от результатов [3], которые использовались нами.

Для сравнения штриховой линией на рис. 2 показана температурная зависимость стандартной изохорной дебаевской теплоемкости $C_{V0}(T)$ при $\Theta = \Theta_0 = 184.5 \text{ K}$ [3]. В нижней части рис. 2 показана температурная зависимость электронной теплоемкости Lu $C_e(T) = \zeta T$ (для значения $\zeta = 3.26 \text{ mJ} \cdot \text{K}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1}$ [10]), а также обусловленный тепловым расширением вклад $\Delta C(T)$ в полную теплоемкость лютеция. Последний вычисляется как разность

$$\Delta C(T) = C_p(T) - C_{V0}(T) - C_e(T). \quad (11)$$

Таким образом, заметное влияние на упругие и тепловые свойства парамагнитных РЗМ оказывает тепловое расширение, обусловленное ангармонизмом кристаллической решетки. Учет этого влияния принципиально важен для понимания температурных зависимостей упругих модулей не только лютеция, но, очевидно, и других РЗМ в их парамагнитных фазах. Немаловажным фактором является также влияние ангармонизма на температуру Дебая и тем самым на тепловые свойства РЗМ. Как показало проведенное здесь рассмотрение вкладов в теплоемкость Lu, это влияние в парамагнитной области может оказаться сравнимым с электронным вкладом (рис. 2). В магнитоупорядоченной области учет последнего фактора необходим для корректного выделения магнитного вклада в аномалии тепловых свойств РЗМ.

Работа была частично поддержана грантом Конкурсного центра фундаментального естествознания Министерства общего и профессионального образования РФ (проект 95-0-7.2-165).

Список литературы

- [1] К.П. Белов. Магнестрикционные явления и их технические приложения. Наука, М. (1987). 242 с.
- [2] K.A. Gschneidner, Jr., L.R. Eyring. Physics and Chemistry of Rare Earths. North Holland, Amsterdam (1978). V. 1. Metals.
- [3] J.J. Tonnies, K.A. Gschneidner, Jr., F.H. Spedding. J. Appl. Phys. **42**, 9, 3275 (1971).
- [4] В.Ю. Бодряков. Канд. дис. МГУ, М. (1995). 202 с.
- [5] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Статистическая физика. Наука, М. (1976). Ч. 1. 584 с.
- [6] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Теория упругости. Наука, М. (1987). 248 с.
- [7] С.И. Новикова. Тепловое расширение твердых тел. Наука, М. (1974). 292 с.
- [8] V.Yu. Bodriakov. Solid State Commun. **83**, 12, 1053 (1992).
- [9] S.C. Lakkad. J. Appl. Phys. **42**, 11, 4277 (1971).
- [10] В.Е. Зиновьев. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. Металлургия, М. (1989). 384 с.
- [11] L.D. Jennings, R.E. Miller, F.H. Spedding. J. Chem. Phys. **33**, 6, 1849 (1960).