



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/nvlvet9001
<http://nvlvet.com.ua/>

UDC 544.223.2

Estimation of the Gruneisen parameter and an explicit measure of anharmonicity of dodecaborides

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 27.08.2018
Received in revised form
24.09.2018
Accepted 25.09.2018

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). Estimation of the Gruneisen parameter and an explicit measure of anharmonicity of dodecaborides. Scientific Messenger of Lviv National University of Veterinary Medicine and Biotechnologies. 20(90), 3–6. doi: 10.32718/nvlvet9001

In previous works on the ratio $\ln\theta_D = -\gamma \ln V + \text{const}$ (θ_D – the characteristic temperature of Debye, was calculated according to the Lindemann formula; V – molar volume of hypothetical lattice atoms; γ is the Gruneisen parameter) for the group of dodecaborides (TbB₁₂, DyB₁₂, HoB₁₂, ErB₁₂, TuB₁₂, LaB₁₂, UB₁₂) the average value of $\gamma = 1.3$ was determined. However, due to the ambiguity of the coefficient of proportionality in the Lindemann formula by definition θ_D , the authors selected an independent high-temperature X-ray method for determining the dependence $\theta_r(T)$. Taking into account the immutability of the structure and type of interatomic connection in the temperature interval of the search (293–973 K), the authors evaluated the value and temperature dependence of $\gamma(T)$ of each dodecaboride separately. The results of the search showed that the value of γ for each given dodecaboride is different, but practically independent from temperature. For some dodecaborides, the parameter γ is about 2–3 units, and for others it is overestimated. The values of γ made it possible to estimate the magnitude of the implicit $\gamma\beta$ and the explicit $\frac{\partial \ln\theta_r}{\partial T}$ parts of the universal measure of anharmonicity of dodecaborides $\frac{d \ln\theta_r}{dT} = -\gamma\beta + \frac{\partial \ln\theta_r}{\partial T}$, where β – real coefficient of volumetric expansion of the crystalline lattice. Because $\frac{d \ln\theta_r}{dT} = -n\gamma\beta$ (n – dimensionless coefficient of proportionality), then the temperature change $n(T)$ is also determined.

Key words: Gruneisen constant, Debye characteristic temperature, X-ray characteristic temperature, Lindemann formula, Gruneisen formula, anharmonicity of oscillations of crystal particles, dodecaborides.

Оцінка параметра Грюнаїзена та явної міри ангармонізму додекаборидів

Я.І. Фецишин¹, Д.І. Вадець², О.В. Гаращенко², О.Я. Романів³, Т.Я. Фецишин¹

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 попередніх роботах за співвідношенням $\ln\theta_D = -\gamma \ln V + \text{const}$ (θ_D – характеристична температура Дебая, розрахована за формулою Ліндемана; V – молярний об'єм гіпотетичних атомів ґратки; γ – параметр Грюнаїзена) для групи додекаборидів (TbB₁₂, DyB₁₂, HoB₁₂, ErB₁₂, TuB₁₂, LaB₁₂, UB₁₂) було визначено середнє значення $\gamma = 1,3$. Однак у зв'язку із неоднозначністю коефіцієнта пропорційності у формулі Ліндемана з визначення θ_D авторами вибрано незалежний високотемпературний рентгенографічний метод визначення залежності $\theta_r(T)$. Враховуючи незмінність структури і типу міжатомного зв'язку в температурному інтервалі дослідження (293–973 K), автори здійснили оцінку значення і температурну залежність $\gamma(T)$ кожного додекаборида

окремо. Результати дослідження показали, що значення γ для кожного зазначеного додекаборида різне, але практично незалежне від температури. Для одних додекаборидів параметр γ порядку 2–3 одиниць, а для інших він завищений.

Значення γ дали можливість оцінити величину неявної $\gamma\beta$ і явної $\frac{\partial \ln \theta}{\partial T}$ частин універсальної міри ангармонізму додекаборидів

$\frac{d \ln \theta_p}{dT} = -\gamma\beta + \frac{\partial \ln \theta_p}{\partial T}$, де β – дійсний коефіцієнт об’ємного розширення кристалічної ґратки. Оскільки $\frac{d \ln \theta_p}{dT} = -n\gamma\beta$ (n – безрозмірний коефіцієнт пропорційності), то також визначено температурну зміну $n(T)$.

Ключові слова: постійна Грюнайзена, характеристична температура Дебая, рентгенівська характеристична температура, формула Ліндемана, формула Грюнайзена, ангармонізм коливань частинок кристалів, додекабориди.

Вступ

Перша спроба визначення середнього значення параметра Грюнайзена γ для групи додекаборидів була проведена авторами (Vadets et al., 1998). За методом Банзігіра (Bansigir, 1968) при кімнатній температурі за співвідношенням

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

де θ_D – характеристична температура Дебая, V – молярний об’єм кристалічної ґратки.

Характеристична температура Дебая визначалася за формулою 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.

За цими даними середнє значення γ для групи додекаборидів виявилось рівне 1,3.

В зв’язку з неоднозначністю коефіцієнта C ми замість θ_D використали значення рентгенівських характеристичних температур θ_p додекаборидів. Однак групу додекаборидів довелося розділити на підгрупи, тому значення γ отримали дещо різні.

Постало завдання дослідити температурну залежність $\gamma(T)$ для кожного додекаборида окремо.

Матеріал і методи досліджень

Матеріалами дослідження була група додекаборидів: TbB₁₂, DyB₁₂, HoB₁₂, ErB₁₂, TuB₁₂, LuB₁₂, UB₁₂.

Додекабориди мають гранецентровану кубічну (ГЦК) ґратку, яка відноситься до просторової групи $O_h^5 - Fm\bar{3}m$ з чотирма молекулами (формульними одиницями) в елементарній комірці (Samsonov and Paderno, 1961).

Застосований високотемпературний (у межах 293–973К) рентгенографічний метод дослідження з подальшим використанням співвідношення (1) з визначення параметра Грюнайзена γ для кожного додекаборида окремо. Рентгенографування велося камерою оберненого знімання (КРОС) з високотемпературною приставкою з дослідженням зміни інтенсивності певного інтерференційного максимуму (hkl) (Fedyshyn et al., 2016).

Термостатування забезпечувалося з точністю $\Delta T = \pm 2$ К, визначення параметра кристалічної ґратки – з точністю $\Delta a = \pm 0,0002$ Å, визначення початкового значення рентгенівської характеристичної температури за методом Чіпмана (Chipman, 2004) з точністю $\Delta \theta_p = \pm 10$ К з подальшим уточненням з точністю $\Delta \theta_p = \pm 2$ К.

При обчисленні θ_p за формулою (15) роботи (Fedyshyn et al., 2016) використовувалася зведена маса (Fedyshyn and Vadets, 2017) гіпотетичного атома ґратки додекаборида.

Молярний об’єм перебував за значенням параметра кристалічної ґратки з урахуванням кількості атомів у елементарній комірці.

Температурна залежність параметрів кристалічних ґраток виражалася співвідношеннями типу

$$a = a_{0^\circ C} + \alpha_1 t + \alpha_2 t^2, \quad (3)$$

де $a_{0^\circ C}$ – параметр при 0 °С, t температура за шкалою Цельсія, α_1 та α_2 – коефіцієнти пропорційності.

Параметри Грюнайзена розраховувалися за температурною зміною $\ln \theta_p$ і $\ln V$ згідно зі співвідношенням (4):

$$\ln \theta_D = -\gamma \ln V + const. \quad (4)$$

для кожного додекаборида окремо.

Наявність значень γ для кожного додекаборида дала можливість розділити значення неявної ($\gamma\beta$) і явної ($\frac{\partial \ln \theta_p}{\partial T}$) частин узагальнюючої міри ангармонізму $\frac{d \ln \theta_p}{dT}$ речовини за співвідношенням (Mykhalchenko and Kushta, 1963).

$$\frac{d \ln \theta_p}{dT} = -\gamma\beta + \frac{\partial \ln \theta_p}{\partial T}, \quad (5)$$

де β – дійсний коефіцієнт об’ємного розширення.

Температурна залежність θ_p (T, V) виражалася співвідношенням типу

$$\theta_p = \theta_{p273K} - b(T - T_0) = \theta_{p273K} - b(T - 273), \quad (6)$$

де b – коефіцієнт пропорційності, T – термодинамічна температура за шкалою Кельвіна, $T_0 = 273$ К, θ_{p273K} – рентгенівська характеристична температура при 273 К.

Згідно з (6) можна показати, що

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

З іншого боку – в долях $\gamma\beta$

$$\frac{d \ln \theta_p}{dT} = -n \gamma \beta, \quad (8)$$

де n – безрозмірний коефіцієнт пропорційності, який для різних речовин інший.

Результати та їх обговорення

Температурна залежність параметрів кристалічних ґраток досліджуваних додекаборидів отрималась такою:

- $a = 7,5091 + 2,8606 \cdot 10^{-5}t + 2,6242 \cdot 10^{-8}t^2$ для TbB₁₂,
- $a = 7,5023 + 3,0636 \cdot 10^{-5}t + 2,6291 \cdot 10^{-8}t^2$ для DyB₁₂,
- $a = 7,4936 + 3,4220 \cdot 10^{-5}t + 2,2248 \cdot 10^{-8}t^2$ для HoB₁₂,
- $a = 7,4854 + 3,3498 \cdot 10^{-5}t + 2,3445 \cdot 10^{-8}t^2$ для ErB₁₂,
- $a = 7,4960 + 3,1555 \cdot 10^{-5}t + 2,5303 \cdot 10^{-8}t^2$ для TuB₁₂,
- $a = 7,4642 + 2,8458 \cdot 10^{-5}t + 2,7628 \cdot 10^{-8}t^2$ для LuB₁₂,
- $a = 7,4713 + 3,3699 \cdot 10^{-5}t + 2,3047 \cdot 10^{-8}t^2$ для UB₁₂,

де t – температура за шкалою Цельсія; $t = \Delta T = (T - 273K)$; a – виражено в Å.

Відповідно залежність $\theta_p(T, V)$ описується співвідношеннями:

- $\theta_p = 993 - 8,249 \cdot 10^{-2} \Delta T$ для TbB₁₂,
- $\theta_p = 1231 - 4,770 \cdot 10^{-2} \Delta T$ для DyB₁₂,
- $\theta_p = 1141 - 6,971 \cdot 10^{-2} \Delta T$ для HoB₁₂,
- $\theta_p = 1454 - 2,514 \cdot 10^{-1} \Delta T$ для ErB₁₂,
- $\theta_p = 1050 - 5,483 \cdot 10^{-2} \Delta T$ для TuB₁₂,
- $\theta_p = 1052 - 1,334 \cdot 10^{-1} \Delta T$ для LuB₁₂,
- $\theta_p = 1223 - 1,154 \cdot 10^{-1} \Delta T$ для UB₁₂,

де θ_p виражене в Кельвінах, $\Delta T = (T - T_0) = (T - 237K)$.

Нагадаємо, що монотонне зменшення параметра кристалічної ґратки в ряді від TbB₁₂ до LuB₁₂ пояснюється лантанидним стисканням в ряді рідкоземельних елементів зі збільшенням числа електронів у них.

Високі значення рентгенівських характеристичних температур пояснюються значною жорсткістю каркасів із атомів бору.

Решта фізичних характеристик подана в таблиці 1. З таблиці 1 видно, що закономірностей у значеннях інших фізичних характеристик не виявлено.

Таблиця 1

Результати досліджень додакаборидів

Додекабориди \ Характеристики	T-bB ₁₂	DyB ₁₂	HoB ₁₂	ErB ₁₂	TuB ₁₂	LuB ₁₂	UB ₁₂	Середнє по групі додекаборидів
γ	4,49	2,00	3,08	9,65	2,69	6,76	4,87	4,79
$\frac{d \ln \theta_p}{dT} \cdot 10^{-5} \text{ 1/K}^*$	8,33...8,83	3,88...3,99	6,03...6,30	1,82...2,08	5,31...5,51	1,25...1,38	9,46...10,12	5,15...5,46
$\gamma \beta \cdot 10^{-5} \text{ 1/K}^*$	5,06...19,89	2,55...8,51	4,44...11,85	1,37...3,82	3,68...11,04	8,32...28,58	6,95...19,12	4,62...14,69
$\frac{\partial \ln \theta}{\partial T} \cdot 10^{-5} \text{ 1/K}^{**}$	-3,27...+10,06	-1,33...+4,52	-1,59...+5,55	-4,52...+17,39	-1,63...+5,53	-4,22...+14,83	-2,51...+9,00	-2,72...+9,55
n^*	1,65...0,44	1,52...0,47	1,36...0,53	1,33...0,54	1,45...0,50	0,15...0,05	1,36...0,53	1,26...0,44

* – в межах температурного дослідження 293–973 K

** – при кімнатній температурі та при $T = 973 \text{ K}$

Незалежність значення γ від температури свідчить про незмінність структури і типу міжатомних зв'язків в досліджуваному інтервалі температур. Значення γ для додекаборидів DyB₁₂, HoB₁₂, TuB₁₂ є правдоподібними. Для TbB₁₂ та UB₁₂ вони ще помірні, а для ErB₁₂ і LuB₁₂ – явно високі.

Варто зауважити, що напівемпіричні формули Грюнайзена і Ліндемана спочатку застосовувалися для простих структур з однотипними атомами. Це не значить, що їх можна застосовувати до додекаборидів.

Дослідження показали, що ангармонізм теплових коливань з підвищенням температури зростає. За абсолютною величиною $\frac{d \ln \theta_p}{dT}$ з підвищенням температури зростає за рахунок зростання неявної та зміни явної її частин.

Універсальна (узагальнююча) міра ангармонізму, порівнюючи з іонними кристалами у 1,4...1,6 раза менша для металів, у 2,4...2,7 раза менша для гекса-

боридів, у 1,4...5,0 разів менша для додекаборидів, що свідчить про зростання тривкості речовин у такому ж порядку.

Безрозмірний параметр n для кожного додекаборида з підвищенням температури зменшується приблизно у 2...3 рази. Це свідчить про те, що універсальна міра ангармонізму в основному вичерпується збільшенням добутку $\gamma \beta$.

Висновки

При визначенні γ використовувалась така рентгенографічна характеристична температура, як функція $\theta_p(T, V)$, яка визначалася через усереднену зведену масу гіпотетичного атома (Fedyshyn and Vadets, 2017). Залежно від використання зведеної маси гіпотетичного атома, вираженої через атомні долі металу та бору, чи атомні долі каркасу шести борів і металу, отримувались різні значення θ_p , які впливали на значення γ . З

цієї причини слід продовжувати пошуки оптимального методу визначення γ та визначення явної міри ангармонізму коливань частинок кристалічної ґратки додекаборидів.

References

- Vadets, D.I., Tymchuk, 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).
- Chipman, D.R. (2004). Temperature Dependence of the Debye Temperatures of Aluminum, Lead, and Beta Brass by an X-Ray Method. *Journal of Applied Physics*, 31(11), 2012–2015. doi: 10.1063/1.1735487.
- 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).