

Температурная зависимость упругих постоянных в δ -Pu

Ю. Х. Векилов, О. М. Красильников¹⁾

Государственный технологический университет “Московский институт стали и сплавов” 119049 Москва, Россия

Поступила в редакцию 10 января 2008 г.

Показано, что изменение объемного и сдвигового модулей δ -Pu с температурой в интервале 300–500 К обусловлено перераспределением фононов между различными колебательными модами вследствие дисперсии коэффициентов Грюнайзена (фононная вязкость). Оценены константы взаимодействия высокочастотных акустических мод с длинноволновой деформацией, вызванной ультразвуковой волной.

PACS: 62.20.Dc, 63.20.—e

За последние несколько лет возрос интерес к изучению свойств Pu [1–8]. Плутоний обладает шестью кристаллическими фазами, некоторые переходы между которыми сопровождаются значительными изменениями объема. В двух из этих фаз (δ и δ' , обладающих наибольшими удельными объемами и имеющих структуры ГЦК и ОЦТ, соответственно) плутоний проявляет свойство сжиматься при нагревании (отрицательный коэффициент теплового расширения невелик), а в остальных имеет большой положительный коэффициент теплового расширения. δ -фаза очень неустойчива, но плутоний можно стабилизировать в δ -фазе путем сплавления его с трехвалентным металлом, например, с галлием в концентрации нескольких молярных процентов. Этот сплав стабилен при температурах по крайней мере от -75 до 475 °C и имеет почти нулевой коэффициент теплового расширения. Упругие модули поликристаллического Pu-2.4 ат.% Ga измерялись в [3] ультразвуковым резонансным методом в интервале температур 300–500 К. Авторы статьи отметили два важных момента. Во-первых, и объемный (B), и сдвиговый (G) модули уменьшаются с температурой, практически, по линейному закону. Это кажется удивительным, поскольку δ -Pu представляет собой нестабильную фазу и упругие постоянные часто указывают на начинающуюся фазовую нестабильность (имеются в виду переходы в соседние фазы δ' -Pu и ϵ -Pu). Во-вторых, в этой области температур коэффициент теплового расширения близок к нулю, а B и G резко уменьшаются с температурой (на 25% в интервале 300–500 К). Обычно для объяснения температурной зависимости упругих постоянных используют модель Дебая–Грюнайзена, в которой упругое смягчение должно быть связано, главным образом, с увеличением объема при тепловом расширении, по-

этому для объяснения наблюдаемого несоответствия в [3, 4] использована двухуровневая модель, применявшаяся ранее для инварного сплава. Модель основана на добавлении двухуровневой электронной энергетической структуры к дебаевской модели решетки. Вместе с обычной температурой Дебая и решеточной константой Грюнайзена модель включает два дополнительных параметра: расстояние между энергетическими уровнями атома и электронную грюнайзеновскую константу, имеющую отрицательную величину, зависящую от концентрации Ga. Применительно к немагнитному δ -Pu данная модель кажется недостаточно обоснованной.

Температурная зависимость упругих постоянных кристаллов детально обсуждалась в [9]. В рамках квазигармонического приближения были получены выражения для изменения адиабатических и изотермических упругих постоянных с температурой с учетом процессов фононной вязкости и термоупругости. На основе полученных соотношений проанализированы данные по зависимости упругих постоянных от температуры ряда материалов с кубической решеткой (Si, Ge, GaAs и InSb, интервал температур 78–300 К) с учетом реальных законов дисперсии. Показано, что температурная зависимость упругих постоянных в указанных веществах в исследованном интервале температур определяется, в основном, не тепловым расширением, а взаимодействием звуковой волны с колебаниями кристаллической решетки, главным образом, с высокочастотными поперечными акустическими модами. Цель настоящей работы – показать, основываясь на результатах работы [9], что температурная зависимость упругих постоянных δ -Pu определяется влиянием деформации, вызванной ультразвуковой волной, на спектр колебаний кристаллической решетки.

При рассмотрении температурной зависимости упругих постоянных вследствие ангармонизма ко-

¹⁾e-mail: omkras@mail.ru

лебий кристаллической решетки можно воспользоваться квазигармоническим приближением [10], в рамках которого зависимость фононных частот от однородной деформации характеризуется в первом приближении тензором коэффициентов Грюнайзена:

$$\gamma_{ij}(\mathbf{k}, \lambda) = -\frac{1}{\omega_0(\mathbf{k}, \lambda)} \left(\frac{\partial \omega(\mathbf{k}, \lambda)}{\partial u_{ij}} \right)_0, \quad (1)$$

где $\omega(\mathbf{k}, \lambda)$ и $\omega_0(\mathbf{k}, \lambda)$ – частота фонона с волновым вектором \mathbf{k} и поляризацией λ в деформированном кристалле и в отсутствии деформации, u_{ij} – компоненты тензора деформации. Когда один из взаимодействующих фононов – длинноволновый акустический, симметричный тензор $\gamma_{ij}(\mathbf{k}, \lambda)$ характеризует трехфононные взаимодействия. Следуя [9], найдем выражение для адиабатических упругих постоянных второго порядка (упругих постоянных, измеряемых в ультразвуковых экспериментах) при конечных температурах. Адиабатические упругие постоянные определяются второй производной внутренней энергии по деформации при постоянной энтропии. В квазигармоническом приближении выражения для термодинамических функций формально остаются такими же, как и в гармоническом случае, с той лишь разницей, что частоты фононов зависят от деформации решетки. Учет зависимости γ_{ij} от \mathbf{k} и λ принципиально важен. Можно показать [9, 10], что замена $\gamma_{ij}(\mathbf{k}, \lambda)$ средним значением приводит к тому, что при новом равновесном распределении в поле напряжений числа заполнения фононов остаются без изменения, изменяется только температура в областях растяжения и сжатия. Если же учесть дисперсию γ_{ij} , то равновесная заселенность может быть достигнута лишь при условии, что числа заполнения фононов изменяются при деформации: фононы перераспределяются между колебательными модами (механизм фононной вязкости). Тогда, продифференцировав дважды выражение для внутренней энергии кристалла по деформации при условии постоянства энтропии, получим [9]

$$C_{ijkl}^{ad} = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial^2 \Phi_0}{\partial u_{ij} \partial u_{kl}} \right) - \frac{TC(T)}{V_0} [\langle \gamma_{ij} \gamma_{kl} \rangle - \langle \gamma_{ij} \rangle \langle \gamma_{kl} \rangle]. \quad (2)$$

Здесь V_0 – объем недеформированного кристалла, Φ_0 – потенциальная энергия кристалла, когда атомы находятся в положениях равновесия, T – абсолютная температура; $\langle \rangle$ – усреднение:

$$\langle f \rangle = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} f(\mathbf{k}, \lambda) c(\mathbf{k}, \lambda) / \sum_{\mathbf{k}, \lambda} c(\mathbf{k}, \lambda), \quad (2a)$$

$c(\mathbf{k}, \lambda)$ – вклад в теплоемкость моды (\mathbf{k}, λ) , $C(T) = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} c(\mathbf{k}, \lambda)$ – теплоемкость кристалла. Первое слага-

емое в (2) включает в себя изменение упругих постоянных за счет теплового расширения. Выражение, стоящее в квадратных скобках, – вклад в упругие постоянные процессов, обусловленных перераспределением фононов между различными модами в поле ультразвуковой волны. Это слагаемое определяет изменение упругих постоянных с температурой из-за фононной вязкости.

Изотермические упругие постоянные определяются второй производной от свободной энергии по деформации при постоянной температуре. В квазигармоническом приближении [9]

$$C_{ijkl}^{is} = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial^2 \Phi_0}{\partial u_{ij} \partial u_{kl}} \right) - \frac{TC(T)}{V_0} \langle \gamma_{ij} \gamma_{kl} \rangle. \quad (3)$$

Изменение этих постоянных с температурой определяется как процессами фононной вязкости, так и термоупругостью (второе слагаемое в квадратных скобках в (2) характеризует изменение упругих постоянных за счет термоупругих потерь).

В свою очередь, тензор теплового расширения равен [10]

$$\alpha_{ij} = \frac{C(T)}{V} \sum_{k,l} C_{ijkl}^{-1} \langle \gamma_{kl} \rangle, \quad (4)$$

отсюда коэффициент линейного расширения кубического кристалла

$$\alpha = \frac{C(T)}{3VB} \gamma. \quad (5)$$

Здесь $\gamma = \langle \gamma(\mathbf{k}, \lambda) \rangle$ – параметр Грюнайзена, определяющий тепловое расширение, и

$$\gamma(\mathbf{k}, \lambda) = -\frac{\partial \ln \omega(\mathbf{k}, \lambda)}{\partial \ln V} = \frac{1}{3} \text{Sp} \gamma_{ij}(\mathbf{k}, \lambda).$$

Из (2) и (4) видно, что величины $\langle \gamma_{ij} \gamma_{kl} \rangle$ и γ , определяющие изменение упругих модулей с температурой и коэффициент теплового расширения, по-разному зависят от коэффициентов Грюнайзена (формула (1)) и должны различаться между собой. В первом случае усредняются по колебательному спектру квадраты этих величин, а во втором – первая степень, что с учетом изменения знака $\gamma_{ij}(\mathbf{k}, \lambda)$ для различных колебательных мод приведет к существенным различиям для средних значений: средние значения в первом случае должны быть больше, чем во втором. При этом величина $\gamma = \langle \gamma(\mathbf{k}, \lambda) \rangle$ при определенных условиях может стать очень малой (например, при компенсации вкладов различных колебательных мод).

Для анализа зависимости объемного и сдвигового модуля δ -Ри от температуры выразим B и G через упругие постоянные. В случае веществ с кубической

решеткой объемный и сдвиговый модули связаны с упругими постоянными монокристаллических образцов соотношениями [11]

$$B = (C_{11} + 2C_{12})/3 \text{ и } G = (C_{11} - C_{12} + 3C_{44})/5. \quad (6)$$

Поскольку температура Дебая δ -Pu $\Theta_D \approx 110$ К, то в интервале температур 300–500 К основной вклад при вычислении средних (2а) вносят высокочастотные моды. Согласно экспериментальным данным по законам дисперсии фононов в δ -Pu [12, 13], такими модами являются продольные и поперечные акустические фононы в окрестности точки X и продольные моды в окрестности точки L . То обстоятельство, что коэффициент теплового расширения в этой области температур близок к нулю, увеличивает вклад слабого, стоящего в квадратной скобке (2), в изменение C_{ijkl}^{ad} с температурой. Так как теплоемкость при $T > \Theta_D$ практически не зависит от температуры, то упругие постоянные (2) изменяются с температурой по линейному закону за исключением области, близкой к фазовому переходу. Хотя δ -фаза неустойчива по отношению к сдвиговой деформации, связанной с упругой постоянной $C' = (C_{11} - C_{12})/2$, B и G (см. (6)) практически линейно изменяются с температурой, так как C' в 7 раз меньше C_{44} [14].

Оценим $\langle \gamma_{ij}^2(\mathbf{k}, \lambda) \rangle$, используя экспериментальные результаты по изменению упругих модулей с температурой [3]. Данные по теплоемкости δ -Pu взяты из [15]. Подстановка (2) в (6) дает $\sqrt{\langle \gamma_{11}^2(\mathbf{k}, \lambda) \rangle} = 3.8$, $\sqrt{\langle \gamma_{12}^2(\mathbf{k}, \lambda) \rangle} = 3.6$. Учитывая, что δ -Pu имеет низкую температуру Дебая (сильный ангармонизм), полученные значения кажутся достаточно обоснованными.

Таким образом, показано, что параметр Грюнайзена, определяющий коэффициент теплового расширения, и коэффициенты Грюнайзена, характеризующие изменение упругих постоянных с температурой,

являются разными величинами, поэтому малая (и даже отрицательная) величина коэффициента теплового расширения не исключает сильного уменьшения упругих постоянных при увеличении температуры. Изменение упругих модулей δ -Pu с температурой в интервале 300–500 К, в основном, обусловлено перераспределением фононов между различными ветвями колебательного спектра (фононной вязкостью).

1. S. I. Simak and A. V. Ruban, Phys. Rev. Lett. **99**, 019703 (2007).
2. K. T. Moore, P. Soderlind, A. J. Schwartz, and D. E. Laughlin, Phys. Rev. Lett. **96**, 206402 (2006).
3. A. Migliori, H. Ledbetter, A. C. Lawson et al., Phys. Rev. B **73**, 052101 (2006).
4. A. C. Lawson, J. A. Roberts, B. Martinez et al., Phil. Mag. **86**, 2713 (2006).
5. P. Soderlind and B. Sadigh, Phys. Rev. Lett. **92**, 185702 (2004).
6. R. J. McQueeney, A. C. Lawson, A. Migliori et al., Phys. Rev. Lett. **92**, 146401 (2004).
7. P. Soderlind, A. Landa, B. Sadigh et al., Phys. Rev. B **70**, 144103 (2004).
8. W. A. Harrison, Phys. Rev. B **69**, 113106 (2004).
9. Ю. X. Векилов, А. Е. Кадышевич, О. М. Красильников, ФТТ **13**, 1304 (1971).
10. G. Leibfried and W. Ludwig, Solid State Phys. **12**, 275 (1961).
11. W. P. Mason, Physical Acoustics, vol. IIIB, ch. 6 (1965).
12. J. Wong, M. Krisch, D. L. Farber et al., Science **301**, 1078 (2003).
13. X. Dai, S. Y. Savrasov, G. Kotliar et al., Science **300**, 953 (2003).
14. G. Robert, A. Pasturel, and B. Siberchicot, J. Phys.: Condens. Matter **15**, 8377 (2003).
15. Физические величины, Справочник, М.: Энергоатомиздат, 1991.