



Науковий вісник Львівського національного університету ветеринарної медицини та біотехнологій імені С.З. Гжицького

Scientific Messenger of Lviv National University of Veterinary Medicine and Biotechnologies

ISSN 2519–268X print
ISSN 2518–1327 online

doi: 10.32718/nvlvet9008
<http://nvlvet.com.ua/>

UDC 544.223.2

The estimation of the parameter Gruneisen metal hexaborides

Y. Fedyshyn¹, D. Vadets², O. Garashchenko², O. Romanov³, T. Fedyshyn¹

¹Stepan Gzhytskyi National University of Veterinary Medicine and Biotechnologies Lviv, Ukraine

²National University of Water Economy and Nature Management, Rivne, Ukraine

³Zhytomyr State Technological University, Zhytomyr, Ukraine

Article info

Received 10.09.2018
Received in revised form
08.10.2018
Accepted 09.10.2018

Stepan Gzhytskyi National
University of Veterinary Medicine
and Biotechnologies Lviv,
Pekarska Str., 50, Lviv,
79010, Ukraine.
Tel.: +38-098-725-76-52
E-mail: fedyshyn.yaroslav@gmail.com

National University of Water
Economy and Nature Management,
Soborna Str., 11, Rivne,
33028, Ukraine.

Zhytomyr State Technological
University, Chudnovska Str., 103,
Zhytomyr, 10005, Ukraine.

Fedyshyn, Y., Vadets, D., Garashchenko, O., Romanov, O., & Fedyshyn, T. (2018). The estimation of the parameter Gruneisen metal hexaborides. Scientific Messenger of Lviv National University of Veterinary Medicine and Biotechnologies. 20(90), 36–39. doi: 10.32718/nvlvet9008

The basis for the estimation of the Gruneisen parameter γ is laid $\gamma = -\frac{d \ln \theta_D}{d \ln V}$ (θ_D – Debye's characteristic temperature, V – molar volume) from which the mathematical expression follows $\ln \theta_D = -\gamma \ln V + \text{const}$. In previous publications in order to determine θ_D the Lindemann formula was used. However, due to the ambiguity of the dimensional coefficient C in the Lindemann formula, the authors used the method of high-temperature roentgenography within the limits of 293–973 K. On the basis of analysis of the intensity of one maximum interference (hkl) at different temperatures, was determined by Chipman's method X-ray characteristic temperature $\theta_p(T)$ groups of hexaboride type CaB_6 , namely CaB_6 , YB_6 , LaB_6 , CeB_6 , PrB_6 , NdB_6 , ErB_6 , ThB_6 , YbB_6 . Considering, that neither the structure nor the interatomic connections within the temperature search of hexaborides does not change, the value of the parameter γ is determined. Its value was obtained within 2.5–4.7 for CeB_6 , NdB_6 , ErB_6 , YbB_6 , ThB_6 and order 5.5–6.6 for CaB_6 , YB_6 , LaB_6 , PrB_6 . The parameters of Gruneisen proved to be practically independent of temperature. The presence of the meanings of γ made it possible to divide the implicit and explicit parts of the anharmonism into a calming measure. The generalizing measure of anharmonism is mainly exhausted by the product $\gamma\beta$ (β – the coefficient of the volumetric expansion of the crystalline lattice).

Key words: Gruneisen parameter, Debye characteristic temperature, X-ray characteristic temperature, anharmonicity of oscillations of particles in crystals, Lindemann's formula, Gruneisen formula.

Оцінка параметра Грюнайзена гексаборидів металів

Я.І. Федішин¹, Д.І. Вадець², О.В. Гаращенко², О.Я. Романів³, Т.Я. Федішин¹

¹Львівський національний університет ветеринарної медицини та біотехнологій імені С.З. Гжицького, м. Львів, Україна

²Національний університет водного господарства та природокористування, м. Рівне, Україна

³Житомирський державний технологічний університет, м. Житомир, Україна

В основу оцінки параметра Грюнайзена γ покладено співвідношення $\gamma = -\frac{d \ln \theta_D}{d \ln V}$ (θ_D – характеристична температура Дебая, V – молярний об'єм), з якого випливає математичний вираз $\ln \theta_D = -\gamma \ln V + \text{const}$. В попередніх публікаціях для визначення θ_D використовувалась формула Ліндемана. Однак через неоднозначність розмірного коефіцієнта C у формулі Ліндемана автори застосували метод високотемпературного рентгенографування у межах 293–973 K. На основі аналізу зміни інтенсивності одного інтерференційного максимуму (hkl) при різних температурах визначалася за методом Чіпмана рентгеновська характеристична температура $\theta_p(T)$ групи гексаборидів типу CaB_6 , а саме: CaB_6 , YB_6 , LaB_6 , CeB_6 , PrB_6 , NdB_6 , ErB_6 , ThB_6 , YbB_6 . Враховуючи, що ні структура, ні міжатомні зв'язки в межах температурного дослідження гексаборидів не змінюються, визначено значення параметра γ . Були отримані його значення в межах 2,5–4,7 для CeB_6 , NdB_6 , ErB_6 , YbB_6 , ThB_6 і порядку 5,5–6,6 для CaB_6 , YB_6 , LaB_6 , PrB_6 .

Параметри Грюнайзена виявилися практично незалежними від температури. Наявність значень γ дало змогу розділити неявну і явну частини узагальнюючої міри ангармонізму. Узагальнююча міра ангармонізму в основному вичерпується добутком $\gamma\beta$ (β – коефіцієнт об'ємного розширення кристалічної ґратки).

Ключові слова: параметр Грюнайзена, характеристична температура Дебая, рентгенівська характеристична температура, ангармонізм коливання частинок у кристалах, формула Ліндемана, формула Грюнайзена.

Вступ

В публікації (Vadets et al., 1998) уже була спроба оцінки середнього значення параметра Грюнайзена γ групи гексаборидів металів. В основу методики такої спроби було покладене загальновідоме співвідношення:

$$\gamma = -\frac{d\ln\theta_D}{d\ln V}, \quad (1)$$

де θ_D – характеристична температура Дебая, V – молярний об'єм речовини.

Характеристична температура Дебая розраховувалася за відомим співвідношенням Ліндемана:

$$\theta_D = C \sqrt{\frac{T_{пл}}{M \cdot V^{2/3}}}, \quad (2)$$

де C – розмірний коефіцієнт, який може бути в межах 108–153 (найчастіше приймають $C = 115$ або $C = 137$); $T_{пл}$ – температура плавлення; M – молярна маса; V – молярний об'єм.

Варто зазначити, що формули (1) і (2) вводилися для кристалів з односортиними атомами. Тому використання співвідношення (1) і (2) у випадку гексаборидів є неоднозначним.

Інтегруючи вираз (1), отримаємо:

$$\ln\theta_D = -\gamma \ln V + const. \quad (3)$$

За наявності значень θ_D і V , побудувавши залежність з використанням (3), за методом Банзігіра (Bansigir, 1968) знаходять середнє значення параметра Грюнайзена γ для ізоструктурних кристалів з однаковим типом зв'язків між атомами.

Перша спроба визначення середнього значення γ дала незвично високі показники, точки з розбіжністю вкладалися на пряму, що побудована за (3) через невизначеність значення C та дещо відмінні фізичні властивості різних гексаборидів. Тому, вважаючи, що в межах температурного дослідження (293–973 К) структури і характер фізичних властивостей досліджуваних гексаборидів не змінюються, ми використали рентгенографічні дані залежності $\theta_p(T)$ і $a(T)$, де θ_p – рентгенівська характеристична температура, $a(T)$ – параметр кристалічної ґратки.

Матеріал і методи досліджень

Матеріалами дослідження вибрана група ізоструктурних гексаборидів з об'ємцентричною кубічною (ОЦК) ґраткою типу CaB_6 , зокрема сполуки металу і бору (MeB_6), а саме: CaB_6 , YbB_6 , LaB_6 , CeB_6 , PrB_6 , NdB_6 , ErB_6 , YbB_6 , ThB_6 .

Всі ці кристали відносяться до просторової групи $O_h^1 - Pm\bar{3}m$ (Samsonov and Paderno, 1961). Структуру гексаборидів можна розглядати як тривимірний каркас із шести атомів бору, в порожнинах між каркасами розташовані атоми металу.

Каркас із атомів бору в гексаборидах характеризується жорстким зв'язком. Гексабориди, як відомо, тугоплавкі. Температури плавлення їх близькі між собою і сягають вище ніж 2100 °С, однак інші характеристики дещо різняться. Домінуючу роль відіграє каркас бору, що підтверджується малою різницею параметрів кристалічних ґраток.

Щоб уникнути труднощів, вказаних у вступі, ми використали попередні високотемпературні рентгенографічні дані з поправками на теплове дифузне розсіювання (ТДР) рентгенівських променів. Рентгенографування велось камерою оберненого знімання (КРОС) з фіксацією однієї інтерференційної лінії (hkl) за методом (Fedyshyn et al., 2016; Fedyshyn and Vadets, 2017).

Результати та їх обговорення

При розрахунках рентгенівської характеристичної температури θ_p ми використовували зведену масу гіпотетичних атомів гексаборидів. Результати дослідження наведені в таблиці 1.

Параметри а кристалічних ґраток гексаборидів (в Å) виражалися співвідношеннями типу:

$$a = a_{0^\circ\text{C}} + \alpha_1 t + \alpha_2 t^2, \quad (4)$$

де α_1 та α_2 – коефіцієнти лінійного розширення.

Для досліджених гексаборидів співвідношення мають вигляд:

$$\begin{aligned} a &= 4,1509 + 2,405 \cdot 10^{-5} t + 6,189 \cdot 10^{-9} t^2 \text{ для } \text{CaB}_6; \\ a &= 4,0999 + 2,249 \cdot 10^{-5} t + 11,350 \cdot 10^{-9} t^2 \text{ для } \text{YbB}_6; \\ a &= 4,1549 + 2,008 \cdot 10^{-5} t + 10,069 \cdot 10^{-9} t^2 \text{ для } \text{LaB}_6; \\ a &= 4,1399 + 2,288 \cdot 10^{-5} t + 10,973 \cdot 10^{-9} t^2 \text{ для } \text{CeB}_6; \\ a &= 4,1298 + 3,031 \cdot 10^{-5} t + 3,025 \cdot 10^{-9} t^2 \text{ для } \text{PrB}_6; \\ a &= 4,1231 + 2,635 \cdot 10^{-5} t + 7,463 \cdot 10^{-9} t^2 \text{ для } \text{NdB}_6; \\ a &= 4,1830 + 2,223 \cdot 10^{-5} t + 10,103 \cdot 10^{-9} t^2 \text{ для } \text{ErB}_6; \\ a &= 4,1476 + 2,505 \cdot 10^{-5} t + 5,218 \cdot 10^{-9} t^2 \text{ для } \text{YbB}_6; \\ a &= 4,1094 + 3,006 \cdot 10^{-5} t + 7,431 \cdot 10^{-9} t^2 \text{ для } \text{ThB}_6. \end{aligned}$$

Температурна залежність $\theta_p(T)$ виражена співвідношенням типу:

$$\theta_p = \theta_{273\text{K}} - b\Delta T, \quad (5)$$

де $\theta_{273\text{K}}$ – рентгенівська характеристична температура при 273К, b – безрозмірний коефіцієнт пропорційності, T – термодинамічна температура за шкалою Кельвіна, $\Delta T = (T - 273)$.

В результаті математичної обробки даних за співвідношенням (5) маємо:

- $\theta_p = 765,3-9,866 \cdot 10^{-2} \Delta T$ для CaB₆;
- $\theta_p = 752,3-8,893 \cdot 10^{-2} \Delta T$ для YB₆;
- $\theta_p = 711,5-8,868 \cdot 10^{-2} \Delta T$ для LaB₆;
- $\theta_p = 731,3-5,437 \cdot 10^{-2} \Delta T$ для CeB₆;
- $\theta_p = 781,7-1,078 \cdot 10^{-1} \Delta T$ для PrB₆;
- $\theta_p = 901,5-5,456 \cdot 10^{-2} \Delta T$ для NdB₆;
- $\theta_p = 1144,0-5,817 \cdot 10^{-2} \Delta T$ для ErB₆;
- $\theta_p = 690,5-3,637 \cdot 10^{-2} \Delta T$ для YbB₆;
- $\theta_p = 901,6-1,053 \cdot 10^{-1} \Delta T$ для ThB₆.

Графічно, побудувавши температурну залежність $\ln \theta_p$ від $\ln V$, за співвідношенням (3) отримали практично незалежні від температури параметри Грюнайзена, хоч з підвищенням температури θ_p спадає, а молярний об'єм V – зростає. Це свідчить про те, що в досліджуваному інтервалі температур для кожного гексаборида тип міжатомного зв'язку не змінюється.

Таблиця 1
Результати досліджень гексаборидів

Характеристики	CaB ₆	YB ₆	LaB ₆	CeB ₆	PrB ₆	NdB ₆	ErB ₆	YbB ₆	ThB ₆
γ	6,58	5,53	6,57	3,45	6,17	2,70	2,46	2,59	4,74
$-\frac{d \ln \theta}{dT}, 10^{-4} 1/K^*$	1,29- 1,42	1,19- 1,28	1,25- 1,36	0,74- 0,78	1,38- 1,53	0,61- 0,63	0,51- 0,53	0,53- 0,55	1,17- 1,27
$\gamma\beta, 10^{-4} 1/K^*$	1,17- 1,96	0,95- 2,18	0,99- 2,28	0,59- 1,33	1,37- 1,73	0,53- 0,92	0,41- 0,89	0,48- 0,74	1,06- 1,75
$\frac{\partial \ln \theta}{\partial T}, 10^{-4} 1/K^{**}$	-0,12 +0,54	-0,24 +0,90	-0,26 +0,92	-0,15 +0,55	-0,01 +0,20	-0,07 +0,29	-0,10 +0,36	-0,05 +0,19	-0,11 +0,48
n^*	1,11- 0,72	1,25- 0,59	1,26- 0,60	1,25- 0,59	1,01- 0,88	1,15- 0,68	1,25- 0,60	1,10- 0,74	1,10- 0,73

* – в межах температурного дослідження 293–973 К; ** – при кімнатній температурі та при T = 973 К

Оскільки характеристична температура $\theta(T, V)$, то універсальна міра ангармонізму $\frac{\partial \ln \theta}{\partial T}$ за (Mykhalchenko and Kushta, 1963) рівна:

$$\frac{d \ln \theta_p}{dT} = -\gamma\beta + \frac{\partial \ln \theta_p}{\partial T} = -n\gamma\beta, \quad (6)$$

де β – дійсний коефіцієнт об'ємного розширення, $\gamma\beta$ – неявна частина універсальної міри ангармонізму через зміну об'єму, а $\frac{\partial \ln \theta_p}{\partial T}$ – явна частина універсальної міри ангармонізму через зміну температури, n – безрозмірний коефіцієнт пропорційності.

За співвідношенням (5) можна показати, що

$$\frac{d \ln \theta_p}{dT} = -\frac{b}{\theta_p}. \quad (7)$$

Маючи числові значення параметру Грюнайзена γ і дійсного коефіцієнта об'ємного розширення β та повного значення $\frac{d \ln \theta_p}{dT}$, за співвідношенням (6) можна знайти $\frac{\partial \ln \theta_p}{\partial T}$:

$$\frac{\partial \ln \theta_p}{\partial T} = \frac{d \ln \theta_p}{dT} + \gamma\beta. \quad (8)$$

В таблиці подані значення γ , $\frac{d \ln \theta_p}{dT}$, $\gamma\beta$, $\frac{\partial \ln \theta_p}{\partial T}$ та n для кожного досліджуваного гексаборида при 20 °С і 700 °С. Значення γ для гексаборидів різні і незалежні від температури. Значення параметра Грюнайзена для

CeB₆, NdB₆, ErB₆, YbB₆, ThB₆ знаходяться у вірогідних межах. Для CaB₆, YB₆, LaB₆, PrB₆ γ виявилися незвично високими (порядку 6). Літературні дані постійних Грюнайзена гексаборидів нам невідомі.

З підвищенням температури за абсолютною величиною узагальнююча міра ангармонізму незначно зростає за рахунок неявної частини через об'ємне розширення кристалічної комірки, однак при цьому відбувається часткове зростання явної частини ангармонізму $\frac{\partial \ln \theta_p}{\partial T}$, залежної від температури.

За рахунок зростання β безрозмірний коефіцієнт пропорційності n з підвищенням температури спадає, іноді в два рази. Це свідчить про те, що значення універсальної міри ангармонізму гексаборидів в основному вичерпується добутком $\gamma\beta$.

Висновки

Значення рентгенівських характеристичних температур θ_p , виражених через зведені маси гіпотетичних атомів, виявилися на 100–200 К вищими від одержаних через середню масу.

Описаний метод визначення γ за високотемпературними даними залежностей $\theta_p(T)$ та $V(T)$ дав більш вірогідні значення параметра Грюнайзена.

Наявність значень γ та β дала можливість розділити неявну ($\gamma\beta$) та явну $\frac{\partial \ln \theta_p}{\partial T}$ частини узагальнюючої міри ангармонізму $\frac{d \ln \theta_p}{dT}$. Практично універсальна міра ангармонізму при помірних температурах вичерпується залежністю добутку $\gamma\beta$ через зміну об'єму

кристалічної ґратки. Лише при високих температурах значення $\frac{\partial \ln \theta_p}{\partial T}$ зростає, правда, на один порядок менше від $\frac{d \ln \theta_p}{dT}$.

Значення коефіцієнта n ближчі до одиниці. З підвищенням температури у деяких гексаборидах він зменшується у два рази.

Перспективи подальших досліджень. Продовжити пошуки оптимального експериментального методу визначення параметра Грюнаїзена та дослідити ширшу групу гексаборидів.

References

- Vadets, D.I., Tymеichuk, O.Iu., & Fedyshyn, Ya.I. (1998). Doslidzhennia teplovykh kolyvan v krystalakh dodekaborydiv metaliv typu UB12. Naukovyi visnyk Lvivskoi derzhavnoi akademii veterynarnoi medytsyny imen S.Z. Gzhytskoho, 1, 132–136 (in Ukrainian).
- Bansigir, K.G. (1968). Evaluation of the Grüneisen Constant. Journal of Applied Physics, 39(8), 4024–4026. doi: 10.1063/1.1656895.
- Samsonov, G.V., & Paderno, Ju.B. (1961). Boridy redkozemel'nyh metallov. Institut metallokeramiki i special'nyh splavov AN USSR. Kiev: Izd-vo AN USSR (in Russian).
- Fedyshyn, Ya.I., Vadets, D.I., & Fedyshyn, T.Ia. (2016). Vysokotemperaturne renthenohrafichne doslidzhennia teplovykh vlastyvostei krystalichnykh til. Naukovyi visnyk Lvivskoho nats. un-tu veterynarnoi medytsyny ta biotekhnolohii im. S. Z. Gzhytskoho, 18, 2(68), 111–114. doi: 10.15421/nvlvet6822 (in Ukrainian).
- Fedyshyn, Y.I., & Vadets, D.I. (2017). Considerations to determine the mass of atoms (ions) of crystalline substance. Scientific Messenger LNUVMBT named after S.Z. Gzhytskyj, 19(75), 40–44. doi: 10.15421/nvlvet7508.
- Mykhalchenko, V.P., & Kushta, H.P. (1963). Vyznachennia staloi Hriunaizena dvanadtsiaty protsentnoho khromystoho ferytu renthenohrafichnym metodom. UFZh, 8(7), 779–786 (in Ukrainian).