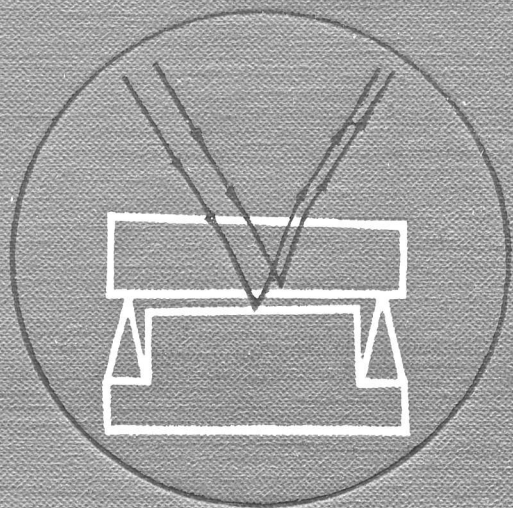


С. И. НОВИКОВА

ТЕПЛОВОЕ
РАСШИРЕНИЕ
ТВЕРДЫХ ТЕЛ



АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ им. А. А. БАЙКОВА

С. И. НОВИКОВА

ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ ТВЕРДЫХ ТЕЛ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

МОСКВА

1974

Тепловое расширение твердых тел. Новикова С. И. Изд-во «Наука», 1974. 1—294

В монографии подробно рассмотрены различные аспекты существующих теорий теплового расширения твердых тел: вопросы взаимосвязи теплового расширения с другими свойствами твердых тел, влияние различных факторов на величину теплового расширения; методы исследования, охватывающие область от 1,5 до 4000° К; экспериментальные результаты исследований теплового расширения элементов периодической системы, полупроводниковых соединений, сталей и железоникелевых сплавов. Представлен большой справочный материал.

Книга рассчитана на широкий круг специалистов в области физики твердого тела и физико-химии.

Таблиц 112, иллюстраций 209, библиогр. 821 назв.

Ответственный редактор
академик А. С. БОРОВИК-РОМАНОВ

ОТ РЕДАКТОРА

Автор настоящей монографии — С. И. Новикова ученица и сотрудница члена-корреспондента АН СССР П. Г. Стрелкова. В научном творчестве Петра Георгиевича заметное место занимают его исследования, посвященные тепловому расширению твердых тел. Им была разработана весьма удачная конструкция дилатометра, пригодного для проведения измерений в широком диапазоне температур, открыто новое явление предплавления и начаты систематические исследования зависимости величин коэффициентов теплового расширения от температуры на монокристаллах. Петр Георгиевич был прекрасным экспериментатором, умевшим находить и исключать источники систематических ошибок в измерениях. Сконструированные им приборы всегда отличались простотой и высокой точностью.

Петр Георгиевич был инициатором написания предлагаемой вниманию читателей монографии. В книге изложены основные представления современной физики твердого тела относительно природы теплового расширения и зависимости последнего от температуры. Автор монографии широко известен своими исследованиями по природе отрицательного коэффициента теплового расширения и уделяет этому вопросу много внимания. С большим знанием дела рассмотрены конструкции дилатометров различных типов. Особенно большую ценность представляет критический анализ существующих в литературе экспериментальных данных по коэффициентам расширения элементов, ряда полупроводниковых соединений и конструкционных материалов. Результаты различных авторов сопоставлены на графиках, и для каждого вещества приведены вычисленные автором монографии средние значения коэффициентов расширения с учетом надежности рассматриваемых данных. Протабулированные таким образом температурные зависимости коэффициентов расширения будут полезны как научным работникам, так и инженерам.

Академик А. С. Боровик-Романов

*Светлой памяти
Петра Георгиевича
Стрелкова*

ОТ АВТОРА

В этой книге предпринята попытка обобщения многих работ, посвященных исследованиям теплового расширения твердых тел. Автором рассматриваются некоторые вопросы теории теплового расширения, анализируются причины появления отрицательного коэффициента расширения, показывается влияние анизотропии кристаллов на тепловое расширение твердых тел. Подробно исследованы причины влияния и само влияние на тепловое расширение различных вкладов (решеточного, электронного, магнитного и др.).

Описаны принципиальные схемы существующих методов исследований теплового расширения, осуществляемых в широком интервале температур — от 1,5 до 4000° К, преимущества и недостатки отдельных методов, предложены наиболее целесообразные области применения.

В книге широко рассматриваются и обобщаются экспериментальные данные по тепловому расширению химических элементов, полупроводниковых соединений, а также некоторых конструкционных материалов (в том числе сталей и железоникелевых сплавов, широко используемых в промышленности).

На основе наиболее достоверных данных автором составлены таблицы коэффициентов теплового расширения в зависимости от температуры для рассмотренных в книге веществ.

Книга имеет справочный характер и будет полезна широкому кругу специалистов, работающих в области физики твердого тела и металловедения в научных учреждениях и в промышленности.

Автор благодарен кандидату физико-математических наук В. В. Ждановой за материал, предоставленный для некоторых разделов первой главы.

ПРИНЯТЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ ¹

<p>β — объемный коэффициент теплового расширения</p> <p>α — линейный коэффициент теплового расширения</p> <p>γ — параметр Грюнайзена</p> <p>γ_0 — низкотемпературный предел γ</p> <p>γ_∞ — высокотемпературный предел γ</p> <p>γ_i — параметр Грюнайзена для i-той моды фононных колебаний</p> <p>T — температура</p> <p>$T_{\text{пл}}$ — температура плавления</p> <p>P — давление</p> <p>V — объем</p> <p>$\frac{\Delta V}{V}$ — относительное изменение объема</p> <p>$\frac{\Delta l}{l}$ — относительное удлинение</p> <p>C_p — теплоемкость при постоянном объеме</p> <p>C_p — теплоемкость при постоянном давлении</p>	<p>χ_T — изотермическая сжимаемость</p> <p>θ — температура Дебая</p> <p>S — энтропия</p> <p>F — свободная энергия</p> <p>E — внутренняя энергия</p> <p>U — потенциальная энергия</p> <p>Φ — термодинамический потенциал</p> <p>μ — химический потенциал</p> <p>R — газовая постоянная</p> <p>k — постоянная Больцмана</p> <p>h — постоянная Планка ($\hbar = \frac{h}{2\pi}$)</p> <p>ν_i — частота i-той моды фононных колебаний</p> <p>q — волновой вектор</p> <p>c_{ij} — упругие постоянные</p> <p>v — скорость</p> <p>κ — теплопроводность</p> <p>H — напряженность магнитного поля</p> <p>E_F — энергия Ферми</p> <p>Γ — постоянная Зоммерфельда</p>
---	---

¹ Во всех случаях, когда указанными в перечне символами обозначены другие величины, в тексте даны специальные пояснения.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ТЕПЛОВОГО РАСШИРЕНИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

§ 1. Микроскопическая теория теплового расширения

Взаимодействие атомов твердого тела складывается из сил электростатического притяжения и сил отталкивания. Силы эти изменяются по-разному при изменении расстояния между взаимодействующими частицами (рис. 1, а). Изменение объема кристаллов при изменении температуры обусловлено несимметричностью результирующего потенциала взаимодействия в кристаллической решетке. Несимметричность или ангармонизм результирующей силы проявляется в решетке как взаимодействие колебаний фононного спектра. Степень изменения объема характеризуется объемным коэффициентом теплового расширения β . По определению коэффициентом теплового расширения называется относительное изменение объема при нагревании тела на 1 градус и записывается в виде

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P,$$

где V — объем твердого тела.

Возможны два способа теоретического рассмотрения теплового расширения кристаллов: микроскопический и феноменологический (термодинамический). Исторически термодинамический способ рассмотрения предшествовал микроскопическому, но для более ясного представления о механизме явления мы сначала обратимся к существующим микроскопическим теориям теплового расширения.

Часто для решения различных задач в теории твердого тела используется простейшая двухатомная модель. В некоторых случаях такая простая модель дает достаточно хорошее приближение не только качественное, но и количественное. Подобная модель была использована Френкелем и Ферми [1, 2] для построения элементарной теории теплового расширения кристаллов.

Рассмотрим взаимодействие двух отдельно взятых атомов, находящихся в состоянии равновесия: сила притяжения равна силе отталкивания. Пусть один атом закреплен. Если вывести второй атом из положения равновесия, то он начнет колебаться относительно некоторого среднего положения. Если сила, возвращающая атом в положение равновесия, пропорциональна смещению, т. е. выполняется закон Гука, то среднее положение атома не будет зависеть от амплитуды его колебаний. Если считать, что колебания атома возникают в результате нагревания, то приходим к выводу о том, что средние размеры такой двухатомной модели тела от температуры не зависят. Потенциальная энергия двух таких атомов представляет собой параболу, которая соответствует гармоническим колебаниям (пунктирная линия, рис. 1, б).

В действительности, энергия взаимодействия двух атомов должна быть изображена резко асимметричной кривой (сплошная линия, рис. 1, б), представляющей собой результат сложения двух разных кривых — кривой, соответствующей притяжению, и кривой, соответствующей отталкиванию атомов (рис. 1, а). Чаще всего потенциальная энергия сил взаимодействия

между атомами описывается с помощью потенциала Леннард — Джонса:

$$U = -\frac{A}{r^m} + \frac{B}{r^n}. \quad (1.1)$$

Здесь A и B — константы, r — расстояние между взаимодействующими атомами. Во всех случаях $n > m$, и чем больше кривая энергии взаимодействия отклоняется от параболы, тем больше это неравенство. Таким образом, для левой части кривой, изображающей потенциальную энергию взаимодействия двух атомов, основную роль играют силы отталкивания, для правой — силы притяжения. r_0 — равновесное расстояние между атомами, соответствующее минимуму потенциальной энергии. Пока амплитуда

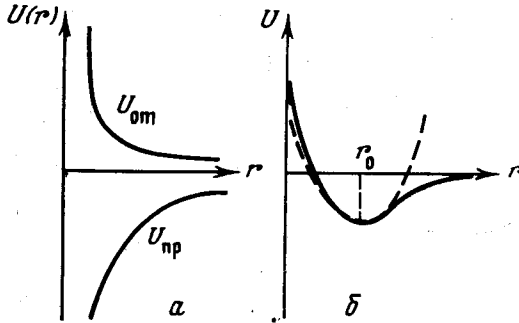


Рис. 1. Потенциальная энергия взаимодействия двух атомов

a — $U_{от}$ — энергия отталкивания, $U_{пр}$ — энергия Кулоновского притяжения; b — сплошная линия — полная потенциальная энергия взаимодействия с учетом ангармонизма, пунктир — гармоническое приближение, r_0 — положение равновесия при $T = 0^\circ \text{К}$

колебаний атома вблизи положения равновесия мала, действующая на него сила пропорциональна смещению $F = -ax$ (гармоническое приближение). С ростом амплитуды колебаний сила отталкивания между атомами при их сближении возрастает быстрее, чем сила притяжения при удалении одного атома от другого. Следовательно, сила, действующая на атом, в этом случае не является линейной функцией смещения [1, 3, 4].

Рассмотрим колебания одного атома относительно другого при заданной полной энергии в классическом приближении. Пусть различные значения полной энергии изображены горизонтальными линиями $W_1, W_2, W_3 \dots$ (рис. 2, а) [1]. В положении равновесия $r = r_0$ потенциальная энергия атома равна нулю, а кинетическая максимальна. Удаляясь от положения равновесия, атом приобретает потенциальную энергию, максимальная величина которой достигается при наибольшем смещении атома из положения равновесия и соответствует точкам пересечения кривой потенциальной энергии с горизонтальной прямой W . По мере возрастания энергии атома W_1, W_2, W_3, \dots , растёт амплитуда его колебаний. При этом смещение атома вправо больше, чем смещение влево. В результате среднее положение между атомами отклоняется от r_0 вправо и тем больше, чем больше полная энергия колеблющегося атома. Следовательно, возрастание полной энергии (или температуры) атома приводит к тому, что среднее расстояние между атомами увеличивается. Применительно к кристаллу это означало бы, что с возрастанием энергии (температуры) он непременно будет расширяться.

На основании этой простой двухатомной модели твердого тела Ферми [2] и Френкелем [1] была выведена элементарная формула для коэффициента теплового расширения. Для малых колебаний атомов кристалла вблизи положения равновесия потенциальную энергию атома $U(r)$ можно разложить в ряд по степеням смещения атомов относительно положения равновесия. Ангармонизм в этой двухатомной модели будет учитываться членом третьего порядка в разложении потенциальной энергии:

$$U(r) = U(r_0) + \left(\frac{dU}{dr}\right)_{r_0} (r_1 - r_0) + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2U}{dr^2}\right)_{r_0} (r_1 - r_0)^2 + \frac{1}{6} \left(\frac{d^3U}{dr^3}\right)_{r_0} (r_1 - r_0)^3 + \dots \quad (1.2)$$

Положим

$$U(r_0) = U_0; \quad \left(\frac{d^2U}{dr^2}\right)_{r_0} = a; \quad -\frac{1}{2}\left(\frac{d^3U}{dr^3}\right)_{r_0} = b; \quad r_1 - r_0 = x.$$

Тогда, учитывая $\left(\frac{dU}{dr}\right)_{r_0} = 0$, получим

$$U(r) \simeq U_0 + \frac{1}{2}ax^2 - \frac{1}{3}bx^3 = U_0 + \Delta U, \quad (1.3)$$

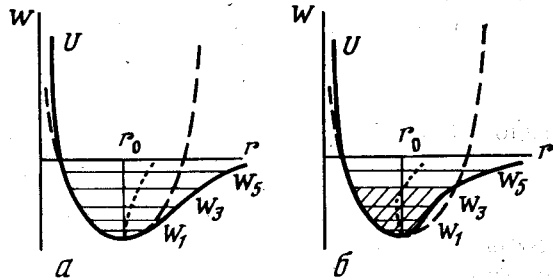
где

$$\Delta U = \frac{1}{2}ax^2 - \frac{1}{3}bx^3.$$

Коэффициент a обычно называют коэффициентом квазиупругой связи, коэффициент b — коэффициентом ангармоничности.

Рис. 2. Полная энергия двух атомов

$U = f(r)$ — кривая потенциальной энергии, штриховая линия — гармоническое приближение; точки — смещение положения равновесия при изменении полной энергии; a — обычный вид кривой $U = f(r)$; b — возможный вид кривой $U = f(r)$, допускающий отрицательный коэффициент теплового расширения



Сила, действующая на колеблющийся атом со стороны закрепленного атома, равна

$$F \simeq -\frac{d(\Delta U)}{dx} = -ax + bx^2. \quad (1.4)$$

Здесь к члену, пропорциональному смещению, добавляется член, приближенно учитывающий асимметрию силы взаимодействия между атомами. Добавочный член в первом приближении пропорционален коэффициенту ангармоничности b . Добавочная сила имеет тот же знак, что и коэффициент ангармоничности b . Абсолютная величина поправки тем больше, чем больше смещение x .

Среднее значение силы, действующей на колеблющийся атом, равно нулю, т. е.

$$\bar{F} = -a\bar{x} + b\bar{x}^2 = 0,$$

при этом среднее значение смещения

$$\bar{x} = \frac{b\bar{x}^2}{a}.$$

Если не учитывать квадратичную поправку (считать $b = 0$), то среднее смещение будет равно нулю. С точностью до величин второго порядка величину \bar{x}^2 можно заменить ее значением в гармоническом приближении ($b = 0$). Тогда средняя потенциальная энергия тепловых колебаний $1/2ax^2$ будет равна $1/2kT$, т. е.

$$\bar{x} = \frac{b}{a}\bar{x}^2 = \frac{b}{a}\frac{kT}{a} = \frac{b}{a^2}kT \quad (1.5)$$

(здесь k — постоянная Больцмана, T — температура).

Коэффициент теплового расширения для двухатомной модели α может быть определен как отношение среднего смещения $r_1 - r_0$ к исходному расстоянию между атомами r_0 , т. е.

$$\alpha = \frac{r_1 - r_0}{r_0} \frac{1}{T} = \frac{\bar{x}}{r_0} \frac{1}{T}.$$

Используя (1.5) для \bar{x} , получаем

$$\alpha = \frac{k}{r_0} \frac{b}{a^2}. \quad (1.6)$$

Из (1.6) видно, что действительно в случае отсутствия ангармонизма ($b = 0$) коэффициент расширения α равен нулю¹.

Это же выражение для коэффициента теплового расширения можно получить и более строгим путем. Вернемся к соотношениям для добавочного члена потенциальной энергии взаимодействия (1.3) $\Delta U = 1/2ax^2 - 1/3bx^3$ и для силы взаимодействия (1.4)

$$F = \frac{dU}{dx} = -ax + bx^2.$$

Вероятность отклонения атома из положения равновесия на величину x , согласно Больцману, выражается как

$$f(x) = A \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) = A \exp\left(-\frac{ax^2}{2kT}\right) \exp\left(\frac{bx^3}{3kT}\right).$$

Разложив в ряд последний множитель, получим

$$f(x) \simeq A \exp\left(-\frac{ax^2}{2kT}\right) \left(1 + \frac{bx^3}{3kT}\right).$$

Коэффициент A в выражении для $f(x)$ можно определить из условия нормировки на единицу вероятности отклонения из положения равновесия, т. е.

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) dx = A \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{ax^2}{2kT}\right) \left(1 + \frac{bx^3}{3kT}\right) dx = 1.$$

Интеграл от $\frac{bx^3}{3kT} = 0$, так как функция x^3 нечетная. Поэтому

$$A = \sqrt{\frac{a}{2\pi kT}}.$$

Среднее отклонение атома из положения равновесия

$$\bar{x} = \int_{-\infty}^{\infty} xf(x) dx = \sqrt{\frac{a}{2\pi kT}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{ax^2}{2kT}\right) \left(x + \frac{bx^4}{3kT}\right) dx.$$

Так как $\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{ax^2}{2kT}\right) x dx = 0$ (подынтегральная функция нечетная),

$\bar{x} = \frac{bkT}{a^2}$, что совпадает с соотношением (1.5). Отсюда коэффициент теплового расширения

$$\alpha = \frac{\bar{x}}{r_0 T} = \frac{k}{r_0} \frac{b}{a^2}.$$

Как и в предыдущем случае, мы получили ту же самую формулу для α (см. 1.6). Из (1.6) следует, что коэффициент теплового расширения α прямо пропорционален коэффициенту ангармоничности и имеет одинаковый с ним знак. Численное же значение коэффициента теплового расширения определяется, однако, не только величиной b , но также и величиной коэффициента квазиупругой связи a [6].

Мы рассмотрели вывод формулы для коэффициента теплового расширения в случае двухатомной модели твердого тела. Несмотря на элемен-

¹ В работе [5] было показано, что коэффициент теплового расширения не обращается в нуль в гармоническом приближении, если поле фононов квантовано.

тарность модели и ряд допущений, сделанных при выводе формулы (1.6), она дает правильный порядок величины коэффициента теплового расширения [1].

Дальнейшим шагом в развитии микроскопической теории теплового расширения послужил переход от двухатомной модели твердого тела к рассмотрению теплового расширения цепочки атомов. Первый расчет такого ряда был проделан Сома и Ожи [7], которые, вначале рассмотрели обычную двухатомную модель, приняв для потенциала взаимодействия непараболическую функцию, и вывели формулу для коэффициента теплового расширения в виде

$$\alpha = \frac{1}{r_0} \frac{k}{4A^2D} \varepsilon, \quad (1.7)$$

где r_0 — межатомное расстояние; A — некоторая постоянная, зависящая от формы кривой, характеризующей потенциальную энергию вблизи точки равновесия; D — энергия диссоциации; ε — величина, связанная с температурой плавления $T_{пл}$ ($\varepsilon^2 = 4A^2D/kT_{пл}$). Далее авторы показали, что обобщение выбранного ими потенциала на случай кристаллической решетки с $3N$ степенями свободы приводит к такому же выражению для коэффициента теплового расширения, что и в случае простейшей модели линейного осциллятора.

Расчет коэффициентов теплового расширения, выполненный по формуле (1.7), дает хорошее согласие с экспериментальными данными для коэффициентов теплового расширения металлов с гранецентрированными решетками и несколько худшее согласие с экспериментальными данными для металлов с объемноцентрированными решетками.

Большой интерес представляет работа Макдональда и Роя [8]. Авторы методами статистической термодинамики рассмотрели тепловое расширение линейной цепочки атомов, взаимодействующих только с ближайшими соседями. Энергию взаимодействия частиц они описывали с помощью потенциала Леннарда — Джонса ($U = -A/r^m + B/r^n$). Авторы получили для коэффициента теплового расширения линейной цепочки выражение

$$\alpha = \frac{k}{2} \left(\frac{m+n+3}{mnD} \right), \quad (1.8)$$

где D — энергия диссоциации. Путем несложных преобразований можно, однако, показать [6], что эта формула идентична полученному нами ранее выражению для коэффициента теплового расширения в случае двухатомной модели (формула (1.6)). Это совпадение показывает, что элементарный расчет, проведенный для простейшей модели твердого тела, дает столь же правильные результаты, что и расчет, требующий громоздких вычислений. В работе [8] проведен подробный анализ экспериментальных данных по тепловому расширению некоторых металлов с объемно- и гранецентрированной решетками. Авторы получили хорошее согласие экспериментальных данных по коэффициентам теплового расширения для этих решеток с расчетными величинами, полученными по формуле (1.8). Во всех рассмотренных случаях величина $k/2[(m+n+3)/(mn)]$ остается практически постоянной, т. е. коэффициент теплового расширения обратно пропорционален энергии диссоциации. Этот факт хорошо известен и оправдывается на опыте; действительно, чем больше энергия диссоциации (чем выше температура плавления), тем меньше коэффициент теплового расширения.

В работах [9, 10] был проведен расчет для двухатомной модели и для модели линейной цепочки в квантовомеханическом приближении, что позволило получить температурную зависимость для коэффициента теплового расширения. В результате оказалось, что коэффициент теплового расширения изменяется с температурой как теплоемкость, т. е. $\alpha(T) \sim C_v(T)$. Аналогичное соотношение было получено в работе [11] для линейной цепочки методом термодинамических функций Грина. Этот результат совпадает

с выводом, полученным в термодинамической теории теплового расширения (глава 1, § 2).

Микроскопическая теория теплового расширения развита только для очень простых моделей — для двухатомной и для линейной модели твердого тела. Обобщение теории на трехмерный случай реального кристалла представляет очень большие трудности.

В работе [12] была предпринята попытка приблизить модель линейной цепочки к реальному кристаллу. Для этого было сделано два предположения: 1) линейная цепочка атомов имеет плотную упаковку¹, 2) цепочка атомов не является строго одномерной в том смысле, что каждый отдельный атом имеет три степени свободы. Расчет был проведен на примере аргона, для которого известен потенциал межатомного взаимодействия. Полученная величина коэффициента расширения $6,27 \cdot 10^{-4} \text{ град}^{-1}$ находится в хорошем согласии с экспериментальным значением $\alpha = (6,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$ при 80° К .

§ 2. Феноменологическая теория теплового расширения

Рассмотреть вопрос о тепловом расширении можно также и в чисто термодинамическом аспекте. Из соотношения, связывающего термодинамические величины [13], следует:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = - \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T, \quad (1.9)$$

где S — энтропия; P — давление. Преобразовав (1.9) с помощью якобианов, получим

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = - \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T,$$

или

$$\frac{\beta}{\chi_T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T, \quad (1.10)$$

где $\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ — изотермическая сжимаемость.

Так как теплоемкость при постоянном объеме

$$C_v = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V,$$

то из (1.10) следует:

$$\beta = - \frac{C_v \chi_T}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S.$$

Перепишем полученное выражение в виде

$$\beta = - \left(\frac{\partial \ln T}{\partial \ln V}\right)_S \frac{C_v \chi_T}{V}, \quad (1.11)$$

где

$$-\left(\frac{\partial \ln T}{\partial \ln V}\right)_S = \gamma. \quad (1.12)$$

Здесь γ — характеризует изменение температуры тела при адиабатическом изменении объема.

Впервые соотношение (1.12) было выведено Грюнайzenом [14, 15]. На основе уравнения состояния, полученного Ми [16], для одноатомного твердого тела Грюнайзен вывел фундаментальный закон, связывающий коэффициент теплового расширения с другими термодинамическими величинами.

¹ Такая цепочка отвечает линейному расположению атомов в твердом теле в направлении плотнейшей упаковки.

Грюнайзен основывался на выражении свободной энергии в приближении Дебая [17]:

$$F = U_0 + 3RT \cdot 3 \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 \int_0^{\frac{\theta}{T}} f(x) x^2 dx = U_0 + 3RT \left[f \left(\frac{T}{\theta} \right) - \frac{1}{3} D \left(\frac{T}{\theta} \right) \right], \quad (1.13)$$

где

$$f(x) = \ln [1 - \exp(-x)],$$

$$D(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{\zeta^3}{\exp \zeta - 1} d\zeta.$$

U_0 — энергия нулевых колебаний, которая является функцией только объема. Воспользовавшись термодинамическим соотношением

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T,$$

из (1.13) получим

$$P = - \left(\frac{\partial U_0}{\partial V} \right)_T - \frac{1}{\theta} \left(\frac{\partial \theta}{\partial V} \right)_T 3RT D \left(\frac{\theta}{T} \right). \quad (1.14)$$

Используя выражение для внутренней энергии в приближении Дебая $E = 3RT D(\theta/T)$, получим

$$\left(P + \frac{\partial U_0}{\partial V} \right) V = - \frac{\partial \ln \theta}{\partial \ln V} E = \gamma E, \quad (1.15)$$

где величина

$$\gamma = - \frac{\partial \ln \theta}{\partial \ln V} \quad (1.16)$$

известна как параметр Грюнайзена, характеризующий изменение температуры Дебая с изменением объема.

Дифференцируя (1.15) по T при постоянном объеме, будем иметь

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V V = \gamma C_v. \quad (1.17)$$

Из (1.17) и термодинамического соотношения

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = - \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T}$$

окончательно получим

$$\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \gamma \frac{C_v}{V} \left[- \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \right]$$

или

$$\beta = \gamma \frac{C_v}{V} \chi_T. \quad (1.18)$$

Таким образом, мы получили соотношение Грюнайзена, связывающее коэффициент теплового расширения с другими термодинамическими величинами (здесь V — молекулярный объем).

В работе Грюнайзена была установлена связь между параметром γ и показателями степени m и n в выражении для потенциальной энергии взаимодействия (1.1)

$$\gamma = \frac{1}{6} \frac{(n+1)(n+2)\psi_n - (m+1)(m+2)\psi_m}{(n+1)\psi_n - (m+1)\psi_m}, \quad (1.19)$$

где ψ_n и ψ_m — структурные факторы, зависящие от n и m и определяющие частоты колебаний атомов в твердом теле. Для гомеоплярных и простей-

ших ионных решеток $\psi_m \ll \psi_n$. В этом случае (1.19) сводится к выражению

$$\gamma = \frac{n+2}{6}. \quad (1.20)$$

Если величиной ψ_m нельзя пренебречь, γ будет возрастать по мере роста ψ_m . В предельном случае $\psi_m = \psi_n$

$$\gamma = \frac{m+n+3}{6}. \quad (1.21)$$

Из (1.20) и (1.21) следует, что γ — величина постоянная для данного вещества.

Вычисления γ , проделанные по формуле (1.20) Грюнайzenом для целого ряда веществ, показали, что γ по порядку величины колеблется от 1 до 3.

Температурную зависимость коэффициента теплового расширения можно установить из соотношения (1.18). Так как γ в приближении Грюнайzenа от температуры не зависит, а χ_T и V являются слабыми функциями температуры, то температурный ход коэффициента теплового расширения будет определяться температурным ходом теплоемкости. Это означает, что при $T \rightarrow 0^\circ \text{K}$ коэффициент теплового расширения тоже стремится к нулю. При высоких температурах коэффициент теплового расширения стремится к постоянной величине.

Простой вывод предельных значений коэффициентов теплового расширения при высоких и низких температурах дан в книге Ландау и Лифшица [13]. Термодинамический потенциал при низких температурах можно записать как

$$\Phi = \Phi_0(P) - \frac{\pi^2 T^4 V_0(P)}{30 (\hbar \bar{v})^3},$$

где $\Phi_0(P)$ — не зависящая от температуры часть термодинамического потенциала, $\bar{v} = \bar{v}(P)$ — скорость звука.

Выразив объем через термодинамический потенциал

$$V = \frac{\partial \Phi}{\partial P} = V_0(P) - \frac{\pi^2 T^4}{30 \hbar^3} \frac{d}{dP} \left(\frac{V_0}{\bar{v}^3} \right),$$

получаем следующее выражение для коэффициента расширения:

$$\beta = - \frac{2\pi^2 T^3}{15 \hbar^3 V_0} \frac{d}{dP} \left(\frac{V_0}{\bar{v}^3} \right). \quad (1.22)$$

Из последнего выражения видно, что при низких температурах коэффициент теплового расширения пропорционален кубу температуры.

При высоких температурах термодинамический потенциал выражается как

$$\Phi = \Phi_0(P) - C_v T \ln T + C_v T \ln \hbar \bar{v}(P).$$

Для коэффициента теплового расширения аналогично предыдущему имеем

$$\beta = \frac{C_v}{V_0 \bar{v}} \frac{d\bar{v}}{dP}. \quad (1.23)$$

Из (1.22) и (1.23) следует, что знак коэффициента теплового расширения будет определяться знаком производной частоты фононного спектра по давлению или объему.

Экспериментальные данные по температурной зависимости коэффициента теплового расширения в широком интервале температур показали, что в области низких температур β уменьшается быстрее при понижении температуры, чем это следует из закона Грюнайzenа, а в области высоких температур продолжает медленно расти.

Невыполнимость закона Грюнайzenа при низких температурах впервые была показана Линдеманом [18] при изучении теплового расширения ка-

менной соли. Особенно много данных по отклонению от закона Грюнайзена было получено в последнее десятилетие, когда широко развернулось исследование физических свойств твердых тел при низких и высоких температурах (см. рис. 3).

Из этих экспериментальных данных следовало, что соотношение Грюнайзена (1.18) требует уточнения. В более общем виде связь коэффициента теплового расширения с другими термодинамическими величинами была получена Гилварри [19] в результате дифференцирования соотношения (1.15) по температуре, учитывая, что $\gamma = \gamma(T)$. В этом случае выражение для β имеет вид

$$\beta = \gamma \frac{C_v \chi_T}{V} + \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_V \frac{E \chi_T}{V}. \quad (1.24)$$

Из этого соотношения выражение, полученное Грюнайзеном для β , следует как частный случай при $\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_V = 0$.

Из всего изложенного следует, что постоянная Грюнайзена γ является важным параметром при построении теории твердого тела. Она входит в уравнение состояния (1.15). С помощью γ можно связать различные термодинамические величины. Кроме соотношения (1.12), которое является наиболее простым, параметр Грюнайзена можно записать в следующем виде:

$$\gamma(TV) = \frac{V}{C_v} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{V}{C_v} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{V}{T} \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V.$$

На основании (1.18) можно сделать вывод, что параметр γ является мерой ангармоничности сил, действующих в кристалле, так как все остальные величины в правой части (1.18) получают в гармоническом приближении.

Чаще всего значения γ вычисляются из соотношения (1.18), в которое входят экспериментально определяемые величины. Однако следует помнить, что вычисленное таким образом γ совпадает с параметром Грюнайзена, входящим в уравнение состояния (1.15), только в том случае, если γ не зависит от температуры. Например, в температурной области $\theta < T < 2\theta$ (§ 3).

В работах [20—22] предложены приближенные формулы для вычисления γ , основанные на различных предположениях о конкретных моделях твердого тела. В [23] по этим формулам вычислены значения γ для 58 элементов, которые сравниваются со значениями, полученными из соотношения (1.18). Критическая оценка этих соотношений проведена в работе [24]. В [25, 26] предложена схема вычисления параметра Грюнайзена на основании данных упругих постоянных второго и третьего порядков. Значения параметра Грюнайзена, вычисленные таким образом, неплохо согласуются со значениями γ , полученными из соотношения (1.18) [27]. В работе [28] разработан прямой метод определения γ , основанный на измерении скорости ударной волны в металлах.

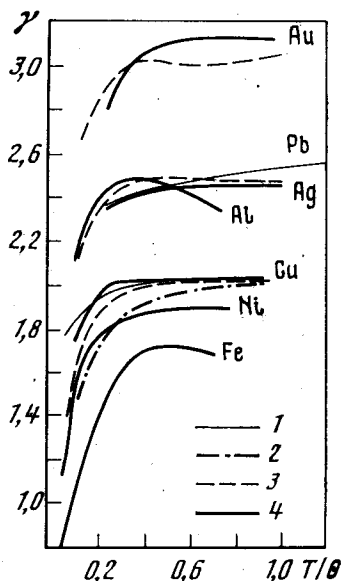


Рис. 3. Отклонение от закона Грюнайзена. Зависимость параметра Грюнайзена от температуры γ
1 — [29], 2 — [30], 3 — [31], 4 — [32]

§ 3. Решеточный¹ вклад в тепловое расширение

Коэффициент теплового расширения связан со свободной энергией следующим термодинамическим соотношением:

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial P \partial T} \right). \quad (1.25)$$

Известно, что свободная энергия является функцией аддитивной. Для твердого тела эта функция может рассматриваться как сумма свободных энергий: кристаллической решетки (фононов), электронного газа, магнетонов и т. п., т. е. $F = F_L + F_e + F_m + \dots$. В соответствии с (1.25) коэффициент теплового расширения твердого тела также будет функцией аддитивной:

$$\beta = \beta_L + \beta_e + \beta_m + \dots \quad (1.26)$$

Индексы L , e и m означают решеточный, электронный и магнитный вклады.

Параметр Грюнайзена при этом не является аддитивной функцией, а представляет собой средневзвешенную функцию отдельных вкладов γ_k

$$\gamma = \frac{\sum_k \gamma_k C_k}{\sum_k C_k},$$

здесь C_k — теплоемкость отдельных вкладов, соответствующих решеточной теплоемкости, электронной теплоемкости и т. п.

При различных температурах для разных веществ решеточный, электронный и магнитный вклады в величину коэффициента теплового расширения будут играть различную роль. Как правило, для температур $T > 0,1 \theta$ основную роль в тепловом расширении играет решеточный вклад. В области низких температур $T < 0,1 \theta$ для металлов электронный вклад становится сравнимым с решеточным и при $T \rightarrow 0^\circ \text{K}$ становится преобладающим. Для магнитных веществ магнитный вклад может быть сравним как с решеточным, так и с электронным при соответствующих температурах. Температурная зависимость коэффициента расширения определяется доминирующим вкладом в тепловое расширение согласно соотношению (1.18).

Решеточный вклад в тепловое расширение появляется в результате ангармонизма действующих в кристалле сил, или, иными словами, в результате взаимодействия колебаний кристаллической решетки (взаимодействия фононов).

Как было показано в § 2, при исследовании температурной зависимости коэффициента теплового расширения необходимо учитывать температурную зависимость параметра Грюнайзена в соотношении

$$\beta_L = \gamma_L \frac{C_{vL} \chi_T}{V}.$$

Индекс L означает решеточный вклад в исследуемые величины.

Особенно детально вопрос об изменении γ_L с температурой применительно к кристаллическим решеткам различного типа был теоретически рассмотрен Барроном [33, 34]. Он использовал для этого динамическую теорию кристаллических решеток Борна — Кармана и рассматривал γ_L как средневзвешенное из γ_i , где $\gamma_i = - \frac{d \ln v_i}{d \ln V}$ — параметр Грюнайзена для i - моды фононных колебаний.

¹ Термины «решеточный вклад», применяемые здесь, и далее — «электронный вклад» и «магнитный вклад» употребляются условно, а не предлагаются как окончательная терминология. Для аналогичных понятий в английской литературе используются выражения: «lattice contributions», «electronic contributions», «magnetic contributions»; в немецкой литературе — «Der Gitteranteil», «Der Elektronenanteil», «Der magnetischen Anteil».

При этом

$$\gamma_L = \frac{\sum \gamma_i C_i}{C_{vL}},$$

где C_i — весовой фактор (теплоемкость i -моды).

Величина весового фактора зависит от температуры, что может обуславливать сильную температурную зависимость γ_L . В [33] были вычислены высокотемпературный и низкотемпературный пределы для решеток различного типа. Для достаточно низких температур, где основную роль играют акустические колебания решетки.

$$\gamma_i = - \frac{d \ln V^{-1/3} v_i}{d \ln V},$$

где v_i — скорость распространения колебания в i -м направлении ($i = 1, 2, 3$) Низкотемпературный предел параметра Грюнайзена при этом выражается как

$$\gamma_0 = \frac{\iint \sum_i^3 \gamma_i v_i^{-3} d\Omega}{\iint \sum_i^3 v_i d\Omega}, \quad (1.27)$$

интегрирование проводится по всем направлениям в кристалле (Ω — телесный угол). Высокотемпературный предел параметра γ :

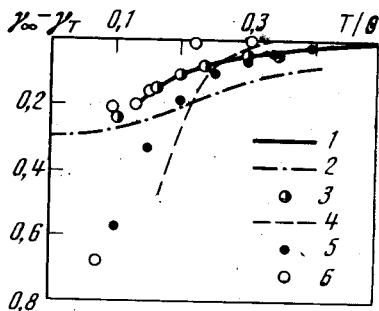
$$\gamma_\infty = \frac{1}{3N} \sum_i^{3N} \gamma_i, \quad (1.28)$$

где N — число частиц в кристалле.

Баррон показал, что значительное изменение γ должно наблюдаться при температурах около $0,2\theta$. Для кубической плотной упаковки атомов в предположении центральных сил взаимодействия разность между значениями γ_∞ и γ_0 , согласно Баррону, составляет $0,3$. Качественно этот вывод согласуется с поведением γ_L , наблюдавшимся у металлов (рис. 4). Для тяжелых твердых инертных газов, по Баррону, $\gamma_\infty - \gamma_0 = 0,15$.

Рис. 4. Температурная зависимость параметра γ для меди; $\gamma_\infty \equiv \gamma$, вычисленному по (1.18) из экспериментальных данных при $T = \theta$; $\gamma_T = \gamma$, вычисленному по (1.18) из экспериментальных данных при температуре T

Теоретические кривые: 1 — для модели ближайших соседей; 2 — для непрерывной модели. Экспериментальные значения: 3 — [29], 4 — [30], 5 — [31], 6 — [32]



В работе [35] была разработана квантовая теория теплового расширения твердых тел. Авторами было получено аналитическое выражение для параметра Грюнайзена.

В области высоких температур детальный анализ температурной зависимости коэффициента теплового расширения был проведен Флетчером [36]. Он рассмотрел возможные причины отклонения экспериментальных данных от соотношения Грюнайзена при высоких температурах. В соответствии с работой [36] проанализируем уравнение (1.15) при условии, что $P = 0$

$$V \frac{\partial U_0}{\partial V} = \gamma_L E_L. \quad (1.29)$$

Полагая $V = V_0$ при $T = 0^\circ \text{K}$, разложим левую часть уравнения в ряд Тейлора по малым отклонениям от V_0 . Введем обозначения $G = V \frac{\partial U_0}{\partial V}$; $V - V_0 = \Delta V$. Тогда

$$G(V) = G(V_0) + \Delta V G'(V_0) + \frac{(\Delta V)^2}{2} G''(V_0) + \dots \quad (1.30)$$

Рассмотрим каждый член ряда в отдельности.

$G(V_0) = 0$, в том случае, если предположить, что атомы остаются в их положениях равновесия при $T = 0^\circ \text{K}$, так как при этом $\frac{\partial U_0}{\partial V} = 0$.

$$G'(V_0) = \left[\frac{\partial U_0}{\partial V} + V \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right] = - \frac{1}{V \frac{\partial V}{\partial P}} = \frac{1}{\chi_{T=0}}$$

$$G''(V_0) = 2 \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} + V \frac{\partial^3 U}{\partial V^3} = - \frac{2x}{V_0 \chi_{T=0}}$$

$$x = - \frac{V_0^2 \chi_{T=0}}{2} \cdot \frac{\partial^3 U_0}{\partial V^3} - 1.$$

Таким образом, используя полученные выше выражения для производных от $G(V)$ из (1.29) и (1.30), получим:

$$\frac{\Delta V}{\chi_{T=0}} \left[1 - x \frac{\Delta V}{V_0} + \dots \right] = \gamma_L E_L. \quad (1.31)$$

Разделим обе части этого уравнения на V_0 :

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{\chi_{T=0} \gamma_L \frac{E_L}{V_0}}{1 - x \frac{\Delta V}{V_0}}$$

Из (1.31) видно, что в первом приближении $\Delta V = \gamma_L E_L \chi_{T=0}$, тогда

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{\chi_{T=0} \frac{\gamma_L E_L}{V_0}}{1 - x \frac{\gamma_L E_L \chi_{T=0}}{V_0}}. \quad (1.32)$$

Для одноатомного твердого тела, рассматриваемого как упругий континуум по теории Дебая

$$E_L = 3RTD\left(\frac{\theta}{T}\right); \quad \gamma_L = - \left(\frac{\partial \ln \theta}{\partial \ln V} \right)_T,$$

где $D(\theta/T)$ — дебаевская функция. При достаточно высоких температурах эта функция будет постоянной. В этом случае (1.32) переписется в виде

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{AT}{1 - xAT + \dots}, \quad (1.33)$$

где $A = -3 \left(\frac{\chi_{T=0}}{V_0} \right) \gamma_L R D\left(\frac{\theta}{T}\right)$ — постоянная. Из (1.33) следует, что относительное изменение объема с температурой не является линейной функцией последней при достаточно высоких температурах. Следовательно, коэффициент теплового расширения не будет величиной постоянной.

Несмотря на недостаточную строгость вывода соотношения (1.33), полученный результат качественного согласуется с экспериментальными данными для теплового расширения при высоких температурах (рис. 5).

Более наглядный анализ причин, вызывающих нелинейную зависимость теплового расширения от температуры, был проведен Юстербруком [37].

Он учел влияние ангармоничности на величину свободной энергии и получил хорошее согласие теории с экспериментальными данными для простых веществ. Следуя работе [37], рассмотрим вновь выражение для коэффициента теплового расширения (1.18)

$$\beta_L = \gamma_L \frac{C_{vL} \chi_T}{V}.$$

Ранее полагали, что ангармонизм в этом выражении учитывается только параметром γ_L . Известно, однако, что при высоких температурах ангармонический вклад в теплоемкость становится заметным. В связи с этим исследуем произведение $\gamma_L C_{vL}$.

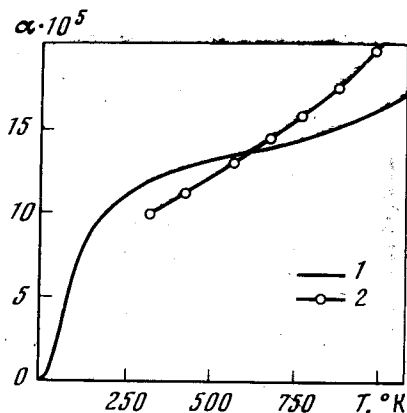


Рис. 5. Тепловое расширение KCl

1 — теоретическая кривая, рассчитанная по (1.33); 2 — экспериментальные значения [38]

Исходя из выражения для свободной энергии при высоких температурах

$$F = 3RT \left[\ln \left(\frac{\nu}{kT} \right) - BkT \right] \quad (1.34)$$

(здесь ν — среднегеометрическая частота нормальных колебаний при малых амплитудах) и учитывая, что

$$C_{vL} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V; \quad S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V,$$

будем иметь

$$C_{vL} = 3R(1 + 2BkT), \quad (1.35)$$

где B — величина, не зависящая от температуры и отражающая эффект ангармоничности.

Используя (1.12) и (1.34) и термодинамические соотношения, приведенные выше, получим

$$\gamma_L C_{vL} = V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = V \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = 3R\gamma_L \left(1 + 2BkT \frac{\epsilon}{\gamma} \right), \quad (1.36)$$

где $\gamma = - \frac{d \ln \nu}{d \ln V}$; $\epsilon = \frac{d \ln B}{d \ln V}$.

Из выражений (1.35) и (1.36) следует, что дополнительный рост $\gamma_L C_{vL}$ при высоких температурах за счет ангармонизма больше в ϵ/γ раз, чем для теплоемкости. По оценке Юстербука ϵ порядка 2—3. Применение изложенной теории к меди, серебру и золоту дано в гл. 3, § 1.

Из проведенного анализа следует, что нелинейная температурная зависимость коэффициента теплового расширения в области высоких температур объясняется вкладом ангармонических членов в термодинамические величины в этой области.

§ 4. Природа отрицательного коэффициента расширения (решеточный вклад)

В первом параграфе было показано, что знак коэффициента теплового расширения определяется знаком коэффициента ангармоничности b (1.6). Обычно считается, что b — величина положительная и, следовательно, коэффициент теплового расширения положителен, т. е. при нагревании тела расширяются. Это положение подтверждалось многочисленными экспериментальными результатами. Однако за последние годы было установлено, что целая группа веществ в некоторой области температур имеет отрицательный коэффициент теплового расширения, например, см. рис. 106, б, 120, а.

Для кристаллов структурного типа алмаза и сфалерита появление отрицательных значений коэффициента расширения объясняется особенностями

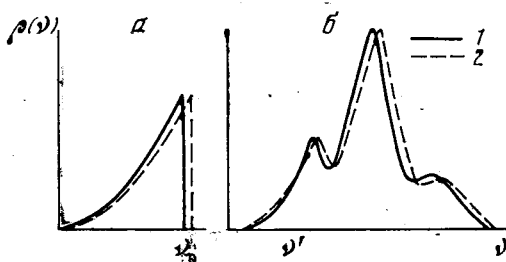


Рис. 6. Функция распределения частот фононного спектра]

1 — $P = 0$, 2 — $P > 0$; а — приближение Дебая, б — возможный вариант [39]

фононного спектра. Наиболее ясно представить себе появление отрицательного коэффициента расширения можно на примере взаимодействия двух атомов. На рис. 2, б показан возможный вид потенциальной энергии двух атомов, который допускает появление отрицательного коэффициента расширения (ср. с рис. 2, а). При некотором значении полной энергии (заштрихованная полоса) характер взаимодействия атомов изменяется таким образом, что коэффициент ангармоничности меняет знак, становясь отрицательным. Это означает, что при изменении расстояния между частицами силы притяжения растут быстрее, чем силы отталкивания. В результате при температурах, соответствующих этому значению полной энергии, коэффициент теплового расширения становится отрицательным, т. е. с увеличением температуры расстояние между атомами уменьшается. Максимальное абсолютное значение отрицательного коэффициента расширения соответствует перегибу на кривой потенциальной энергии.

Вид потенциала взаимодействия частиц в твердом теле определяет характер распределения частот фононного спектра. Как указывалось выше (§ 3, формулы (1.22), (1.23), знак коэффициента теплового расширения определяется знаком производной $\frac{d\nu}{dP}$. При $\frac{d\nu}{dP} > 0$ коэффициент теплового расширения положителен. Условие $\frac{d\nu}{dP} > 0$ выполняется при дебаевском распределении частот: $\rho(\nu) = \nu^2$. При наложении давления обрезающая частота ν_{\max} сдвигается в область больших значений. Так как общее число колебаний фононного спектра остается постоянным, то на любом участке спектра $\frac{d\nu}{dP} > 0$ (рис. 6). Известно, что реальное распределение частот в спектре твердого тела существенно отличается от дебаевского. Поэтому в реальном случае нельзя автоматически переносить результат, полученный для высокочастотного конца спектра на другие его участки. Возможно такое распределение $\rho(\nu)$, при котором для высоких частот $\left(\frac{d\nu}{dP}\right)_\rho > 0$, в то время как для низких частот может осуществляться условие $\left(\frac{d\nu}{dP}\right)_\rho < 0$ (рис. 6, б). В этом случае в области температур, при которой

возбуждены все колебания с частотами до ν' , а колебания с частотами $\nu > \nu'$ не возбуждены, коэффициент расширения β будет отрицательным. Это соответствует такому значению энергии кристалла, при котором меняет знак коэффициент агармоничности. Из соотношений термодинамики следует:

$$\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{dS}{dP} \right)_T,$$

где S — энтропия. В данном случае в области температур, где коэффициент расширения отрицателен $\left(\frac{dS}{dP} \right)_T > 0$, т. е. число низкочастотных колебаний возрастает с увеличением давления. Напомним, что коэффициент теплового расширения связан с другими термодинамическими величинами соотношением Грюнайзена

$$\beta_L = \gamma_L \frac{C_{vL} \chi_T}{V}.$$

Все величины, входящие в правую часть этого равенства, существенно положительны. Следовательно, знак коэффициента расширения будет определяться знаком параметра Грюнайзена γ ; γ определяется как средневзвешенное из γ_i , соответствующих частотам нормальных колебаний фононного спектра (§ 3). При этом

$$\gamma_i = -\frac{d \ln \nu_i}{d \ln V}, \quad (1.37)$$

т. е. окончательно знак γ_i , а следовательно, и знаки γ и β определяются знаком производной $\frac{d \nu_i}{d V}$.

Впервые возможность существования отрицательного объемного коэффициента расширения наиболее полно была рассмотрена Блекманом [40—42]. Его теория была построена в квазигармоническом приближении. Еще в работах Дейля [43] и Баррона [33] указывалось, что для определенных типов поперечных акустических волн γ_i может стать отрицательным. В связи с этим было необходимо исследовать условия, при которых вклад отрицательных γ_i мог привести к отрицательному значению параметра Грюнайзена γ .

Для вычисления γ_i Блекман воспользовался соотношением, полученным в работе [33], где γ_i зависит только от скорости распространения упругих волн, что справедливо для области низких температур

$$\gamma_i = -\frac{1}{6\rho\nu_i^2} \left[\frac{d(\rho\nu_i^2 r)}{dr} \right], \quad (1.38)$$

где ν_i — скорость распространения i -той волны; ρ — плотность; r — половина периода решетки. Из (1.38) следует, что знак γ_i определяется знаком производной $\frac{d c_{ij}}{dr}$, где $c_{ij} = \rho\nu_i^2$ — упругая постоянная. Основная трудность заключалась в аналитическом представлении упругих постоянных в зависимости от расстояния r . Блекман рассматривал две конкретные модели: решетку типа NaCl и типа ZnS в предположении чисто ионного взаимодействия. Потенциал взаимодействия представлялся в обычном виде (1.1) как сумма двух членов: кулоновского притяжения и отталкивания по закону B/r^n . Прделанные вычисления дали следующие результаты.

Для модели NaCl γ_i , соответствующее поперечным колебаниям, скорость распространения которых определяется упругой постоянной c_{44} , принимает отрицательные значения. Абсолютная величина этого γ_i возрастает с увеличением степени n :

n	γ_i (для c_{44})
7 . . .	— 0,23
10 . . .	— 0,74

При рассмотрении модели ZnS n принималось равным 6. Для колебаний, скорость распространения которых определяется упругими постоянными c_{11} , c_{44} и $1/2(c_{11} - c_{12})$, γ_i равны: 1,24; $-0,766$; $-5,09$ соответственно. Как и в случае модели NaCl, отрицательные значения γ_i связаны с поперечными колебаниями упругих волн.

Среднее значение γ_L может стать отрицательным в том случае, если полученные отрицательные значения γ_i будут давать основной вклад в величину γ_Z . Это условие осуществляется, очевидно, для области низких температур, где основной вклад вносят акустические колебания. Вычисляя низкотемпературный предел γ_0 , Блекман показал, что для структуры типа NaCl γ_0 становится отрицательным только при $n = 21$. Для структуры типа ZnS при $n = 6$, $\gamma_0 = -2,50$. При увеличении n γ_0 остается отрицательным, а его абсолютное значение возрастает.

Результаты, полученные Блекманом, показали, что появление отрицательного коэффициента расширения возможно в результате особенностей фононного спектра в области низких частот. Знак параметра Грюнайзена зависит от баланса γ_i , соответствующих различным частотам фононного

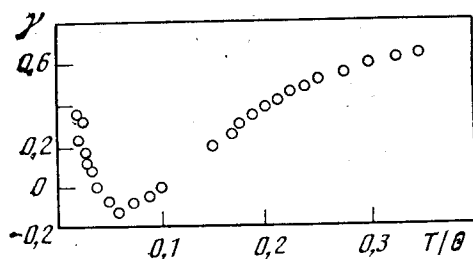


Рис. 7. Параметр Грюнайзена для германия [45]

спектра и дающих как положительный, так и отрицательный вклад в γ_L . Так как соотношение вкладов γ_i зависит от температуры, то знак полного параметра Грюнайзена может изменяться с температурой. Принципиально можно допустить, что большой отрицательный вклад γ_i , соответствующих поперечным акустическим частотам, может привести к отрицательному значению высокотемпературного предела, γ_∞ , параметра Грюнайзена. Минимальное значение γ_L ожидается при $T = 0$, где наибольший вклад дают низкочастотные колебания. Это утверждение качественно согласовалось с имеющимися к тому времени экспериментальными результатами для кремния, германия и других веществ (см., например, рис. 120, а), для которых отрицательные значения коэффициента расширения наблюдались в области низких температур. Однако имевшиеся к тому времени экспериментальные данные были получены при температурах, недостаточно низких для того, чтобы судить о знаке γ_0 . Вопрос, с какой стороны β подходит к нулю, положительной или отрицательной, оставался открытым.

В 1962 г. Дениелс [44], исходя из объемной зависимости упругих постоянных, теоретически показал, что низкотемпературный предел параметра Грюнайзена γ_0 для кремния и германия положителен и равен 0,250 и 0,492 соответственно. Вскоре этот результат был подтвержден экспериментально [45] (рис. 7).

Следующий шаг в исследовании температурной зависимости параметра Грюнайзена был сделан независимо Оскотским [46] и Биненштоком [47, 48].

Оскотский исходил из рассмотрения фононного спектра германия, построенного на основании нейтронографических данных (рис. 8). Особенность этого спектра заключается в том, что ветвь поперечных акустических колебаний имеет горизонтальную часть вблизи границы зоны Бриллюэна. В связи с этим ее можно было представить в виде двух частей — дебаевской в начале спектра и эйнштейновской — в конце. Ветвь продольных колебаний также разбивалась на два участка. Коэффициент теплового рас-

ширения вычислялся из соотношения

$$\beta = -\chi_T \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T}.$$

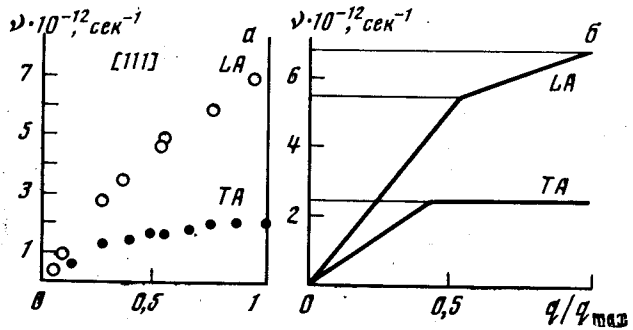
Свободная энергия представлялась в виде суммы четырех членов в соответствии с выделенными участками акустических ветвей колебаний. Окончательная формула для коэффициента расширения имела вид

$$\beta_T = \chi_T \left[\frac{2\pi^2 k^4 T^3}{15 \hbar^3} \left(\frac{\gamma_l}{v_l^3} + 2 \frac{\gamma_t}{v_t^3} \right) - \frac{\mu}{T^2 \text{sh}^3 \frac{\hbar v_E}{2kT}} \right], \quad (1.39)$$

где v_l и v_t — скорость звука продольных и поперечных колебаний; v_E — эйнштейновская частота; γ_t — параметр Грюнайзена для поперечных акустических колебаний; γ_l — параметр Грюнайзена для продольных акустических колебаний, который определяется двумя слагаемыми γ_{l_1} и γ_{l_2}

Рис. 8. Колебательный спектр германия

q — волновой вектор, LA — ветвь продольных акустических колебаний, TA — дважды вырожденная ветвь поперечных акустических колебаний; a — экспериментальные данные [49]; b — модель, используемая в работе [46], построенная для частот, усредненных по направлениям $[100]$, $[111]$, $[110]$



в соответствии с двумя выделенными участками продольной ветви акустических колебаний. γ_t и γ_{l_1} определяются зависимостью упругих постоянных от давления из соотношения, которое легко получается из (1.38)

$$\gamma_i = \frac{1}{2\chi_T} \frac{dc_{ij}}{c_{ij} dP} - \frac{1}{6}.$$

γ_{l_2} и μ — свободные параметры теории, определяемые из сравнения с экспериментом. Из соотношения (1.39) следует, что коэффициент расширения может стать отрицательным, если второй член в квадратных скобках будет положительным и достаточно большим. Этот член соответствует горизонтальной части поперечной акустической ветви, расположенной вблизи границы зоны Бриллюэна. На рис. 9 сравниваются теоретические и экспериментальные кривые для коэффициента теплового расширения германия. Температурная область отрицательных значений β , полученная экспериментально и теоретически, совпадает вполне удовлетворительно. При достаточно низких температурах коэффициент расширения вновь становится положительным, проходит через максимум и при приближении к 0°K убывает как

$$\beta_L = \chi_T \frac{2\pi^2 k^4}{15 \hbar^3} \left(\frac{\gamma_l}{v_l^3} + 2 \frac{\gamma_t}{v_t^3} \right) T^3. \quad (1.40)$$

Низкотемпературный предел параметра Грюнайзена определяется соотношением

$$\gamma_0 = \frac{\frac{\gamma_l}{v_l^3} + 2 \frac{\gamma_t}{v_t^3}}{\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3}} \quad (1.41)$$

и для германия равен 0,43, что согласуется со значением, полученным в работе [44]. Таким образом, в работе [46] показано, что отрицательный коэффициент расширения определяется частотами поперечных акустических колебаний. Это согласуется с выводами Блекмана. Однако минимальное значение коэффициента расширения (или параметра Грюнайзена) соответствует температуре, отличной от 0° К. Низкотемпературный предел γ_0 — положителен.

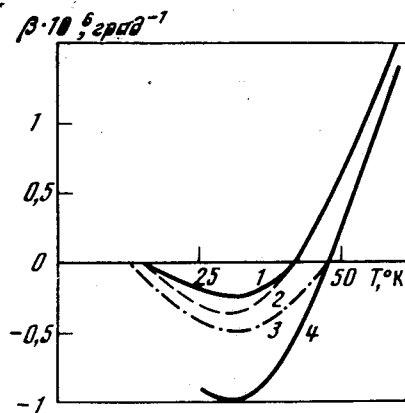


Рис. 9. Сравнение экспериментальных и теоретических кривых для коэффициента расширения германия

2, 3 — теоретические кривые 1, 4 — экспериментальные кривые, построенные по данным [45] и [50] соответственно

Биненшток [47, 48] в своих расчетах использовал следующее модельное представление: каждый атом рассматривался как диполь, состоящий из положительного ядра и отрицательной электронной оболочки, поляризованный в поле решетки [51—53]. Учет диполь-дипольного взаимодействия приводит к понижению частот некоторых колебаний [54]. Так как диполь-дипольное взаимодействие не влияет на упругие постоянные, то частоты, соответствующие малым значениям волнового вектора q , не изменяются. Для больших значений q вблизи границы зоны Бриллюэна частоты определяются в основном диполь-дипольным взаимодействием. Для остальной части q пространства частотный спектр определялся простой интерполяцией. Для принятой модели можно записать дисперсионное соотношение

$$\rho(\nu) = \nu^2 = \nu_N^2 - \nu_D^2, \quad (1.42)$$

где ν^2 — определяется из эксперимента; ν_N^2 — определяется упругими постоянными; ν_D^2 — зависит от диполь-дипольного взаимодействия. При увеличении объема диполь-дипольное взаимодействие ослабевает, что приводит к возрастанию частот, т. е. $\frac{d\nu}{dV} > 0$. При этом появляется отрицательный вклад γ_i (см. (1.37)). Выражение для вычисления γ_i можно получить, продифференцировав (1.42) по объему

$$\gamma_i = -\frac{V}{2\nu_i^2} \left(\frac{\partial \nu_N^2}{\partial V} - \frac{\partial \nu_D^2}{\partial V} \right), \quad (1.43)$$

$\frac{\partial \nu_N^2}{\partial V}$ — вычисляется из экспериментальных данных по объемной зависимости упругих постоянных. Для вычисления $\frac{\partial \nu_D^2}{\partial V}$ было сделано предположение о характере объемной зависимости ν_D^2 :

$$\nu_D^2 \sim \frac{1}{V^2}, \quad (1.44)$$

где a — некоторое положительное число, близкое к единице. Тогда

$$V \frac{\partial v_D^2}{\partial V} = -av_D^2$$

и может быть определено с помощью соотношения (1.42). Существенным недостатком принятого приближения (1.44) является то, что объемная зависимость всех частот описывается одним законом. Вычисления γ_i были проведены для германия с a , равным 1; 1,12; 1,18. Результаты вычислений показали (рис. 10), что γ_i для поперечных акустических колебаний при малых q имеют небольшие положительные значения. При увеличении q значения γ_i уменьшаются и становятся отрицательными вблизи границы зоны Бриллюэна. Значения γ_i , соответствующие продольным колебаниям, большие и положительные. Параметр Грюнайзена определяется как средневзвешенное из всех γ_i . На рис. 11 сравниваются экспериментальная и теоретическая зависимости $\gamma_L = f(T)$ для германия. Отдельные участки экспериментальной кривой $\gamma_L = f(T/\theta)$ хорошо согласуются с разными теоретическими кривыми, построенными для различных значений a . По-видимому, здесь находит отражение тот факт, что для разных частот фононного спектра объемная зависимость не может быть описана одним законом, т. е. в принятом приближении (1.44) одним значением a .

При самых низких температурах преобладает длинноволновая часть спектра, что приводит к положительному значению γ_L . С повышением температуры в результате вклада поперечных акустических колебаний — γ_L уменьшается и может стать отрицательным. При высоких температурах необходимо учитывать вклад оптических ветвей спектра в параметр Грюнайзена. Значение γ_L увеличивается и стремится к высокотемпературному пределу. Выводы этой работы о температурной зависимости параметра Грюнайзена полностью совпадают с выводами работы [46].

Доллинг и Коули [55] в своей работе обсуждают метод, который позволяет получить более точное выражение для дисперсионного соотношения частот фононного спектра во всей зоне Бриллюэна. При

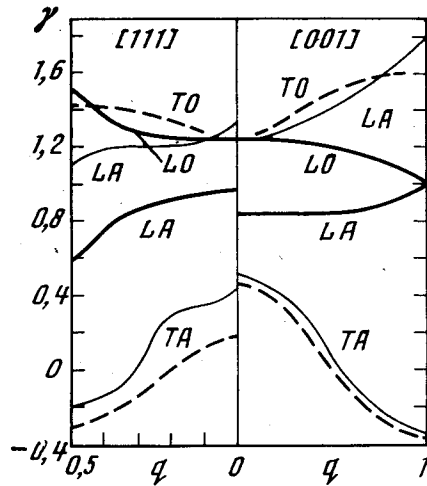


Рис. 10. Параметр Грюнайзена для германия для продольных (LA; LO) и поперечных (TA; TO) колебаний в разных кристаллографических направлениях

Тонкая сплошная линия [48], штриховая линия и утолщенная сплошная линия [55]

этом используется выражение для ангармонического потенциала, действующего между ближайшими соседями. В выражение, полученное для γ_i , входят два произвольных параметра, которые определяются из сравнения с экспериментальными данными для коэффициентов теплового расширения. γ_i , вычисленные для германия в направлениях [111] и [100], показаны на рис. 10. Для сравнения на этом же рисунке нанесены данные, полученные Биненштоком [48]. На рисунке видно, что использование в вычис-

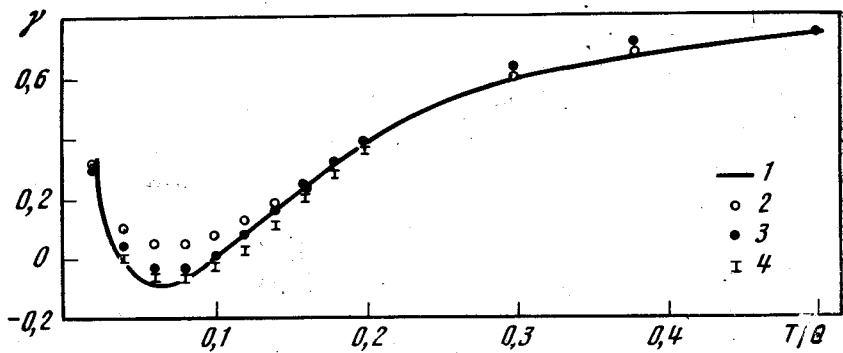


Рис. 11. Сравнение теоретических и экспериментальных данных параметра Грюнайзена германия в зависимости от приведенной температуры [48]

1 — экспериментальная кривая
Теоретические значения: 2 — $a=1,0$;
3 — $a=1,12$; 4 — $a=1,18$

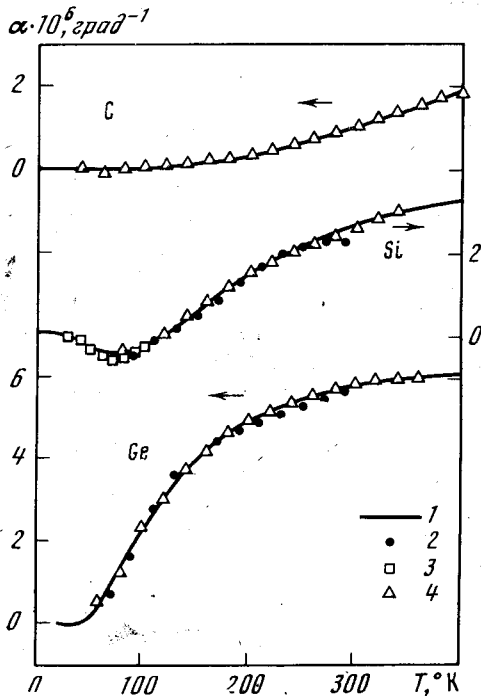


Рис. 12. Сравнение теории и эксперимента для теплового расширения алмаза, кремния и германия

1 — теоретические кривые [55]; различными знаками представлены экспериментальные значения: алмаз [56], 2 — кремний и германий [57], 3 — кремний [58], 4 — [50]

лениях более точного выражения для фонового спектра приводит к уменьшению значений γ_i для поперечных и продольных ветвей акустических колебаний. В связи с этим уменьшается среднее значение параметра Грюнайзена γ_L , что приводит к хорошему количественному согласию теоретических вычислений $\alpha = f(T)$ с экспериментальными результатами (рис. 12).

Из всего изложенного следует, что отрицательный коэффициент теплового расширения появляется в результате дальнедействующих сил связи в кристалле. Эти силы, возникающие при поляризации атомов, приводят к понижению частот колебаний акустических ветвей фонового спектра вблизи границы зоны Бриллюэна. γ_i , соответствующие этим частотам, имеют малые положительные значения для продольных колебаний и отрицательные значения для поперечных. В результате среднее значение параметра Грюнайзена γ_L уменьшается и может стать отрицательным в температурной области, где вклад отрицательных γ_i велик.

Появление отрицательного коэффициента расширения можно ожидать скорее в веществах с открытой (рыхлой) структурой типа ZnS, чем в структурах плотной упаковки [55] (гл. 3, § 1, 2).

§ 5. Электронный вклад в тепловое расширение

Как указывалось в § 2, в области низких температур электронный вклад в тепловое расширение сравним с решеточным и при $T \rightarrow 0$ становится преобладающим. Поскольку термодинамика электронного газа при низких температурах для веществ в нормальном и сверхпроводящем состояниях различна, вопрос об электронном вкладе в тепловое расширение в обоих случаях следует рассмотреть отдельно.

Нормальное состояние

Впервые электронный вклад в тепловое расширение был рассмотрен в работе Микуры [59]. Он показал, что электронный вклад в величину коэффициента теплового расширения β_e связан с теплоемкостью электронного газа C_e выражением, напоминающим соотношение Грюнайзена

$$\beta_e^H = \gamma_e^H \frac{C_e^H \chi_T}{V}, \quad (1.45)$$

где γ_e^H — некоторая постоянная. Индекс n — означает нормальное состояние вещества.

Сущность электронного члена теплового расширения была также рассмотрена независимо в работах Вишванатана [60] и Валея [61]. Вишванатан, рассматривая свободные электроны как Ферми-газ, показал, что γ_e^H определяются зависимостью плотности состояний от энергии вблизи поверхности Ферми. Для свободных электронов $\gamma_e = 2/3$. В своих расчетах Вишванатан не учитывал возможной зависимости плотности состояний от объема.

Исследования Валея являются более общими. Он считал, что плотность состояний является функцией энергии и объема. В этом случае выражение для γ_e^H имеет довольно сложный вид:

$$\gamma_e^H = \left\{ 1 + \left[\frac{\partial \ln n(E_F)}{\partial \ln V} \right]_{E_F T} - \frac{N}{[n(E_F)]^2} \left[\frac{\partial n(E_F)}{\partial E_F} \right]_V \left(1 + \frac{\partial \ln N}{\partial \ln V} \right)_{E_F T} + \frac{C_e^H}{\beta_e^H V [n(E_F)]^3} \left[\frac{\partial n(E_F)}{\partial E_F} \right]_V^2 \right\}, \quad (1.46)$$

где $n(E_F)$ — электронная плотность состояний; E_F — энергия Ферми; N — число электронов в кристалле на единицу объема. Соотношение Грюнайзена для коэффициента теплового расширения (1.18) с учетом электронного вклада записывается следующим образом:

$$\beta = \frac{\chi_T}{V} \left(\frac{C_L \gamma_L}{1 + \eta} + C_e \gamma_e \right) = \beta_L + \beta_e, \quad (1.47)$$

где

$$\eta = - \left(\frac{\partial \ln \theta}{\partial \ln T} \right)_V.$$

Из отношения (1.47) видно, что электронный вклад в тепловое расширение надо учитывать в том случае, если теплоемкость решетки сравнима с теплоемкостью электронного газа, так как γ_e , как правило, имеет значение $1 \div 2$ [62, 63]. Эта ситуация реализуется в области низких температур, когда $T \ll 0,03\theta$. При этих температурах $\theta = f(T)$, что учитывается параметром η . Температурная зависимость электронной части коэффициента теплового расширения β_e является линейной, как теплоемкость электронного газа $C_e = \Gamma T$ (Γ определяется плотностью состояний электронов).

В 1961 г. Андрес [63] предложил более прямой путь вычисления электронного вклада в тепловое расширение. Из соотношений термодинамики

$$\left. \begin{aligned} \frac{\beta}{\chi_T} &= \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T}, \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T &= \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \end{aligned} \right\} \quad (1.48)$$

следует

$$\frac{\beta_e}{\chi_T} = \left(\frac{\partial P_e}{\partial T} \right)_V.$$

Можно предположить, что электронный газ оказывает давление на кристаллическую решетку. Это внутреннее давление P_e можно вычислить методами кинетической теории газов, предполагая, что поверхность Ферми известна. Электронный вклад в коэффициент теплового расширения был вычислен для частного случая случая поверхности Ферми кубической симметрии. Кроме того, предполагалось, что электронная плотность состояний слабо зависит от энергии вблизи поверхности Ферми. В этом случае

$$\beta_e^H = \chi_T T \left[\left(\frac{\Gamma}{V} \right) - \frac{\pi^2 k^2 N}{3} \left(\frac{\partial \ln n(E)}{\partial E} \right)_{E=E_F} \right] = \frac{\chi_T C_e^H}{V} \gamma_e^H, \quad (1.49)$$

где

$$\gamma_e^H = \left[1 - \frac{\pi^2 k^2 N V}{3 \Gamma} \left(\frac{\partial \ln n(E)}{\partial E} \right)_{E=E_F} \right].$$

В общем случае [64]

$$\gamma_e^H = \left[1 + \left(\frac{\partial \ln n(E_F)}{\partial \ln V} \right)_T \right].$$

Для поверхности Ферми произвольной формы плотность состояний

$$n(E_F) = \frac{1}{4\pi^3} \oint_{s(E_F)} \frac{d_s}{|\nabla_k E|_{E_F}},$$

где s — сечение поверхности Ферми.

При изменении объема кристалла плотность состояния меняется по двум причинам: 1) из-за изменения положения уровня Ферми, обусловленного изменением размеров элементарной ячейки; 2) вследствие искажения формы энергетической поверхности из-за изменения характера взаимодействия электронов проводимости и решетки.

Существует другой подход к описанию электронного вклада в тепловое расширение [65]. Для вырожденного электронного газа энтропия S_e^H и теплоемкость C_e^H являются линейными функциями температуры. В результате $S_e^H = C_e^H$ и соотношение (1.48) можно представить в виде

$$\frac{\beta_e^H}{\chi_T} = \left(\frac{\partial S_e^H}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial C_e^H}{\partial V} \right)_T,$$

или

$$\beta_e^H = \chi_T \left(\frac{\partial C_e^H}{\partial V} \right)_T = \gamma_e^H \frac{C_e^H \chi_T}{V} = \gamma_e^H \frac{\Gamma \chi_T}{V} T, \quad (1.50)$$

$$\gamma_e^H = \left(\frac{\partial \ln C_e^H}{\partial \ln V} \right)_T = \left(\frac{\partial \ln \Gamma}{\partial \ln V} \right)_T. \quad (1.51)$$

Таким образом, из (1.51) следует, что γ_e^H определяется зависимостью электронной теплоемкости от объема. Зная $\left(\frac{\partial C_e^H}{\partial V} \right)_T$ и учитывая соотношения (1.46), (1.49), можно делать определенные выводы об изменении

плотности состояний в зависимости от энергии и объема вблизи поверхности Ферми. Однако эксперимент по определению объемной зависимости теплоемкости электронного газа чрезвычайно труден и до настоящего времени не осуществлен. Изменение электронного вклада в коэффициент теплового расширения в зависимости от концентрации свободных электронов было рассмотрено в работах Фомина [66, 67].

Возможность появления отрицательного коэффициента β за счет ангармонизма решетки была рассмотрена в § 4. Аналогично решеточному вкладу β_L знак электронного члена β_e определяется знаком параметра γ_e . Из (1.46) следует, что β_e может быть как положительным, так и отрицательным. Его знак зависит от соотношения величин $\left[\frac{\partial n(E_F)}{\partial V} \right]_{E_F}$ и $\left[\frac{\partial n(E_F)}{\partial E_F} \right]_V$, которые входят в выражение (1.46) с разными знаками. Если γ_e окажется отрицательным, то учет электронного вклада приведет к уменьшению общего коэффициента теплового расширения. В области температур, где электронная теплоемкость сравнима с теплоемкостью решетки, электронный вклад в коэффициент теплового расширения β_e^H может стать преобладающим. В этом случае коэффициент теплового расширения будет отрицательным. По-видимому, так можно объяснить отрицательное значение β -урана (рис. 106, б).

Сверхпроводящее состояние

При переходе вещества в сверхпроводящее состояние его свободная энергия уменьшается [68]

$$F_n - F_c = - \frac{V H_k^2}{8\pi},$$

где индекс «с» означает сверхпроводящее состояние вещества; H_k — критическое магнитное поле, при котором сверхпроводимость разрушается. В результате этого изменяются все термодинамические величины системы, в том числе и коэффициент теплового расширения. Воспользовавшись соотношением (1.48), разность коэффициентов теплового расширения в нормальном и сверхпроводящем состояниях можно записать в виде

$$\beta^n - \beta^c = - \chi_T \left[\left(\frac{\partial^2 F_n}{\partial V \partial T} - \frac{\partial^2 F_c}{\partial V \partial T} \right) \right] = - \chi_T \frac{d^2}{dV dT} \left(\frac{V H_k^2}{8\pi} \right). \quad (1.52)$$

Подробное теоретическое исследование теплового расширения материалов в сверхпроводящем состоянии было проделано в работах [69—71]. Из (1.52) видно, что изменение теплового расширения веществ при переходе в сверхпроводящее состояние определяется зависимостью критического магнитного поля от температуры и давления (объема).

В исследованиях Андреса [71] используется температурная зависимость критического поля в виде

$$H_k(T) = H_k(0) f(t); \quad f(t) = 1 - t^2, \quad (1.53)$$

где $H_k(0)$ — критическое поле при $T = 0^\circ \text{K}$; $t = T/T_k$, T_k — температура перехода в сверхпроводящее состояние.

Для большинства сверхпроводников приближение (1.53) выполняется довольно хорошо. Введем обозначения

$$\left. \begin{aligned} y &= \frac{\partial \ln H_k(0)}{\partial \ln V}, \\ z &= \frac{\partial \ln T_k}{\partial \ln V}. \end{aligned} \right\} \quad (1.54)$$

Используя (1.53) и (1.54), перепишем соотношение (1.52)

$$\beta^{\text{н}} - \beta^{\text{с}} = -\frac{\chi_T H_{\text{к}}^2(0)}{2\pi T_{\text{к}}} [(2y + 1 - 4z)t^3 + (2z - 2y - 1)t]. \quad (1.55)$$

Для того чтобы выражение (1.55) привести к обычному для нас виду, выразим постоянную Зоммерфельда Γ и электронный параметр Грюнайзена для нормального состояния $\gamma_e^{\text{н}}$ через параметры, характеризующие сверхпроводящее состояние. Из работы Шенберга [68] известно, что при $T = 0^\circ \text{K}$

$$\Gamma = -\frac{V H_{\text{к}}^2(0)}{4\pi T_{\text{к}}^2} f''(0).$$

В нашем приближении для $f(t)$ (1.53)

$$\Gamma = \frac{V H_{\text{к}}^2(0)}{2\pi T_{\text{к}}^2}. \quad (1.56)$$

В этом случае на основании (1.51) при использовании (1.54) получаем

$$\gamma_e^{\text{н}} = 1 + 2y - 2z. \quad (1.57)$$

Подставив (1.56) и (1.57) в соотношение (1.55), получим разность коэффициентов расширения двух состояний в виде

$$\beta^{\text{н}} - \beta^{\text{с}} = -\frac{\chi_T T T_{\text{к}}}{V} [(\gamma_e^{\text{н}} - 2z)t^3 - \gamma_e^{\text{н}} t]. \quad (1.58)$$

Можно предположить, что решеточная составляющая коэффициента расширения не изменяется при сверхпроводящем переходе. Тогда разность $(\beta^{\text{н}} - \beta^{\text{с}})$ обуславливается исключительно изменением электронного вклада в тепловое расширение. Используя выражение (1.50) для $\beta_e^{\text{н}}$, можно получить соотношение для электронной составляющей коэффициента расширения вещества в сверхпроводящем состоянии

$$\beta_e^{\text{с}} = \frac{\chi_T \Gamma}{V T_{\text{к}}^2} (\gamma_e^{\text{н}} - 2z) T^3 = \gamma_e^{\text{с}} \frac{\chi_T}{V} \left(\frac{3\Gamma T^3}{T_{\text{к}}^2} \right), \quad (1.59)$$

где

$$\gamma_e^{\text{с}} = \frac{1}{3} (\gamma_e^{\text{н}} - 2z) \quad (1.60)$$

— электронный параметр Грюнайзена для сверхпроводящего состояния. Выражение в скобках (1.59) — есть электронная теплоемкость в сверхпроводящем состоянии¹. Окончательно выражение (1.59) можно переписать в обычной форме

$$\beta_e^{\text{с}} = \gamma_e^{\text{с}} \frac{C_e^{\text{с}} \chi_T}{V} \quad (1.61)$$

Тепловое расширение веществ в сверхпроводящем состоянии при произвольной температурной зависимости критического поля рассмотрено в работе [69].

Как указывалось выше, знак коэффициента расширения определяется знаком параметра Грюнайзена. Из (1.54), (1.57) и (1.60) следует, что знак $\gamma_e^{\text{с}}$ зависит от величины и знака производных $\frac{\partial H_{\text{к}}(0)}{\partial V}$ и $\frac{\partial T_{\text{к}}}{\partial V}$, т. е. от параметров, характеризующих сверхпроводящее состояние данного вещества. Из восьми сверхпроводников, тепловое расширение которых было исследовано, только два β -лантан и ванадий имеют положительный коэффициент

¹ Это справедливо только, если $H_{\text{к}}(T)$ имеет точно параболическую форму (1.53).

расширения; у свинца и ниобия коэффициент расширения близок к нулю; коэффициенты расширения ртути, индия, β -олова и тантала имеют отрицательные значения (см. гл. 1, § 1).

§ 6. Магнитный вклад в тепловое расширение

В магнитных материалах, для которых молекулярное поле Вейса велико, обменная энергия вносит ощутимый вклад в термодинамические величины (свободную энергию, энтропию и пр.). В результате тепловое расширение этих материалов будет зависеть каким-либо образом от обменной энергии.

Из термодинамики известно, что

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T. \quad (1.62)$$

Поскольку энтропия — аддитивная величина, то, воспользовавшись соотношением (1.62) и перейдя к дифференцированию по объему, для магнитного вклада в коэффициент теплового расширения можно записать

$$\beta_m = \left(\frac{\partial S_m}{\partial V}\right)_T \chi_T, \quad (1.63)$$

где индекс m — обозначает магнитный вклад. Предположим [72], что энтропия S_m зависит от обменной энергии E_m следующим образом:

$$S_m = f\left(\frac{E_m}{T}\right).$$

E_m в первом приближении от температуры не зависит. В этом случае

$$\left(\frac{\partial S_m}{\partial V}\right)_T \approx \frac{C_m}{E_m} \frac{\partial E_m}{\partial V}, \quad (1.64)$$

где C_m — магнитная теплоемкость.

Подставив (1.64) в (1.63), получим

$$\beta_m = \gamma_m \frac{C_m \chi_T}{V}, \quad (1.65)$$

где

$$\gamma_m = -\frac{\partial \ln E_m}{\partial \ln V}$$

можно считать магнитным параметром Грюнайзена.

Можно выразить γ_m через температуру Кюри, выше которой исчезает упорядочение магнитных доменов в ферромагнитных веществах [71]. В этом случае получим выражение для магнитного параметра Грюнайзена в виде

$$\gamma_m = -\frac{\partial \ln T_K}{\partial \ln V}. \quad (1.66)$$

Из (1.65) и (1.66) следует, что магнитный параметр Грюнайзена определяется объемной зависимостью обменной энергии или температуры Кюри. γ_m может быть как положительным, так и отрицательным. Для ферромагнитных веществ полный коэффициент теплового расширения следует записать в виде

$$\beta = \beta_L + \beta_e + \beta_m.$$

В области низких температур, где вклад решетки мал, коэффициент расширения может определяться в основном магнитным вкладом, как например, в случае инвара (см. рис. 206).

§ 7. Анизотропия теплового расширения

В предыдущих параграфах было рассмотрено тепловое расширение изотропных твердых тел, для которых линейный коэффициент теплового расширения α не зависит от направления и равен $\alpha = 1/3 \beta$. В действительности, большинство реальных кристаллов являются анизотропными. Анизотропия кристалла приводит к анизотропии физических свойств, в том числе и к анизотропии теплового расширения. В этом случае линейный коэффициент теплового расширения определяется как

$$\alpha = \frac{1}{l} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_P,$$

где l — размер образца в измеряемом направлении.

При равновесном нагревании кристалл испытывает однородную деформацию, которая может быть описана тензором деформаций $[\varepsilon_{ij}]$ [73]. Если в результате нагрева температура кристалла изменяется на ΔT , то все компоненты тензора $[\varepsilon_{ij}]$ пропорциональны ΔT , т. е.

$$\varepsilon_{ij} = \alpha_{ij} \Delta T, \quad (1.67)$$

где α_{ij} — линейные коэффициенты теплового расширения. Так как $[\varepsilon_{ij}]$ — симметричный тензор второго ранга, а ΔT — скаляр, то $[\alpha_{ij}]$ — также симметричный тензор второго ранга. Соотношение (1.67) упростится, если $[\alpha_{ij}]$ привести к главным осям кристалла, которые принципиально всегда могут быть найдены (для моноклинных и триклинных кристаллов расположение главных осей фиксируется только для данной температуры). В результате получим

$$\varepsilon_1 = \alpha_1 \Delta T; \quad \varepsilon_2 = \alpha_2 \Delta T; \quad \varepsilon_3 = \alpha_3 \Delta T, \quad (1.68)$$

где $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ — главные коэффициенты расширения, соответствующие компонентам диагонального тензора $[\alpha_{ii}]$. Отсюда следует, что шар, мысленно выделенный в кристалле, при нагревании преобразуется в эллипсоид с осями, пропорциональными величинам: $(1 + \alpha_1 \Delta T)$, $(1 + \alpha_2 \Delta T)$, $(1 + \alpha_3 \Delta T)$ [74]. Объемный коэффициент теплового расширения кристалла будет при этом равен

$$\beta = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3. \quad (1.69)$$

Для определения полного тензора теплового расширения необходимо знать линейные коэффициенты теплового расширения вдоль главных направлений в кристалле [75]. Для кристаллов кубической сингонии α измеряется в любом направлении, так как тензор второго ранга в этом случае вырождается в скаляр: $\alpha_{11} = \alpha_{22} = \alpha_{33} = \alpha$. Для кристаллов гексагональной и тригональной сингоний коэффициент расширения определяется в двух направлениях — параллельном и перпендикулярном оси шестого (третьего) порядка. При этом $\alpha_{11} = \alpha_{22} = \alpha_{\perp}$, $\alpha_{33} = \alpha_{\parallel}$. Для кристаллов ромбической сингонии надо знать коэффициент расширения в трех взаимно перпендикулярных направлениях, параллельных осям второго порядка: $\alpha_{11} = \alpha_1$, $\alpha_{22} = \alpha_2$, $\alpha_{33} = \alpha_3$. Определение тензора расширения в кристаллах низших сингоний (моноклинной и триклинной) осложняется тем, что положение главных осей не определяется однозначно кристаллографической системой координат. Этот вопрос подробно рассмотрен в работе [76].

Главные коэффициенты теплового расширения, как правило, имеют различную температурную зависимость и могут быть как положительными, так и отрицательными. Их знак зависит от анизотропии сил, действующих между атомами в кристалле. Подробно этот вопрос был рассмотрен для слоистых и цепочечных структур, характерных тем, что взаимодействие между атомами, лежащими внутри слоя или цепочки, сильнее взаимодействия между слоями или цепочками. В связи с этим коэффициент расширения вдоль цепочки (или слоя) всегда меньше коэффициента расширения в

направлении, перпендикулярном к ней. В работе [77] было показано, что в приближении невзаимодействующих слоев коэффициент теплового расширения в плоскости слоя или в направлении оси цепочки при достаточно низких температурах будет отрицательным вследствие специфического «мембранного эффекта» (увеличение жесткости колебаний изгиба при растяжении мембраны). Это положение согласуется с рядом экспериментальных данных (рис. 116). Температурная зависимость главных коэффициентов расширения этих структур в области температур, где выполняется закон $C_v \sim T^2$, имеет вид $\alpha_{11} + \alpha_{22} \sim T$; $\alpha_{33} \sim T^2$.

Так как тепловое расширение кристалла, согласно принципу Неймана¹, должно обладать симметрией этого кристалла, то нагревание (охлаждение) не может привести к исчезновению какого-либо элемента симметрии. В результате этот кристалл относится к тому или иному кристаллографическому классу независимо от температуры (предполагается, что фазовые превращения отсутствуют).

В общем случае соотношение Грюнайзена для анизотропных сред в матричном представлении записывается в виде [34, 78, 79]

$$\alpha_\lambda = \frac{C_\eta}{V} \sum_{\mu=1}^6 s_{\lambda\mu}^T \gamma_\mu; \quad \lambda = 1 \dots 6$$

где C_η — теплоемкость при постоянной деформации η ; $s_{\lambda\mu}^T$ — изотермические модули упругости (см. (1.18) § 2). Компоненты тензора параметра Грюнайзена в этом случае выражаются соотношением

$$\gamma_\lambda = \frac{V}{C_\eta} \sum_{\mu=1}^6 \alpha_\mu c_{\mu\lambda}^T, \quad (1.70)$$

где $\gamma_\lambda = -\left(\frac{\partial \ln T}{\partial \eta_\lambda}\right)_{\eta, S}$; $c_{\mu\lambda}^T$ — изотермические упругие постоянные. Из соотношения (1.70) следует, что $[\gamma_\lambda]$ является симметричным тензором второго ранга, так как $[\alpha_\mu]$ — симметричный тензор второго ранга; $[c_{\mu\lambda}^T]$ — симметричный тензор четвертого ранга; V и C_η — скаляры. Для гексагональной и тригональной сингоний из шести компонент тензора независимыми остаются две:

$$\gamma_1 = \gamma_2 = \frac{V}{C_\eta} [(c_{11}^T + c_{12}^T) \alpha_\perp + c_{13}^T \alpha_\parallel],$$

$$\gamma_3 = \frac{V}{C_\eta} [2c_{13}^T \alpha_\perp + c_{33}^T \alpha_\parallel],$$

$$\gamma_4 = \gamma_5 = \gamma_6 = 0.$$

Для кубической сингонии тензор параметра Грюнайзена вырождается в скаляр и определяется из соотношения (1.18)

$$\gamma = \frac{\beta V}{C_v \chi_T}.$$

В анизотропном случае в квазигармоническом приближении γ_λ будет выражаться через γ^i , относящееся к i -му колебанию, соотношением

$$\gamma_\lambda = \frac{\sum_{i=1}^{3N} \gamma_\lambda^i C_i}{\sum_{i=1}^{3N} C_i},$$

¹ Принцип Неймана гласит: «Элементы симметрии любого физического свойства кристалла должны включать элементы симметрии точечной группы кристалла» [73].

где

$$\gamma_{\lambda}^i = - \left(\frac{\partial \ln \nu_i}{\partial \ln \eta_{\lambda}} \right)_{T, V},$$

C_i — вклад в теплоемкость от i -го колебания.

§ 8. Взаимосвязь теплового расширения и других свойств твердых тел

Из приведенного выше обзора следует, что, изучая тепловое расширение, можно сделать некоторые выводы о взаимодействии фононов кристалла, а также о взаимодействии различных квазичастиц (свободных электронов, магновов и т. п.) с фононами кристалла, так как это взаимодействие обуславливает ангармонизм колебаний.

Тепловое расширение тесно связано с параметрами, характеризующими состояние твердого тела. Исследование коэффициента теплового расширения в широком интервале температур дает возможность вычислить параметр Грюнайзена, который можно считать «мерой» объемной зависимости этих характерных величин.

1. Решеточная часть параметра Грюнайзена γ_L характеризует изменение фононного спектра при изменении объема или давления. Возможность сдвига частот в результате теплового расширения подробно исследована в работе [80]. В работе [15] для веществ с кубической структурой было получено соотношение между среднеквадратичной амплитудой тепловых колебаний атомов $\langle u^2 \rangle$ и относительным изменением объема:

$$\langle u^2 \rangle = \frac{3r_0^2}{8\pi^2\gamma Z^2} \frac{\Delta V}{V_0} \sim \frac{r_0^2 \Delta V}{V_0},$$

где r_0 — параметр решетки; Z^2 — величина, постоянная для данного материала, вычисленная в предположении центральных сил взаимодействия. Экспериментальная проверка показала, что это соотношение хорошо выполняется для большого числа веществ с кубической структурой (рис. 13) [81]. Исключение составляют свинец и серебро, для которых наблюдалось отклонение от линейности при самых высоких и самых низких температурах. Величина γZ^2 , определяющая наклон прямых на рис. 13, для всех веществ, за исключением свинца, приблизительно одинакова и равна

$\sim 0,145$. Конечно, этот результат применим только для веществ с кубической структурой. Для более общих выводов необходимы дополнительные исследования.

2. Изучая электронную составляющую γ_e металлов в нормальном состоянии, можно получить зависимость плотности состояний на поверхности Ферми от объема или давления. Проведя несложные преобразования, согласно работе [82], можно получить величину, характеризующую «сжимаемость» поверхности Ферми. Для этого запишем электронный вклад в коэффициент

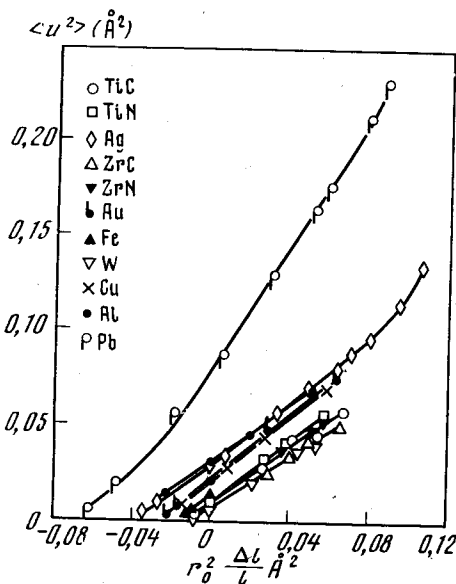


Рис. 13. Зависимость среднеквадратичной амплитуды тепловых колебаний атомов от относительного удлинения [81]

расширения в виде

$$\beta_e = \gamma_e \frac{C_e \chi_T}{V} = - \frac{d \ln \Gamma}{d \ln V} \frac{\Gamma T}{V} \frac{1}{V} \frac{dV}{dP} = - \frac{1}{V} \frac{d\Gamma}{dP} T = AT, \quad (1.71)$$

где

$$A = - \frac{1}{V} \frac{d\Gamma}{dP}.$$

Известно [83], что Γ связано с конфигурацией поверхности Ферми соотношением

$$\Gamma = \frac{2\pi^2 k^2}{2(2\pi\hbar)^3} V \oint \frac{ds_F}{v}, \quad (1.72)$$

где ds_F — элемент поверхности Ферми; v — скорость электронов на поверхности Ферми. Введем величину L , которая имеет размерность сжимаемости. Используя соотношения (1.71) и (1.72), получим

$$L \equiv A \left(\frac{\Gamma}{V} \right)^{-1} - \chi_T = - \left(\oint \frac{ds_F}{v} \right)^{-1} \frac{\partial}{\partial P} \left(\oint \frac{ds_F}{v} \right). \quad (1.73)$$

Из (1.73) следует, что величина L характеризует изменение поверхности Ферми под давлением и может быть вычислена, если известны электронная теплоемкость, электронный вклад в коэффициент теплового расширения и сжимаемость вещества.

Для веществ в сверхпроводящем состоянии электронный параметр Грюнайзена γ_e^c дает представление об объемной зависимости параметров теории Бардина — Купера — Шриффера. Энергия связи куперовской пары зависит от состояния всего электронного ансамбля. При $T = 0^\circ \text{K}$ для изотропной модели энергия связи равна $2\Delta(0)$, а $\Delta(0) = 1,76T_K$. Для веществ в сверхпроводящем состоянии

$$\gamma_e^c = \frac{1}{3} \left(\gamma_e^H - 2 \frac{\partial \ln T_K}{\partial \ln V} \right) = \frac{1}{3} \left[\gamma_e^H - 1,14 \frac{\partial \ln \Delta(0)}{\partial \ln V} \right]. \quad (1.74)$$

Зная электронный параметр Грюнайзена вещества в нормальном и сверхпроводящем состояниях, с помощью (1.74) можно вычислить объемную зависимость энергии связи куперовской пары.

3. При исследовании магнитной части параметра Грюнайзена γ_m получаем зависимость обменной энергии от объема.

4. Очевидной является связь теплового расширения с теплоемкостью, прямо вытекающая из соотношения Грюнайзена (1.18)

$$\beta = \gamma \frac{C_v \chi_T}{V}.$$

Связь коэффициента теплового расширения с теплоемкостью используется для вычисления C_v — теплоемкости при постоянном объеме, из C_p — теплоемкости при постоянном давлении, измеряемой на опыте. При этом используется известное термодинамическое соотношение

$$C_p - C_v = - \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P^2}{\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T} = - T \frac{\beta^2 V^2}{\frac{dV}{dP}} = \frac{\beta^2}{\chi_T} VT. \quad (1.75)$$

Из (1.75) видно, что разность $C_p - C_v$ не зависит от знака коэффициента теплового расширения и определяется только его величиной. Однако для веществ, коэффициент расширения которых может быть отрицательным в некоторой области температур, эта разность имеет минимум. Положение минимума соответствует температуре, при которой коэффициент теплового расширения меняет знак. В точке минимума теплоемкость при постоянном давлении равна теплоемкости при постоянном объеме.

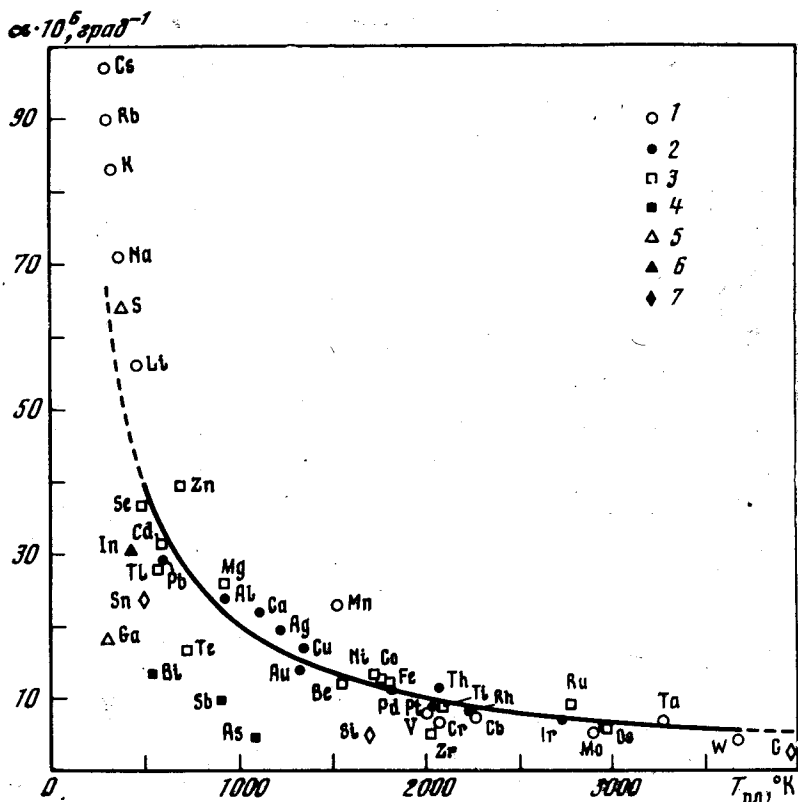


Рис. 14. Коэффициент теплового расширения элементов в зависимости от их температуры плавления [84]

— объемноцентрированная кубическая структура, 2 — гранецентрированная кубическая структура, 3 — гексагональная структура, 4 — ромбоэдрическая структура, 5 — орторомбическая структура, 6 — объемноцентрированная тетрагональная структура, 7 — алмазная структура

Далее обсуждается ряд эмпирических соотношений между коэффициентом теплового расширения и различными параметрами, характеризующими твердое тело.

5. На рис. 14 представлены линейные коэффициенты теплового расширения элементов в зависимости от температуры плавления. Из рисунка следует, что величина коэффициента расширения элементов тем меньше, чем больше его температура плавления. Эта закономерность является достаточно общей и может быть распространена на другие вещества. В литературе предложено несколько эмпирических соотношений, связывающих коэффициент расширения с температурой плавления, которые в общем виде можно записать как

$$\alpha T_{\text{пл}}^n = A, \quad (1.76)$$

где $n = 1/2$, согласно работе [85], $n = 1$ по [14]; $n = 1/3$ по [86]; A — постоянная. В работе [87] на основе подробного анализа экспериментальных данных для большого круга различных веществ было показано, что $n = 1,17$; $A = 7,24 \cdot 10^{-2}$ — для веществ с металлическим характером связи; $A = 11,5 \cdot 10^{-2}$ — для щелочногалогидных соединений.

Из (1.76) следует, что коэффициент теплового расширения твердых тел тем больше, чем ниже их температура плавления.

Температура Дебая связана с температурой плавления соотношением Линдемана

$$\theta = 137 \sqrt{\frac{T_{\text{пл}}}{V^{2/3} M}}, \quad (1.77)$$

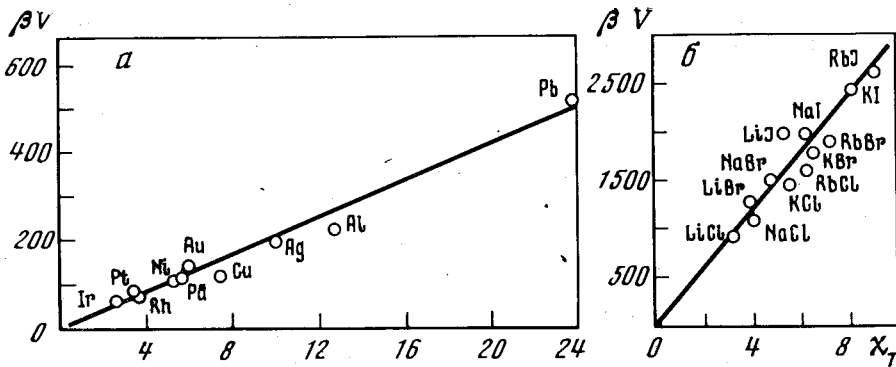


Рис. 15. Зависимость произведения βV от сжимаемости

а — металлы с гранецентрированной решеткой; б — щелочногаллоидные соединения (решетка типа NaCl)

где M — молекулярный вес. Из (1.76) при $n = 1$ и (1.77) следует простое выражение для связи коэффициента теплового расширения с температурой Дебая:

$$\alpha = \frac{A}{V^{2/3} M} \frac{1}{\theta^2}. \quad (1.78)$$

Так как температура плавления и температура Дебая определяются энергией связи, действующей между атомами кристалла, то, согласно (1.76) и (1.78), коэффициент теплового расширения обратно пропорционален силе связи. Таким образом, исследуя тепловое расширение, можно делать отдельные заключения о характере взаимодействия между атомами в кристалле. Конкретно этот вопрос в применении к урану, нептунью и плутонию рассмотрен в работе [88].

6. В работе [89] было исследовано эмпирическое соотношение, связывающее коэффициент теплового расширения с теплотой плавления металлов:

$$\alpha Q = kn,$$

где Q — теплота плавления; n — число частиц в удельном объеме; k — размерный коэффициент. Анализ этого соотношения для 24 элементов показал, что коэффициент k изменяется в пределах $\sim 10\%$ и равен $0,7 \div 0,78 \times 10^{-25}$.

7. В последнее время большое внимание уделялось установлению закономерностей, связывающих коэффициент теплового расширения с упругими свойствами веществ [90—94]. Так, в работе [91] было показано, что при χ_T меньше некоторой критической величины для каждого класса веществ с определенным типом связи, соотношение между коэффициентом теплового расширения и сжимаемостью может быть представлено в виде $\beta = k_1 \chi_T$; k_1 — некоторая постоянная. Более строго этот вопрос обсуждался в работе [92], где связь коэффициента теплового расширения с сжимаемостью была представлена в виде

$$\beta V = k_2 \chi_T, \quad (1.79)$$

где k_2 — константа. Анализ экспериментальных данных, проведенных в [92], показал, что для металлов с грани- и объемноцентрированными решетками, а также для щелочных металлов зависимость произведения коэффициента теплового расширения на молярный объем от величины изотермической сжимаемости аппроксимируется прямой линией для данного класса веществ (рис. 15). Функция (1.79), предложенная в [92], гораздо лучше согласуется с экспериментом, чем $\beta = k_1 \chi_T$, предложенная в работе [91].

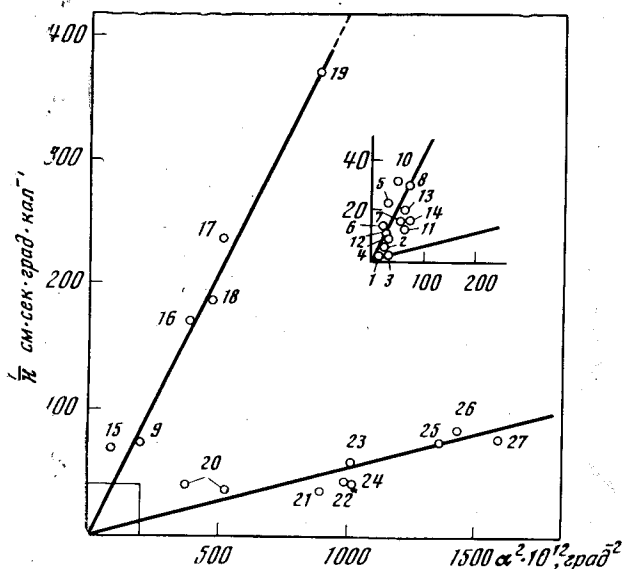


Рис. 16. Коэффициенты теплового сопротивления веществ в зависимости от квадрата их линейного коэффициента расширения

1 — алмаз, 2 — кремний, 3 — карбид кремния, 4 — германий, 5 — антимонид индия, 6 — антимонид галлия, 7 — сульфид цинка, 8 — кварц, параллельно оси 3-го порядка, 9 — кварц, перпендикулярно оси 3-го порядка, 10 — окись железа, 11 — пирит, 12, 13 — окись алюминия, 14 — окись магния, 15 — теллур, 16 — сульфид свинца, 17 — селенид свинца, 18 — теллурид свинца, 19 — хлористое серебро, 20 — флюорит, 21, 22 — фтористый литий, 23 — фтористый калий, 24 — фтористый натрий, 25 — хлористый калий, 26 — иодистый калий, 27 — хлористый натрий

8. В свое время Френкель [1] установил, что тепловое сопротивление неметаллических кристаллов должно быть пропорционально квадрату коэффициента теплового расширения. Это следует из того обстоятельства, что тепловое сопротивление определяется квадратом коэффициента ангармоничности, а тепловое расширение — его первой степенью. Жузе, сопоставляя имеющиеся экспериментальные данные по теплопроводности и тепловому расширению при комнатной температуре, показал, что такая связь действительно существует (рис. 16) [95]. Рисунок показывает, что данные веществ, нанесенные на график, довольно четко группируются около двух прямых с различным наклоном. У прямой с большим наклоном располагаются вещества с преобладающей ковалентной связью; у прямой с меньшим наклоном — вещества с преобладающей ионной связью. Это обстоятельство свидетельствует о том, что коэффициент пропорциональности c в соотношении $1/\kappa \sim \alpha^2$ зависит в основном от характера сил связи, действующих между атомами в кристалле. Более строго это было показано Конторовой в работе [6]. Тепловое сопротивление связано с коэффициентом теплового расширения следующим образом:

$$\frac{1}{\kappa} \sim r_0^3 \sqrt{a(M_1 + M_2)} T \beta^2,$$

где κ — теплопроводность; a — коэффициент квазиупругой связи (см. соотношение (1.3)); M_1 и M_2 — атомный вес частиц, образующих решетку.

Таким образом, из изложенного следует, что твердые тела с большими коэффициентами расширения обладают малыми величинами теплопроводности.

В работе [96] предложен dilatометрический метод определения коэффициента температуропроводности твердых тел.

§ 9. Влияние различных факторов на тепловое расширение

Выше мы имели возможность убедиться в том, что тепловое расширение любого твердого тела определяется характером сил взаимодействия между частицами, из которых это тело состоит. Само существование теплового расширения обусловлено прежде всего ангармонизмом действующих сил. Можно поэтому предполагать, что все факторы, которые будут каким-то образом влиять на ангармонизм, на спектр колебаний решетки, должны влиять также и на тепловое расширение.

Ниже рассмотрены некоторые из этих факторов.

1. Обычно при рассмотрении деформации твердого тела с изменением температуры считают (§ 7), что коэффициент теплового расширения не зависит от деформации. Однако возможность подобной зависимости необходимо учитывать при исследовании теплового расширения деформированных твердых тел, напряжения в которых не сняты предварительным отжигом. Этот вопрос был теоретически исследован в работе Гарбера и Гиндина [97]. Они показали, что при наличии деформации коэффициент теплового расширения может быть представлен в виде

$$\beta = \beta_0(1 + A\varepsilon), \quad (1.80)$$

где ε — деформация, появляющаяся за счет приложения внешних сил, β_0 — коэффициент теплового расширения при $\varepsilon = 0$, $A \simeq \chi_T E \nu / 3$ — коэффициент, определяемый упругими свойствами вещества, E — модуль линейной упругости.

Для некоторых веществ авторы вычислили коэффициент A . Из формулы (1.80) и табл. 1, а также из имеющихся в литературе данных [98, 99] можно сделать вывод о том, что коэффициент теплового расширения деформированных металлов больше по величине, чем недеформированных.

Таблица 1

Металл	A	Металл	A	Металл	A
Палладий	1,3	Медь	1,7	Вольфрам	2,1
Серебро	1,65	α -железо	1,9	Кобальт	2,3
Платина	1,65	Никель	2,1		

2. Реальные кристаллы всегда содержат некоторое количество дефектов, которые при комнатной температуре находятся в «замороженном» состоянии и не могут покинуть кристалл в результате одного лишь теплового перемещения. Взаимодействие вакансий, дислокации и других дефектов с решеткой кристалла существенно влияет на его физические свойства [1, 100, 101]. Влияние вакансий на расширение твердых тел рассмотрено в работах [102—105]: Дополнительное изменение объема, возникающее вследствие появления вакансий, можно записать в виде

$$\Delta V = BV_0 \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right), \quad (1.81)$$

где Q — энергия образования вакансии; B — постоянная. Вакансии могут быть как радиационного, так и теплового происхождения.

Радиационные дефекты, возникающие в результате облучения твердого тела рентгеновским или γ -излучением, электронами, нейтронами, протонами и более тяжелыми частицами, будут сказываться на различных свойствах кристаллов практически при любых температурах. Зависимость коэффициента теплового расширения от наличия радиационных дефектов изучена очень мало и фактически только для щелочно-галлоидных кристаллов (например [106]). Авторы работы [102] показали, что радиационные дефекты решетки ведут к увеличению коэффициента теплового расширения. Если пренебречь напряжениями, возникающими вокруг дефектов, то вклад в расширение определяется соотношением

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{n}{N},$$

где n/N — концентрация точечных радиационных дефектов. Однако тщательное изучение изменения коэффициента расширения от дозы облучения [107] показало, что при малых дозах α уменьшается (рис. 17). Это вызвано, по-видимому, тем, что на начальной стадии облучения в исследуемом кри-

сталле «залечиваются» имеющиеся в нем дефекты, в результате чего кристалл становится более совершенным.

Влияние термических дефектов будет заметным при достаточно высоких температурах и, вероятно, более всего в области предплавления. В связи с этим изучение термических дефектов связано в основном с изучением области предплавления. Из (1.81) можно найти величину изменения коэффициента теплового расширения за счет появления вакансий:

$$\Delta\beta = B \frac{Q}{T^2} \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right). \quad (1.82)$$

Цитен [108, 109] проанализировал это выражение в применении к щелочногалогенидным кристаллам, считая, что в кристалле имеются как дефекты

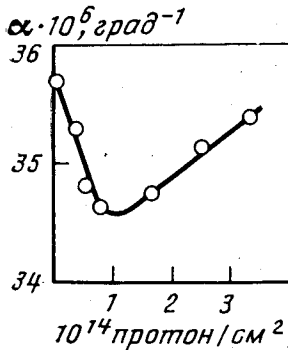


Рис. 17. Зависимость линейного коэффициента расширения хлористого калия, облучаемого протонами, от дозы облучения [107]

по Шоттки, так и дефекты по Френкелю. Он установил, что в области температур от 200°C до плавления прогрессивный рост коэффициента расширения можно объяснить, только принимая во внимание появление структурных дефектов. При учете влияния дефектов на тепловое расширение получается хорошее согласие теории с экспериментом. Цитен показал, что в области температур ниже 250°C возникают дефекты по Шоттки; при более высоких температурах имеют место как дефекты по Шоттки, так и дефекты по Френкелю. В области предплавления в основном возникают дефекты по Френкелю.

Сравнительно более полно изучалось влияние дефектов решетки на тепловое расширение металлов, например, [102, 110—113]. Наиболее детально этот вопрос проанализирован в работе Берелиуса [112], который рассмотрел влияние термических дефектов на тепловое расширение твердых и жидких металлов. Берелиус провел подробный теоретический расчет величины коэффициента теплового расширения с учетом влияния вакантных мест решетки и других дефектов.

Совпадение расчетных величин, полученных Берелиусом, с экспериментальными данными для коэффициентов теплового расширения металлов можно считать достаточно хорошим.

Экспериментальное изучение влияния вакансий на тепловое расширение твердых тел обычно проводится следующим образом. Измеряется относительное удлинение $\Delta l/l$ и относительное изменение параметра решетки $\Delta a/a$ исследуемых образцов, например, [114, 115]. Дополнительное изменение объема за счет появления вакансий равно

$$\delta\left(\frac{\Delta V}{V}\right) = 3\left(\frac{\Delta l}{l} - \frac{\Delta a}{a}\right) \quad (1.83)$$

в том случае, если вокруг вакансии не происходит релаксации решетки [100]. Если образование вакансий сопровождается релаксацией, то изменяется не только объем кристалла, но и параметр решетки, так что $\Delta l/l$ может стать сравнимым с $\Delta a/a$ [116]. В этом случае указанный выше метод неприменим.

3. Влияние примесей на тепловое расширение полупроводников было теоретически исследовано Паташинским. Для полупроводников со структурой типа алмаза и сфалерита была обнаружена сильная зависимость параметров электронного спектра от давления, что должно проявляться в их термодинамических свойствах. Коэффициент теплового расширения, как уже упоминалось, связан со свободной энергией следующим соотношением:

$$\beta = \frac{\partial^2 F}{\partial P \partial T}. \quad (1.84)$$

Зная изменение свободной энергии, можно получить величину изменения коэффициента теплового расширения.

Паташинский рассмотрел простую модель с n -донорными уровнями, отделенными от дна зоны проводимости энергетической щелью ΔE . Термодинамический потенциал Φ записывается в виде суммы вкладов электронов из зоны проводимости Φ_1 и электронов на примесных уровнях Φ_2 :

$$\Phi = \Phi_1 + \Phi_2,$$

$$\Phi_1 = -kT \int_0^{\infty} \ln \left[1 + \exp \left(\frac{\mu - E}{kT} \right) \right] f(E) dE,$$

где μ — химический потенциал; E — энергия электрона в зоне проводимости; $f(E) = \frac{8\pi m^* \sqrt{2m^*}}{h^3} \sqrt{E}$ — плотность состояний в зоне проводимости; m^* — эффективная масса

$$\Phi_2 = -nkT \ln \left[1 + \exp \left(\frac{\mu + \Delta E}{kT} \right) \right].$$

С помощью выражения $n = -\frac{\partial \Phi}{\partial \mu}$ выразим Φ через объем и температуру и получим малую добавку к свободной энергии δF (поскольку малые добавки к термодинамическим потенциалам равны). В случае отсутствия вырождения будем иметь

$$-\delta \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} \right) = -\frac{n}{4T} \frac{\partial \Delta E}{\partial V} \left(\frac{3}{2} + \frac{\Delta E}{kT} \right) \left[\frac{(a-1)^2 (3a+1)}{a^3 (a+1)} \right], \quad (1.85)$$

где

$$a^2 = 1 + 2nb^{-3/2} \exp \left(-\frac{\Delta E}{kT} \right); \quad b = \frac{2\pi m^* kT}{h^3}.$$

Из (1.84) и (1.85) видно, что вклад в коэффициент теплового расширения $\delta\beta$ за счет примесей получается из соотношения (1.85) заменой $\frac{\partial \Delta E}{\partial V}$ на $\frac{\partial \Delta E}{\partial P}$. Эта добавка при $\frac{\Delta E}{kT} \gg 1$ убывает как $\exp \left(-\frac{\Delta E}{2kT} \right)$, а при $\frac{\Delta E}{kT} < 1$ ведет себя как T^{-4} . Максимальное значение $\delta\beta$, достигаемое при $\Delta E/kT \sim 1$, имеет порядок $n \frac{\partial \Delta E}{\partial P} E/T$ и с ростом концентрации примеси смещается в сторону более высоких температур. Знак добавки к коэффициенту расширения определяется знаком производной $\frac{\partial \Delta E}{\partial P}$.

Несколько позже в [117, 118] была проведена оценка изменения величины коэффициента теплового расширения элементарных полупроводников, легированных электрически активными примесями. Авторы показали, что наблюдающееся увеличение коэффициента теплового расширения германия может быть объяснено влиянием свободных носителей заряда на теплоемкость кристаллической решетки и параметр Грюнайзена. Этот механизм является определяющим при высоких температурах, в то время как при низких температурах в основном действуют факторы, рассмотренные Паташинским.

Результаты экспериментального исследования влияния активных примесей на тепловое расширение элементарных полупроводников находятся в хорошем согласии с предсказаниями теории и изложены в гл. 3, § 1.

Нейтральные примеси в полупроводниках не оказывают заметного влияния на величину их коэффициента теплового расширения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. И. Френкель. Введение в теорию металлов. М.—Л., ГИТТЛ, 1950.
2. Э. Ферми. Молекулы и кристаллы. М., ИЛ, 1947.
3. Ч. Киттель. Введение в физику твердого тела. М., Физматгиз, 1963.
4. Г. Лейбфрид. Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов. М.—Л., ФМ, 1963.
5. Yasushi Takahashi. Physika, 1958, 24, N 11, 857.
6. Т.А. Конторова. ЖТФ, 1956, 26, вып. 9, 2021.
7. J. Soma, M. Ogi. J. Phys. Soc. Japan, 1953, 8, 6.
8. D. K. C. McDonald, S. K. Roy. Phys. Rev., 1955, 97, 673.
9. P. P. M. Meincke. Canad. J. Phys., 1962, 40, N 2, 283.
10. E. Bauer, Ta-You Wu. Phys. Rev., 1956, 104, N 4, 914.
11. K. N. Pathak, B. Deo. Phys. Status Solidi, 1966, 17, N 1, 77.
12. P. Lloyd, J. J. O'Dwyer. Austral. J. Phys., 1963, 16, N 2, 193.
13. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Статистическая физика. М., изд-во «Наука», 1964.
14. E. Grüneisen. Ann. Physik, (4), 1912, 39, 257.
15. E. Grüneisen. Handbuch der Physik, 1926, 10, 1.
16. G. Mie. Ann. Physik, 1903, 11, 657.
17. P. Debye. Ann. Physik (4), 1912, 39, 789.
18. E. Lindeman. Phys. Z., 1912, 3, 737.
19. J. J. Gilvarry. J. Appl. Phys., 1957, 28, 1255.
20. J. C. Slater. Introduction to the chemical physics. N. Y., 1939.
21. J. S. Dugdale, D. K. C. McDonald. Phys. Rev., 1953, 89, 832.
22. J. J. Gilvarry. J. Chem. Phys., 1955, 23, 1925.
23. К. П. Родионов. ФММ, 1967, 23, вып. 6, 1008.
24. В. Я. Ващенко, В. Н. Зубарев. ФТТ, 1963, 5, вып. 3, 886.
25. F. W. Sheard. Philos. Mag., 1958, 3, N 36, 1381.
26. K. Brugger, T. C. Fritz. Phys. Rev., 1967, 157, N 3, 524.
27. О. М. Красильников, Ю. Х. Векилов, А. Е. Кадышевич. ФТТ, 1969, 11, вып. 5, 1200.
28. Y. K. Huang. J. Chem. Phys., 1969, 51, N 6, 2573.
29. Th. Rubin, H. W. Altman, H. L. Johnston. J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, 5289.
30. D. Bijl, H. Pullan. Physica, 1955, 21, 285.
31. И. Е. Лексина, С. И. Новикова. ФТТ, 1963, 5, вып. 4, 1094.
32. D. B. Fraser, A. C. H. Hallett. Proc. 7. Internat. Conf. Low Temperat. Phys. Toronto, 1960.
33. T. H. K. Barron. Philos. Mag., 1955, 46, 720.
34. T. H. K. Barron. J. Appl. Phys., 1970, 41, N 13, 5044.
35. V. Gallina, M. Omini. J. Phys. Chem. Solids, 1966, 27, N 9, 1479.
36. G. C. Fletcher. Philos. Mag., 1957, 2, N 17, 639.
37. J. N. Eusterbrock. Philos. Mag., 1957, 2, 1421.
38. A. Eucken, W. Dannöhl. Z. Electrochem., 1934, 40, 814.
39. M. J. Klein, R. D. Mountain. J. Phys. Chem. Solids, 1962, 23, 425.
40. M. Blackman. Proc. Phys. Soc., 1957, B70, N 9, 827.
41. M. Blackman. Philos. Mag., 1958, 3, N 32, 831.
42. M. Blackman. Proc. Phys. Soc., 1959, 74, N 1, 17.
43. B. Dayal. Proc. Indian Acad. Sci., 1944, A, 20, 145.
44. W. B. Daniels. Phys. Rev. Letters, 1962, 8, N 1, 3.
45. R. D. McCammon, G. K. White. Phys. Rev. Letters, 1963, 10, 234.
46. В. С. Оскотский. ФТТ, 1964, 6, вып. 5, 1294.
47. A. Bienenstock, G. Burley. J. Phys. Chem. Solids, 1963, 24, 1271.
48. A. Bienenstock. Philos. Mag., 1964, 9, 755.
49. B. N. Brockhouse, P. K. Iyengar. Phys. Rev., 1957, 108, N 3, 894.
50. С. И. Новикова. ФТТ, 1960, 2, вып. 1, 43.
51. В. С. Машкевич, К. Б. Толпыго. ЖЭТФ, 1957, 32, вып. 3, 520.
52. W. Cochran. Proc. Roy. Soc., 1959, A253, 260.
53. К. Б. Толпыго. ФТТ, 1961, 3, вып. 3, 943.
54. З. А. Демиденко, Т. И. Кучер, К. Б. Толпыго. ФТТ, 1961, 3, вып. 8, 2482.
55. G. Dolling, R. A. Cowley. Proc. Phys. Soc., 1966, 88, 463.
56. С. И. Новикова. ФТТ, 1960, 2, вып. 7, 1617.
57. D. F. Gibbons. Phys. Rev., 1958, 112, 136.
58. D. N. Batchelor, R. O. Simmons. J. Chem. Phys., 1964, 41, 2324.
59. Z. Micura. Proc. Phys. Math. Soc. Japan, 1941, 23, 309.
60. S. Viswanathan. Phys. Rev., 1951, 81, 626.

61. J. H. O. Varley. Proc. Roy. Soc., 1956, A 237, N 1210, 413.
62. G. K. White. Philos. Mag., 1961, 6, N 66, 815.
63. K. Andres. Cryogenics, 1961, 2, N 2, 93.
64. J. G. Collins, G. K. White. Progress in Low Temperature Physic, v. IV, 1964. Amsterdam, p. 450.
65. P. G. Klemens. Phys. Rev., 1960, 120, N 3, 843.
66. Н. В. Фомин. ФТТ, 1966, 8, вып. 2, 409.
67. Н. В. Фомин. ФТТ, 1966, 8, вып. 12, 3613.
68. Д. Шенберг. Сверхпроводимость. М., ИЛ., 1955 ((D. Shoenberg. N. Y., Cambridge Univ. Press, 1952).
69. J. E. Shirber, C. A. Swenson. Phys. Rev., 1961, 123, N 4, 1115.
70. J. E. Shirber, C. A. Swenson. Phys. Rev., 1962, 127, N 1, 72.
71. K. Andres. Phys. kondens. Mater., 1964, 2, N 4, 294.
72. G. K. White. J. Phys. Chem. Solids, 1962, 23, 169.
73. Дж. Най. Физические свойства кристаллов. М., ИЛ., 1960.
74. А. В. Шубников. Кристаллография, 1956, 1, вып. 1, 95.
75. В. Г. Child. Rev. Modern Phys., 1953, 25, 665.
76. Э. И. Ежкова, Г. С. Жданов, М. М. Уманский. Кристаллография, 1959, 4, вып. 5, 723.
77. И. М. Лифшиц. ЖЭТФ, 1952, 22, вып. 4, 475.
78. Т. Н. К. Barron R. W. Munn. Philos. Mag., 1967, 15, N 133, 85.
79. S. W. Key. J. Appl. Phys., 1967, 38, N 7, 2923.
80. А. А. Maradudin. Phys. Status Solidi, 1962, 2, N 11, 1493.
81. C. R. Houska, B. A. Stein. Acta Crystallogr., 1966, 21, N 4, 611.
82. Ф. Ю. Алиев, Б. Г. Лазарев, А. И. Судовцев. ЖЭТФ, 1964, 47, вып. 6 (12), 2022.
83. И. М. Лифшиц, М. И. Каганов. УФН, 1962, 78, вып. 3, 411.
84. P. Hidnert, W. Souder. Nat. Bur. Stand. (US) Circ. 486.
85. A. Lindenmann. Phys. Z., 1910, 11, 609.
86. M. E. Straumanis. J. Appl. Phys., 1950, 21, 936.
87. В. С. Неупор. ФММ, 1959, 7, вып. 4, 559.
88. Н. Т. Чеботарев. Атомная энергия, 1961, 10, вып. 1, 43.
89. Е. Н. Доброцветов. Хим.-техн. ин-т. Белград. «Гласник хем. друштва», 1955, 20, № 3, 181 (серб.).
90. R. E. Barker. J. Appl. Phys., 1963, 34, N 1, 107.
91. R. E. Hanneman, H. C. Gatot. J. Appl. Phys., 1965, 36, N 5, 1794.
92. D. B. Sirdeshmukh. J. Appl. Phys., 1967, 38, N 10, 4083.
93. Б. М. Дранкин. ТВТ, 1969, 7, вып. 4, 694.
94. В. С. Баталов, В. Э. Пелецкий. ФММ, 1969, 28, вып. 4, 752.
95. В. П. Жузе. Докл. АН СССР, 1954, 99, 711.
96. В. С. Баталов. ТВТ, 1970, 8, вып. 5, 1108.
97. Р. И. Гарбер, И. А. Гиндин. ФТТ, 1961, 3, вып. 1, 176.
98. Н. Ф. Кунин, В. Н. Кунин. ФММ, 1957, 5, вып. 1, 173.
99. M. Hirabayashi. J. Phys. Soc., Japan, 1959, 14, 149.
100. Сб. «Вакансии и другие точечные дефекты в металлах и сплавах». М., Металлургиздат, 1961.
101. Ван Бюрен. Дефекты в кристаллах. М., ИЛ, 1962.
102. С. Д. Геририкен, Б. Ф. Слюсар. Укр. физ. ж., 1959, 4, № 2, 137.
103. С. Д. Геририкен, Н. Н. Новиков, Б. Ф. Слюсар. ФММ, 1960, 9, вып. 3, 465.
104. А. З. Варисов, А. И. Резанов, Р. М. Сабитов. Изв. вузов, Физика, 1966, № 5, 147.
105. K. H. Timmesfeld, R. J. Elliott. Phys. Status Solidi, 1970, 42, N 2, 859.
106. M. F. Merriam, D. A. Weigand, R. Smoluchowski. Phys. Rev., 1962, 125, 52.
107. И. Н. Анохина, И. Г. Березина, И. Г. Берман, Л. С. Соколов. Кристаллография, 1962, 7, вып. 3, 429.
108. W. Zieten. Z. Phys., 1956, 145, 125.
109. W. Zieten. Z. Phys., 1956, 146, 451.
110. J. Van Duijn, J. Van Galen. Physica, 1957, 23, 622.
111. R. Feder and A. S. Nowick. Phys. Rev., 1958, 109, 1959.
112. G. Borelius. Arkiv fys., 1959, 16, 119.
113. H. U. Åström. Arkiv fys., 1961, 18, N 5, 465.
114. G. B. Mitra, S. K. Mitra. Indian J. Phys., 1962, 36, 200.
115. D. L. Losee, R. O. Simmons. Phys. Rev., 1968, 172, N 3, 934.
116. J. D. Eshelby. J. Appl. Phys., 1954, 25, 255; Acta metallurg., 1955, 3, 487.
117. Т. А. Конторова. ФТТ, 1962, 4, вып. 11, 3328.
118. В. В. Жданова, Т. А. Конторова. ФТТ, 1965, 7, вып. 11, 3331.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕПЛООВОГО РАСШИРЕНИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

§ 1. Предварительные замечания

1. Объемный и линейный коэффициенты теплового расширения определяются соотношениями при $P_{\text{пост}}$:

$$\beta = \frac{1}{V} \frac{dV}{dT}; \quad \alpha = \frac{1}{l} \frac{dl}{dT}. \quad (2.1)$$

Экспериментально значения коэффициентов расширения измеряются не в точке, а в некотором температурном интервале. При этом соотношения (2.1) записываются в виде

$$\bar{\beta} = \frac{1}{V_1} \frac{\Delta V}{\Delta T}; \quad \bar{\alpha} = \frac{1}{l_1} \frac{\Delta l}{\Delta T}, \quad (2.2)$$

где $\bar{\beta}$ и $\bar{\alpha}$ — средние значения коэффициентов расширения в температурном интервале ΔT ,

$\Delta T = T_2 - T_1$; T_2 — конечная температура интервала; T_1 — начальная температура интервала;

$\Delta V = V_2 - V_1$ ($\Delta l = l_2 - l_1$) — изменение объема (длины) в интервале ΔT ;

V_1 (l_1) — объем (длина) образца при температуре T_1 .

Средние значения коэффициентов расширения, вычисленные по (2.2), совпадают с истинными значениями (2.1), если коэффициент расширения является величиной постоянной или линейно зависит от температуры (рис. 18, 1). Во всех остальных случаях $\bar{\beta}$ и $\bar{\alpha}$ — некоторое приближение к истинным значениям коэффициентов расширения, которое определяется соотношением:

$$\bar{\beta} - \beta = \frac{1}{2} \Delta T \left(\frac{d\beta}{dT} + \beta^2 \right), \quad (2.3)$$

полученным разложением в ряд функции $V = f(T)$ по малому параметру ΔT . Если коэффициент расширения определяется на участке кривой $\beta = f(T)$ отрицательной кривизны, $\frac{d^2\beta}{dT^2} < 0$, то $\bar{\beta} < \beta$ (рис. 18, 2), если кривизна

$\beta = f(T)$ положительна, $\frac{d^2\beta}{dT^2} > 0$, то $\bar{\beta} > \beta$ (рис. 18, 3). Это различие

обусловливается методом вычисления β . Величина изменения объема ΔV , которая определяется опытным путем и входит в соотношение (2.2), равна площади $T_1 a b T_2$ ($V_1 = 1 \text{ см}^3$) (рис. 18). Из приведенных схем следует, что величина $\bar{\beta} = \Delta V / \Delta T$ всегда равна некоторому среднему значению $\beta_{\text{сред}}$, которое отличается от истинного. Аналогичные рассуждения можно провести для линейного коэффициента расширения.

Из (2.3) легко оценить оптимальную величину температурного интервала, в котором следует проводить измерения коэффициента расширения. Эта величина будет зависеть от температуры, при которой проводятся измерения. Порядок величины β известен для большинства веществ в широком интервале температур. Труднее оценить порядок величины $\frac{d\beta}{dT}$. Воспользуемся

для этого соотношением Грюнайзена (1.18)

$$\beta = \gamma \frac{C_v \chi_T}{V} \quad (2.4)$$

Известно, что сжимаемость χ_T и атомный объем V являются слабыми функциями температуры, причем χ_T слегка возрастает при понижении температуры, а V — убывает. Зависимость параметра Грюнайзена от температуры можно оценить из рис. 19, где в логарифмическом масштабе представлены функции $\gamma = \gamma^\circ T^n$ для некоторых веществ. Из рисунка следует, что показатель $n \leq 1$ в широком температурном интервале, а $\gamma^\circ \approx 1 \div 3$. Из сказанного следует, что величина $\frac{d\beta}{dT}$ будет в основном определяться температурной

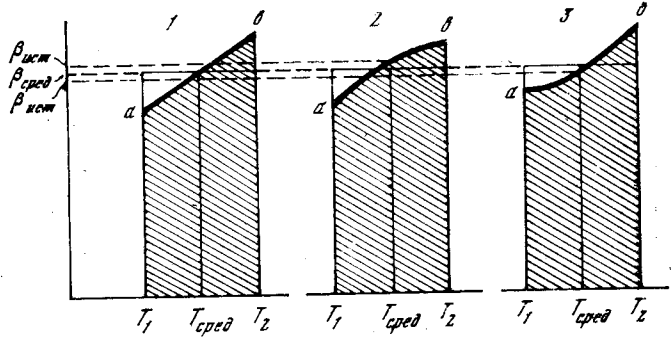


Рис. 18. Схема вычисления коэффициента расширения

зависимостью теплоемкости. В связи с этим проведем оценку $(\bar{\beta} - \beta)$ для нескольких температурных интервалов: 1) Область выполнения закона $C_v \sim T^3$, $T < 0,02 \theta$. Согласно (гл. 1, [13])

$$C_v = \frac{2\pi^2 k^4}{5h^3} \frac{T^3}{\bar{v}^3} V, \quad (2.5)$$

где k — постоянная Больцмана, h — постоянная Планка, \bar{v} — средняя скорость звука.

Продифференцировав (2.4) по T , учитывая (2.5) и сделанные предположения относительно γ , χ_T и V , получим

$$\frac{d\beta}{dT} = \frac{2\pi^2 k^4 \chi_T}{5h^3 \bar{v}^3} \left(T^3 \frac{d\gamma}{dT} + 3T^2 \gamma \right). \quad (2.6)$$

Используя (2.6), проведем оценку $\frac{d\beta}{dT}$. Предполагаем, что $\chi_T \sim 10^{-12} \text{ см}^2/\text{дн}$; $\bar{v} \sim 10^8 \text{ см/сек}$; $\gamma \sim 3 T$; $\frac{d\gamma}{dT} \sim 3$. В результате получим

$$\frac{d\beta}{dT} \sim 10^{-12} T^3. \quad (2.7)$$

Подставив (2.7) в (2.3), получим

$$\bar{\beta} - \beta \sim 0,5 \cdot 10^{-12} T^3 \Delta T. \quad (2.8)$$

Слагаемым β^2 можно пренебречь, так как коэффициент расширения при этих температурах $\beta \sim (10^{-8} \div 10^{-9}) \text{ град}^{-1}$. При $T \sim 10^\circ \text{ К}$ и $\Delta T \sim 1^\circ$ $\bar{\beta} - \beta \sim 0,5 \cdot 10^{-9}$, что составляет $\sim 10\%$ от значения коэффициента расширения при этих температурах и не превышает обычной точности эксперимента. Следовательно, при измерении коэффициента расширения ниже 10° К температурные интервалы не должны превышать 1° .

2) Интерполяционная область $0,1 \theta < T < \theta$. В приближении Дебая теплоемкость зависит от температуры слабее, чем T^3 . Параметр Грюнайзена

в этой температурной области можно считать постоянным. В связи с этим, не сделав грубой ошибки, для оценки $\frac{d\beta}{dT}$ можно воспользоваться соотношением (2.6), принимая $\gamma = \text{пост.} \approx 3$.
Получим

$$\frac{d\beta}{dT} \sim \frac{18\pi^2 k^4 \chi_T}{5\hbar^3 v^3} T^2. \quad (2.9)$$

Подставив (2.9) в (2.3) и пренебрегая слагаемым β^2 , получим

$$\bar{\beta} - \beta \sim 10^{-13} T^2 \Delta T.$$

При $T \sim 100^\circ \text{K}$ и $\Delta T \sim 10^\circ$

$$\bar{\beta} - \beta \sim 10^{-8},$$

что составляет $\sim 1\%$ от значения коэффициента расширения при этих температурах и обычно не превышает точность экспериментальных данных.

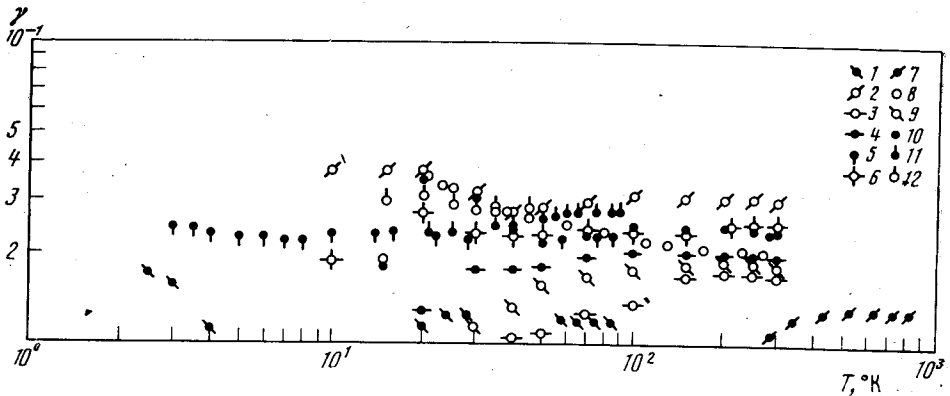


Рис. 19. Зависимость постоянной Грюнайзена от температуры

1 — висмут, 2 — золото, 3 — железо, 4 — медь, 5 — индий, 6 — серебро, 7 — алмаз, 8 — алюминий, 9 — никель, 10 — цинк, 11 — ксенон, 12 — аргон

Следовательно, если коэффициент расширения изучается при температурах ниже температуры Дебая, температурные интервалы не должны превышать 10 градусов.

3) Температурная область $\theta < T < 2\theta$. В этом температурном интервале все величины, входящие в соотношение (2.4), практически не зависят от температуры. Поэтому температурные интервалы, в которых проводятся измерения коэффициентов расширения, могут быть достаточно большими; $\Delta T \approx 50^\circ$.

4) Температурная область $T > 2\theta$. При высоких температурах ангармонизм сил, действующих в кристалле, увеличивается, что приводит к усилению температурной зависимости теплоемкости и коэффициента расширения (гл. 1, § 3). Кроме того, вблизи температуры плавления в кристаллах начинается процесс возникновения термических вакансий, сопровождающийся увеличением объема (гл. 1, § 9). В связи с этим температурные интервалы при измерении коэффициентов расширения должны быть уменьшены. Оценка величины ΔT должна проводиться для каждого конкретного случая особо.

2. Экспериментально в большинстве случаев определяется не объемный, а линейный коэффициент теплового расширения. При исследовании поликристаллических образцов и монокристаллов кубической сингонии измерения проводятся в одном произвольном направлении, а коэффициенты расширения связаны простым соотношением $\beta = 3\alpha$.

При исследовании монокристаллов низкой симметрии для получения полной характеристики теплового расширения необходимо определять все компоненты тензора коэффициента теплового расширения. Число компонент тензора зависит от кристаллографической симметрии кристалла (гл. 1, § 7). Если измеряются поликристаллические образцы, то в этом случае получаем значения среднего коэффициента расширения¹, который связан с компонентами тензора следующим образом:

— гексагональная, тригональная, тетрагональная сингонии

$$\alpha_{\text{ср}} = \frac{1}{3} (\alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp}),$$

где α_{\parallel} и α_{\perp} — значения коэффициентов расширения, измеренных параллельно и перпендикулярно главной оси кристалла.

— ромбическая сингония:

$$\alpha_{\text{ср}} = \frac{1}{3} (\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3),$$

где α_1 , α_2 и α_3 — значения коэффициентов расширения, измеренных параллельно осям второго порядка;

— классы более низкой симметрии: моноклинная, триклинная сингонии требуют особого специального рассмотрения.

Объемный коэффициент расширения равен $\beta = 3\alpha_{\text{ср}}$.

3. Экспериментальные результаты, полученные при исследовании теплового расширения, обычно представляются в виде графиков зависимости относительного удлинения ($\Delta l/l_0$) или коэффициента расширения (α) от температуры. Графики ($\Delta l/l_0 = f(T)$) строятся по экспериментальным данным: $\Delta l = l_1 - l_0$; где l_1 — значение длины образца при конечной температуре T_1 ; l_0 — значение длины образца при температуре $T_0 = 0^\circ \text{C}$. Вычисленное значение относится к конечной температуре интервала T_1 . Графики $\alpha = f(T)$ могут быть построены двумя методами: 1) дифференцированием кривой $\Delta l/l_0 = f(T)$ (см. (2.1)); 2) из экспериментальных значений, полученных для удлинения образца $\Delta l = l_2 - l_1$ в температурном интервале $\Delta T = T_2 - T_1$ (см. (2.2)). При этом значения относятся к средней температуре интервала, равной $T_{\text{ср}} = (T_1 + T_2)/2$. При построении $\alpha = f(T)$ первым способом можно не заметить незначительных аномалий коэффициента расширения при изменении температуры, поскольку $\Delta l/l_0$ является интегральной величиной по отношению к α и, следовательно, менее чувствительна к ее незначительным локальным изменениям.

В области низких температур ($T < 0,03 \theta$) при анализе теплового расширения несверхпроводящих материалов коэффициент расширения, по аналогии с теплоемкостью, часто представляют в виде

$$\alpha \simeq aT + bT^3,$$

где первый член описывает электронный вклад в тепловое расширение (гл. 1' § 5), второй — решеточный вклад (гл. 1, § 3). Соответствующее выражение для относительного удлинения запишется как

$$\Delta l/l \simeq AT^2 + BT^4.$$

Для определения коэффициентов a , b (A , B) экспериментальные данные представляют в координатах $\alpha/T = f(T^2)$ ($\Delta l/l_0$ $1/T^2 = f(T^2)$) (рис. 20). Зная коэффициенты a , b (A , B), можно выделить электронную часть теплового расширения.

4. Большинство экспериментальных методов определения теплового расширения основано на том, что изменению объема или длины образца ставится

¹ В литературе часто приводятся средние значения коэффициентов расширения, измеренные в широких интервалах температур (например, $0-100^\circ \text{C}$; $0-200^\circ \text{C}$; $0-300^\circ \text{C}$ и т. д.), которые не следует путать со значением среднего коэффициента теплового расширения, определенным выше.

в соответствие некоторый легко измеряемый физический параметр, существенно зависящий от размеров образца. При этом соотношение (2.2) переписывается в виде

$$\bar{\alpha} = \frac{A}{l} \frac{\Delta Z}{\Delta T}, \quad A \cdot \Delta Z = \Delta l, \quad (2.10)$$

где A — постоянная прибора, Z — измеряемый параметр.

Чувствительность применяемого метода определяется чувствительностью измерительной аппаратуры при измерении параметра Z и чувствительностью параметра Z к изменению размеров образца.

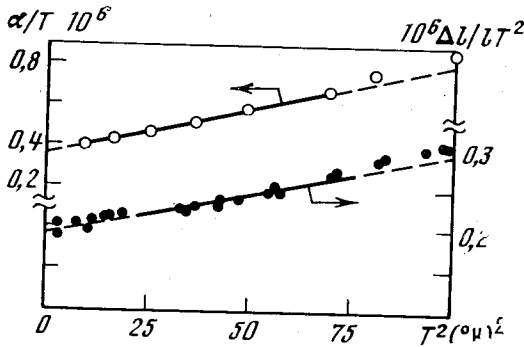


Рис. 20. Анализ экспериментальных данных по тепловому расширению для палладия

Для оценки точности определяемых значений коэффициентов расширения воспользуемся соотношением (2.10)

$$\frac{\delta \alpha}{\alpha} = \frac{\delta l}{l} + \frac{\delta A}{A} + \frac{\delta(\Delta T)}{\Delta T} + \frac{\delta(\Delta Z)}{\Delta Z}. \quad (2.11)$$

Проведем оценку каждого члена, стоящего в правой части (2.11):

$\delta l/l$ — при вычислении α обычно используют значение длины образца, соответствующее комнатной температуре, а не начальной температуре интервала T_1 , в котором измеряется удлинение. Ошибку, δl , которая вносится при этом, можно оценить следующим образом: при $l_0 \approx 10$ мм; $\alpha \approx 10^{-6}$ град $^{-1}$; $(T_1 - T_{\text{комн}}) \sim 1000^\circ$; $\delta l = l_0 \alpha (T_1 - T_{\text{комн}}) \sim 10^{-2}$ мм, что не превышает обычную точность при измерении l_0 . Следовательно, ошибка, которая вносится членом $\delta l/l$, не превышает нескольких десятых процента.

$\delta A/A$ — постоянная прибора обычно вычисляется с точностью, превышающей на порядок точность всех остальных величин;

$\delta(\Delta T)/\Delta T$ — точность определения температурного интервала зависит от величины температурного интервала, в котором проводится измерение. Желательно при уменьшении температурного интервала (что бывает необходимо в области низких температур) увеличивать точность измерения температуры, чтобы ошибка в определении ΔT не превышала 1—2%;

$\delta(\Delta Z)/\Delta Z$ — точность определения ΔZ зависит от величины ΔZ . Величина ΔZ будет тем больше, чем больше коэффициент расширения исследуемого вещества, чем больше длина образца и чем больше температурный интервал, в котором проводится измерение. Однако длина образца не должна быть чрезмерно большой, так как в большом образце трудно создать равномерное температурное поле; кроме того, время достижения температурного равновесия увеличивается. Об ограничении величины температурного интервала сверху говорилось выше. Требованиям точности определения ΔZ ограничивают величину температурного интервала снизу.

Обычно точность определения коэффициента расширения в области низких температур не превышает $\sim 10\%$; при температурах $T \sim \theta$ точность $\sim 1\%$.

Для увеличения точности определения коэффициента расширения необходимо учитывать собственный ход прибора. Под собственным ходом прибора подразумевается изменение нулевого отсчета величины Z при изменении температуры дилатометрической ячейки, собранной без образца или с эталонным образцом. В том случае, если собственный ход не учитывается, может быть внесена систематическая ошибка в определение величины коэффициента расширения.

Измерения коэффициента теплового расширения следует проводить непрерывно в некоторой широкой области температур так, чтобы конечная температура i -го температурного интервала была начальной температурой последующего ($i + 1$) интервала. При этом случайные ошибки, которые могут возникнуть в результате неправильного отсчета величины Z или в результате неустойчившегося температурного режима, приведут к увеличению (уменьшению) значения α_i и одновременно к уменьшению (увеличению) значения α_{i+1} , т. е. к увеличению внутреннего разброса экспериментальных значений коэффициентов расширения. При построении кривой $\alpha = f(T)$ этот разброс легко учесть методом средних.

5. Методы исследования теплового расширения могут быть абсолютными и относительными. При использовании абсолютных методов получаем непосредственно значения коэффициентов расширения исследуемых материалов. Относительные методы основаны на том, что коэффициент расширения исследуемого материала измеряется относительно коэффициента расширения материала, из которого изготовлена дилатометрическая ячейка. При этом $\alpha_{\text{изм}} = \alpha_{\text{вещ}} \pm \alpha_{\text{д.яч}}$. Чаще всего для изготовления дилатометрической ячейки применяется плавленный кварц, так как его коэффициент расширения на порядок меньше коэффициентов расширения большинства веществ в широкой области температур. Исключение составляют низкие температуры ($< 20^\circ \text{K}$), при которых коэффициент расширения плавленного кварца имеет отрицательные значения, абсолютная величина которых сравнима с коэффициентом расширения других веществ (гл. 3, § 4).

6. Перед началом измерений следует проводить проверку используемого дилатометра. Для этого измеряют тепловое расширение эталонного образца, коэффициент расширения которого хорошо изучен. Для низкотемпературных дилатометров, как правило, в качестве эталона используется медь. Данные для меди, полученные различными авторами, хорошо согласуются между собой и могут быть использованы для построения эталонной кривой $\alpha = f(T)$ (гл. 3, § 1). Для проверки высокотемпературных дилатометров используют различные вещества. Вакуумные дилатометры и дилатометры, измерения в которых проводятся в инертной атмосфере, можно также проверять по меди. Кроме того, стабильные результаты по тепловому расширению имеет золото (гл. 3, § 1), которое может быть использовано в качестве эталона до 900°C .

7. Все методы исследования теплового расширения можно разделить на два класса ¹: макроскопический (§§ 2—8) и микроскопический (§ 9). В макроскопических, или дилатометрических, методах исследуется изменение объема или длины образца при изменении температуры. Коэффициент расширения при этом вычисляется из соотношения (2.2). С помощью микроскопических (рентгеновских) методов изучают температурную зависимость периодов решетки. В этом случае линейный коэффициент расширения вычисляется из соотношения, аналогичного (2.2),

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{a} \frac{\Delta a}{\Delta T},$$

где a — период решетки. Методы обоих классов имеют свои преимущества и недостатки, о которых будет сказано ниже.

¹ Обзор методов исследования теплового расширения см. также [1—3].

§ 2. Объемный (пикнометрический) метод

Этот метод отличается от всех остальных, которые будут описаны ниже, тем, что позволяет непосредственно определять объемный коэффициент теплового расширения. Его принципиальная схема показана на рис. 21. Дилатометрическая ячейка, как правило, выполняется из стекла и состоит из стакана 1 и капиллярной трубки 2. Исследуемый образец 3 помещается в дилатометрическую ячейку через нижний конец стакана, после чего стакан запаивается (в некоторых вариантах дилатометрическая ячейка делается разборной). После этого дилатометрическая ячейка заполняется передающей жидкостью и закрепляется в термостате 4, который используется для изменения температуры образца. В качестве передающей жидкости чаще всего применяются ртуть или этиловый спирт. Жидкость, которая используется в дилатометре, предварительно должна быть тщательно обезгажена. Присутствие растворенных в жидкости газов приводит к значительным и неконтролируемым ошибкам. При изменении температуры объем образца изменяется, что влечет за собой перемещение жидкости по капилляру. Таким образом, в данном методе изменению объема образца ставится в соответствие изменение уровня передающей жидкости в капилляре. Положение уровня наблюдается при помощи катетометра. Поскольку чувствительным элементом здесь является передающая жидкость, перемещающаяся по капилляру, площадь сечения которого при расчете считается постоянной, к калибровке капилляра должны быть предъявлены самые жесткие требования. На положение уровня жидкости в капилляре, кроме изменения объема образца, влияют еще два фактора: изменение объема передающей жидкости и изменение объема стакана при изменении температуры. В результате изменение объема образца определяется соотношением

$$\Delta V_{\text{обр}} = A(h_2 - h_1)S - \Delta V_{\text{перед. ж}} + \Delta V_{\text{ст}}, \quad (2.12)$$

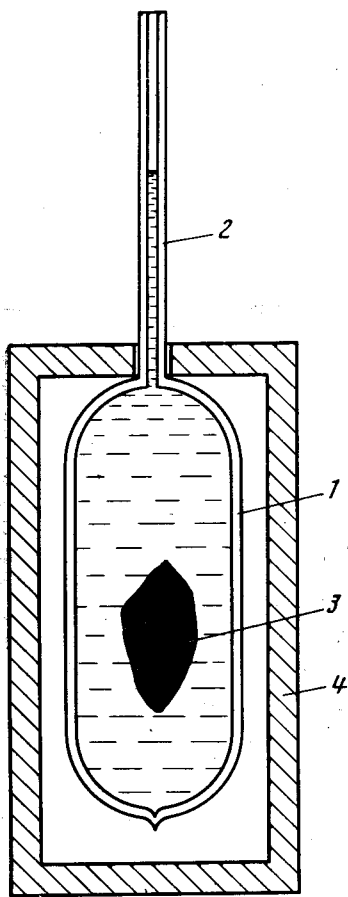


Рис. 21. Принципиальная схема объемного дилатометра

где A — постоянная катетометра (размерный множитель); h_1, h_2 — отсчет по катетометру при температурах T_1 и T_2 ; S — площадь сечения капилляра; $\Delta V_{\text{перед. ж}}$ — изменение объема передающей жидкости в температурном интервале $\Delta T = T_2 - T_1$; $\Delta V_{\text{ст}}$ — изменение объема стакана в температурном интервале ΔT ; $\Delta V_{\text{перед. ж}}$ и $\Delta V_{\text{ст}}$ — определяют собственный ход дилатометра. Их величины могут быть вычислены, если известны коэффициенты расширения передающей жидкости и материала, из которого сделан стакан; объем передающей жидкости и объем стакана. Вычислив $\Delta V_{\text{обр}}$, можно определить объемный коэффициент теплового расширения из соотношения (2.2). Из (2.12) следует, что данный метод является относительным, так как расширение исследуемого образца определяется относительно расширения передающей жидкости. Температурный интервал, в котором можно применять этот метод, ограничен температурами затвердевания и кипения передающей жидкости и обычно лежит в пределах $220 \div 370^\circ \text{K}$. Чувствительность метода определяется диаметром

капилляра¹ и чувствительностью катетометра или какого-либо другого устройства, используемого для определения уровня передающей жидкости и, как правило, не превышает $\sim 10^{-4}$ см. Точность метода ограничена точностью определения величин $\Delta V_{\text{перед.ж}}$ и $\Delta V_{\text{ст.}}$. Преимущество данного метода по сравнению с остальными dilatометрическими методами то, что с его помощью можно проводить исследование теплового расширения порошкообразных образцов или образцов неправильной формы.

Данные, полученные при изучении теплового расширения объемным методом, можно использовать для определения температурной зависимости плотности исследуемого вещества. Это следует из определения плотности: $\rho = M/V$; (M — масса). Продифференцировав по T , получим

$$\frac{d\rho}{dT} = \frac{d}{dT} \left(\frac{M}{V} \right) = - \frac{M}{V^2} \left(\frac{dV}{dT} \right),$$

или

$$\frac{1}{\rho} \left(\frac{d\rho}{dT} \right) = - \frac{1}{V} \frac{dV}{dT}.$$

Поэтому в литературе этот метод упоминается часто под названием «пикнометрического». С экспериментальными деталями метода можно ознакомиться в работах [4—7].

§ 3. Оптические методы

1. Интерференционный метод

Интерференционный метод был предложен Физо в 1864 г. [8] и до настоящего времени является классическим методом исследования теплового расширения. Чувствительным элементом в данном случае является интерферометр, принципиальная схема которого дана на рис. 22. Интерферометр состоит из двух кварцевых или стеклянных пластин 1, 2, поверхности которых

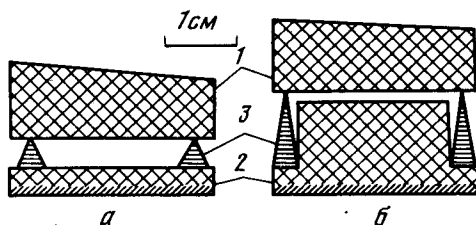


Рис. 22. Схема интерферометра
а — для абсолютных измерений,
б — для относительных измерений

должны быть отполированы до 0,05 длины волны используемого света. Пластины разделены тремя образцами 3, приготовленными из исследуемого материала. Длина образцов подгоняется таким образом, чтобы между пластинами образовывался воздушный клин. Опорные поверхности образцов должны быть обработаны с точностью не хуже, чем половина длины используемого света. Интерференционная картина возникает в результате наложения света, отраженного от нижней поверхности верхней пластины и от верхней поверхности нижней пластины интерферометра. В данном случае наблюдаются интерференционные полосы равной толщины. (В некоторых конструкциях интерференционных dilatометров для получения интерференционной картины используется сходящийся пучок света. При этом наблюдаются интерференционные кольца равного наклона [9]). При изменении длины образца интерференционная картина смещается. Удлинению образца ставится в соответствие перемещение интерференционных полос относительно неподвижной метки. Смещение интерференционной картины на одну полосу соответствует

¹ Чем меньше диаметр капилляра, тем больше величина $(h_2 - h_1)$ в соотношении (2.12) для данного образца в одном и том же температурном интервале.

удлинению образца на величину, равную половине длины волны используемого света. Удлинение образца при нагревании вычисляется из соотношения $\Delta l = A \Delta N$, где A — постоянная прибора, зависящая от конструкции интерферометра и длины волны источника света; ΔN — число полос, целое и дробное, на которое смещается интерференционная картина относительно неподвижной метки при изменении температуры от T_1 до T_2 .

Линейный коэффициент теплового расширения вычисляется из соотношения (2.2).

Чувствительность интерференционного дилатометра определяется чувствительностью устройства, с помощью которого отсчитывается дробная часть ширины интерференционной полосы. До последнего времени удавалось уверенно отсчитывать $0,01 \div 0,005$ ширины полосы, что соответствует удлинению образца $\sim (1 \div 3) \cdot 10^{-7}$ см.

Применение лазерной техники для получения строго монохроматического света повысило чувствительность интерференционного дилатометра к удлинению образца до $\sim 10^{-8}$ см.

Чтобы получить при измерении хорошую точность, необходимо предусмотреть специальные устройства, предохраняющие интерферометр от воздействия теплового излучения. Точность метода, как правило, имеет тот же порядок, что и чувствительность.

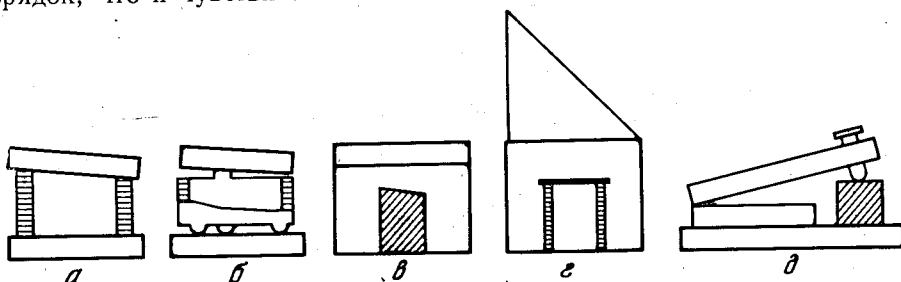


Рис. 23. Образцы различной формы (заштрихованные детали), используемые в интерференционных дилатометрах

Основная трудность при использовании интерференционного метода заключается в необходимости точной обработки исследуемых образцов. В связи с этим в разных работах для исследования были предложены образцы различной формы. Некоторые из них показаны на рис. 23. В работе [10] рис. 23, а образец вырезался в виде усеченного цилиндра; в работе [11] рис. 23, б для опоры на пластины интерферометра образец имел три ножки сверху и три — внизу. В работе [12] рис. 23, в образец помещался в кварцевый стаканчик. Интерференционная картина при этом возникла в результате отражения света от крышки стаканчика и от верхнего полированного торца образца. В [13] (рис. 23, г) цилиндрический образец, помещенный в кварцевый стакан, покрывался зеркалом. Интерференционная картина наблюдалась при отражении света от зеркала и от нижней грани призмы, закрепленной на кварцевом стакане. Наиболее удачной, видимо, является конструкция, предложенная в [14] (рис. 23, д). На исследуемый образец произвольной формы опирается кварцевый винт, проходящий через верхнюю пластину интерферометра. С его помощью задается нужный угол воздушного клина. Интерферометр и образец расположены на общей кварцевой основе. При такой конструкции образец должен иметь две плоскопараллельные поверхности.

Процесс измерения на интерференционном дилатометре достаточно утомителен, так как необходимо непрерывно следить за перемещением интерференционной картины. В работах [13, 15] предложены методы автоматической регистрации числа перемещающихся интерференционных полос с одновременной регистрацией температуры. В работе [15] применение автоматизации привело к уменьшению точности метода примерно на порядок.

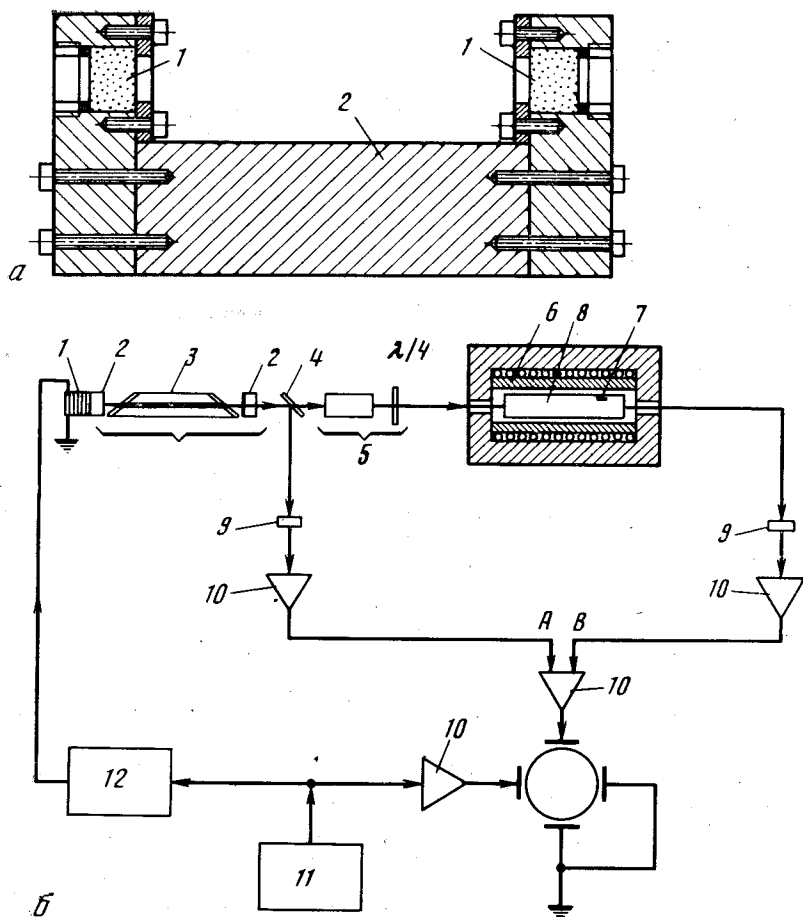


Рис. 24. Дилатометр с применением гелий-неонового лазера [20]

a — закрепление образца в конфокальном интерферометре: 1 — зеркала интерферометра, 2 — образец; *б* — схема установки: 1 — пьезоэлектрический модулятор длины, 2 — зеркала лазера, 3 — трубка лазера, 4 — полупрозрачное зеркало, 5 — оптический фильтр, 6 — печь, 7 — термопара, 8 — образец, 9 — кремниевый фотодиод, 10 — усилитель, 11 — генератор пилообразной развертки, 12 — блок питания

Несмотря на указанные экспериментальные трудности, интерференционный метод является наиболее надежным абсолютным методом исследования теплового расширения веществ в широкой температурной области от 10 до 1000° К.

С экспериментальными деталями метода можно ознакомиться в работах [9—19].

В работе [20] описан новый способ применения интерферометра для определения коэффициента теплового расширения. В этом случае интерферометр Фабри — Перо используется в качестве объемного резонатора. Зеркала интерферометра, близкого к конфокальному (расстояние между зеркалами равно 98% от радиуса кривизны зеркал), закреплены в держателях (рис. 24, *a*), между которыми зажат исследуемый образец. Луч от гелий-неонового лазера направляется в интерферометр (рис. 24, *б*). Если интерферометр является резонатором для падающей волны, луч проходит через него и подается на усилитель. При изменении длины образца расстояние между зеркалами интерферометра изменяется, в результате чего изменяется резонансная частота f_r . Предложенная конструкция лазера предусматривает сохранение условия резонанса в этом случае, для чего длина лазера изменяется в пределах $1/2$ длины волны при помощи пьезоэлектрического модулятора длины.

Изменение резонансной частоты пропорционально изменению оптической длины интерферометра, т. е. в конечном счете изменению длины образца $\Delta f_r/f_r \sim \Delta l/l$.

Измерения на таком дилатометре проводятся следующим образом: целое число полос при перемещении интерференционной картины отсчитывается так же, как на обычном интерференционном дилатометре; вместо отсчета дробного числа полосы определяется изменение резонансной частоты. Авторы полагают, что чувствительность к изменению длины образца может быть получена $\sim 10^{-10}$ см при длине образца 5—10 см. Для достижения такой высокой чувствительности необходимо иметь стандартный высокостабильный сферический интерферометр и высокую технику калибровки аппаратуры регистрации изменения резонансной частоты. Основная трудность — исключение дрейфа лазера и электронной техники после проведения калибровки. Применяемый метод регистрации расширения накладывает жесткое ограничение на минимальный размер образца. Образец должен быть не меньше половины длины используемого лазера. Для получения абсолютных значений коэффициента расширения держатели зеркал интерферометра и исследуемый образец должны быть изготовлены из одного и того же материала, что, естественно, ограничивает возможность применения описанного дилатометра.

2. Метод Андреса [21]

Принципиально новый метод был разработан автором для исследования теплового расширения металлов при низких температурах от 1,5 до 10° К. Измерительная ячейка состоит из двух решеток (рис. 25, А), расположенных вертикально на расстоянии 0,05 мм друг от друга. Одна решетка жестко закреплена, вторая может свободно перемещаться относительно первой в вертикальной плоскости. Неподвижная решетка является регулярной, подвижная имеет нерегулярность в центре. В положении «а» свет свободно проходит через верхнюю половину решетки, в положении «b», когда подвижная решетка сдвинута на одну ширину линии, — через нижнюю; в положении «с» обе половины освещены равномерно. Свет, проходящий через верхнюю и нижнюю половины решетки, попадает на два фотоэлемента, соединенных дифференциально. Когда решетки находятся в положении «с», выходное напряжение фотоэлементов равно нулю. При перемещении подвижной решетки выходное напряжение изменяется. При небольшой интенсивности освещения изменение напряжения является линейной функцией перемещения решетки. В криостате (рис. 25, Б) подвижная решетка жестко связана с исследуемым образцом, так что ее перемещение зависит только от изменения длины образца. Таким образом, изменению длины образца ставится в соответствие изменение выходного напряжения фотоэлементов, обусловленное изменением интенсивности падающего света, т. е. $\Delta l = A \Delta V_{\text{вых}}$, где A — множитель, определяемый при калибровке прибора.

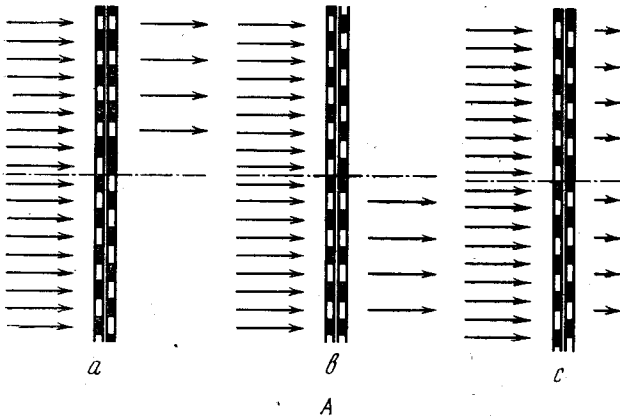
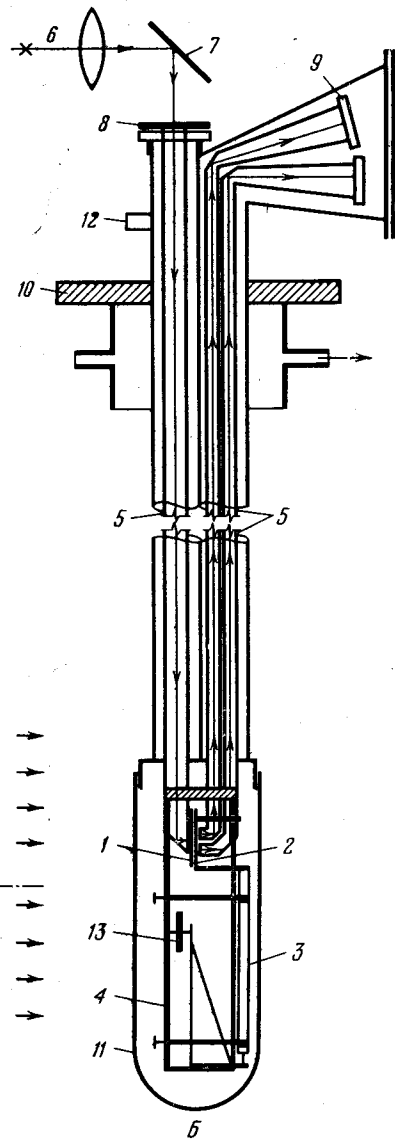
Чувствительность метода к изменению длины образца $\sim 10^{-9}$ см. Для обеспечения хорошей точности необходимо, чтобы температура решеток и держателя образца оставалась постоянной в процессе измерений, что предусмотрено конструкцией криостата. Для измерений используются образцы в виде палочек длиной ~ 75 мм и толщиной $1 \div 3$ мм. Особые требования к обработке образцов не предъявляются. Описанный метод с успехом использовался для исследования электронной составляющей теплового расширения.

3. Метод оптического рычага

Дилатометры, в которых используется принцип оптического рычага, могут быть как относительными, так и абсолютными. Измерительная ячейка такого дилатометра имеет одно или несколько зеркал или призм, непосредственно связанных с измеряемым образцом каким-либо передаточным механизмом. При изменении длины образца нарушается равновесие оптического ры

Рис. 25. Дилатометр Андруса [21]

- А — решетки Андруса;
- Б — схема криостата:
- 1, 2 — решетки,
- 3 — образец,
- 4 — латунная ферма,
- 5 — три трубы для прохождения прямого и обратного света,
- 6 — источник света,
- 7 — зеркало,
- 8 — фильтр
- 9 — фотоэлементы,
- 10 — капка дьюара,
- 11 — вакуумная оболочка,
- 12 — труба для откачки,
- 13 — калибровочный механизм



чага, которое фиксируется регистрирующим устройством. Чувствительность таких дилатометров зависит в основном от чувствительности регистрирующего устройства и от конструкции передаточного механизма, соединяющего образец с зеркалом.

Далее будут описаны отдельные оригинальные дилатометры, чувствительность которых достаточно высока.

1. На рис. 26 показана схема дилатометра, разработанного в работах [22, 23]. Образец 1 устанавливается на основную плиту 2. Два зеркала 3 и 3' внешними концами опираются на юстировочные винты, закрепленные в блоках 5. Внутренние концы зеркал свободно лежат на опорах, установленных в центре образца. На зеркала с помощью оптической системы (рис. 26, б) передается изображение решетки 9. Отражаясь от зеркал, эти изображения попадают на две решетки 15 и 15'. Решетки 9, 15 и 15' являются репликами с одной и той же матрицы. Оптические расстояния 14—9 и 14—15 равны. Вследствие этого размеры изображений решетки 9, проектируемые на 15 и 15', и размеры решеток 15 и 15' совпадают. Световые потоки, проходящие через

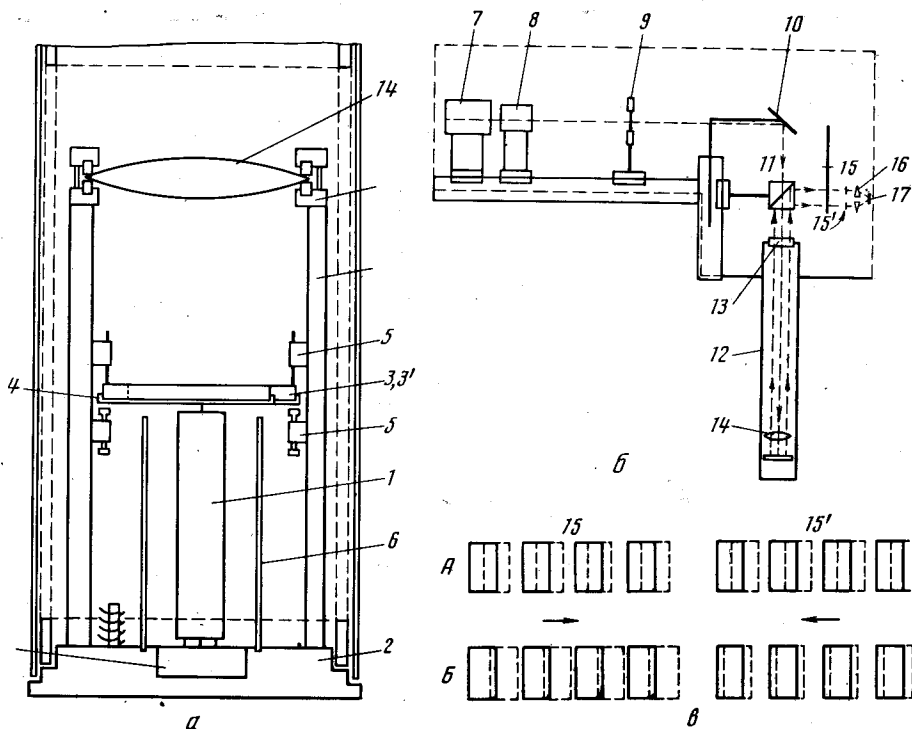


Рис. 26. Дилатометр [22]

a — схема расположения образца и зеркал оптического рычага в криостате: 1 — образец, 2 — основная плита криостата, 3, 3' — зеркала оптического рычага, 4 — держатели зеркал, 5 — медные блоки, 6 — экран; *б* — общая схема: 7 — источник света, 8 — система конденсирующих линз, 9 — решетка, расположенная в фокальной плоскости системы 8, 10 — зеркало, 11 — призма, 12 — криостат, 13 — окно в криостате, 14 — линза, 15 — решетки, идентичные 9, 16 — призмы, 17 — фотодетектор; *в* — схема перемещения решетки: сплошная линия — решетки 15 и 15'; пунктирная линия — изображения решетки 9; А — начальное положение, Б — положение после удлинения образца

решетки 15 и 15', попадают на фотодетектор 17. Сигнал с фотодетектора усиливается и подается на чувствительный фазовый преобразователь, выходной сигнал которого пропорционален разности интенсивностей потоков света, проходящих через решетки 15 и 15'. При изменении длины образца зеркала 3 и 3' поворачиваются на равные углы, но в противоположные стороны. В результате интенсивность светового потока, проходящего через решетку 15', увеличивается, а через решетку 15 — уменьшается (рис. 26, *в*), что приводит к изменению выходного сигнала фазового преобразователя. Таким образом, изменению длины образца Δl ставится в соответствие изменение выходного сигнала, т. е. $\Delta I = A \Delta l$, где A — постоянная прибора, зависящая от параметров всех элементов оптической системы. Чувствительность описанного дилатометра к удлинению образца $\sim 10^{-8}$ см.

2. Метод, описанный в работе [24], интересен главным образом передаточным механизмом, с помощью которого удлинение исследуемого образца преобразуется в поворот зеркальца. В качестве чувствительного элемента используется аиртоновая ленточка с закрепленным на ней зеркальцем, изготовленная из упругого материала, представляющая собой узкую полоску, перекрученную посередине и закрепленную на концах. При перемещении концов ленточки угол закручивания изменяется и зеркальце поворачивается. Схема измерительной ячейки дилатометра показана на рис. 27, *a*. Образец 1 зажимается между опорной плитой 7 и несущей фермой 8. Две аиртоновые ленточки 2 и 2' натянуты на равном расстоянии от образца. На 2 наклеено зеркальце 5; 2' — служит для установления и поддержания равновесия.

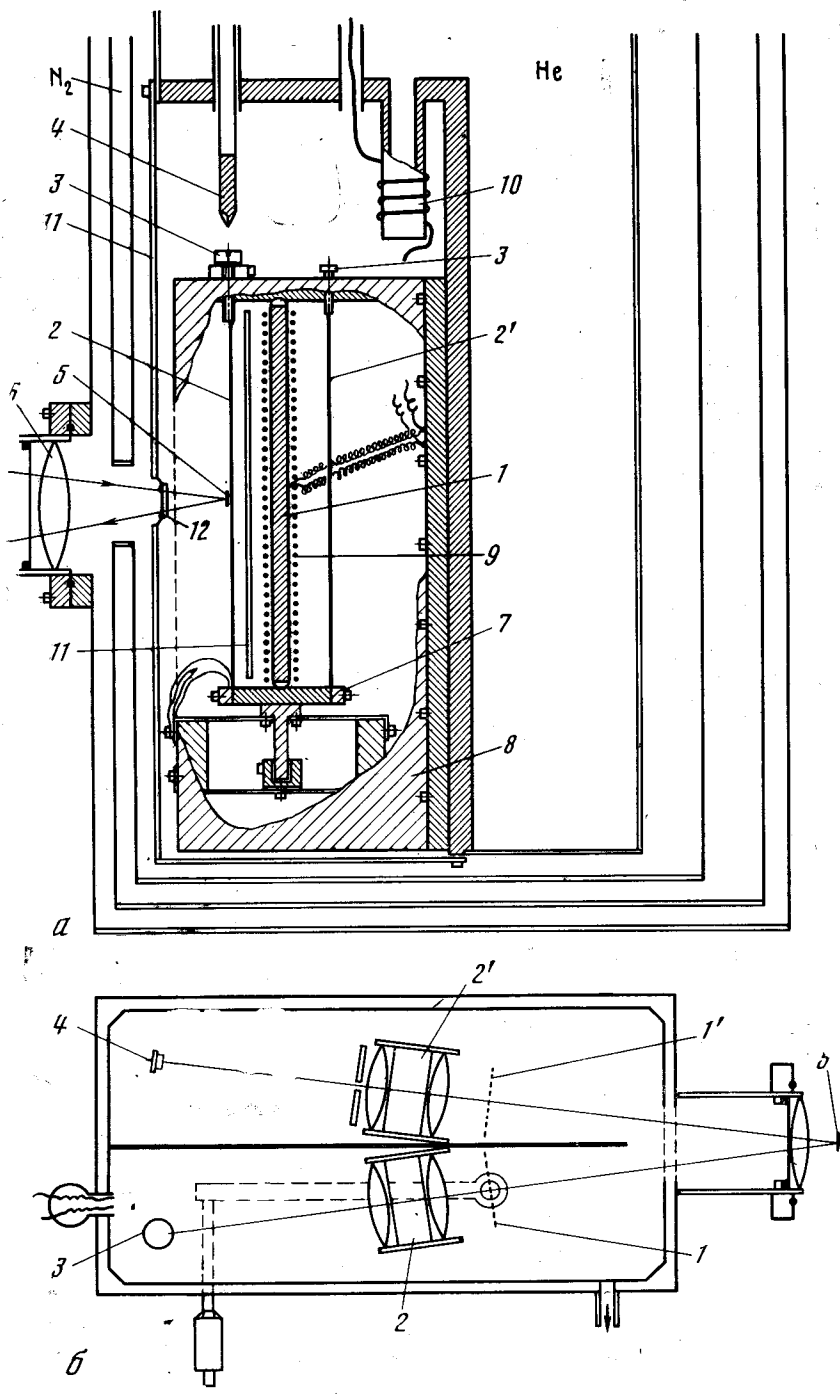


Рис. 27. Дилатометр [24]

a — схема дилатометрической ячейки: 1 — образец, 2, 2' — айртонные ленточки, 3 — юстировочные винты, 4 — внешняя тяга, 5 — зеркальце, 6 — линза, 7 — опорная плита, 8 — несущая ферма, 9 — нагреватель, 10 — тепловой ключ, 11 — экраны, 12 — окно;

*б*₁ — схема оптического рычага: 1, 1' — решетки, 2, 2' — идентичные оптические системы, 3 — источник света, 4 — дифференциальная фотоячейка, 5 — зеркальце

во время измерений. При изменении длины образца концы ленточки 2 перемещаются, в результате чего зеркальце 5 поворачивается. Схема оптического рычага показана на рис. 27, б. Основными деталями схемы являются две решетки 1 и 1', аналогичные решеткам, которые использовались в дилатометре Андреса (см. рис. 25, А). Оптические системы 2 и 2' идентичны. Световой поток от источника 3 проходит через решетку 1 и попадает на зеркальце 5. Зеркальце с помощью внешней тяги (рис. 27, а) устанавливается таким образом, чтобы изображение решетки 1 совмещалось с решеткой 1'. Поворот зеркальца при расширении образца фиксируется дифференциальной фотокамерой 4 по разности интенсивностей световых потоков, проходящих через верхнюю и нижнюю половинки решетки 1 (подробное описание см. стр. 54).

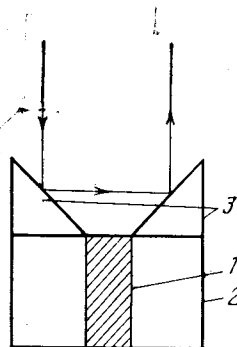


Рис. 28. Схема относительного дилатометра [26]

1 — образец, 2 — стакан из иенского стекла, 3 — призмы

Чувствительность дилатометра к удлинению образца $\sim 3 \cdot 10^{-10}$ см.

В работе [25] предложен несколько измененный вариант описанного выше дилатометра.

3. Очень простая конструкция относительного дилатометра описана в работе [26]. Исследуемый образец помещается в стаканчик из иенского стекла. Две одинаковые призмы устанавливаются одним концом грани на образец, другим — на стенку стаканчика, как показано на рис. 28. При изменении температуры, вследствие разного расширения образца и стенки стаканчика, призмы поворачиваются на одинаковый угол, но в противоположные стороны. При такой конструкции угол смещения отраженного луча в 4 раза больше угла поворота призмы. Чувствительность данного метода будет в основном определяться разностью коэффициентов расширения исследуемого образца и материала, из которого сделан стаканчик. Чем больше эта разность, тем больше чувствительность.

§ 4. Кварцевые дилатометры

К кварцевым дилатометрам относится большая группа дилатометров, с помощью которых коэффициент теплового расширения веществ измеряется относительно теплового расширения плавленного кварца. Плавленный кварц для изготовления дилатометрической ячейки был выбран в связи с тем, что он является удобным конструктивным материалом, коэффициент расширения которого на порядок меньше коэффициента расширения большинства веществ (см. гл. 3, § 4). Кварцевые дилатометры используются в широкой области температур: от ~ 20 до $\sim 1200^\circ$ К. Температурная область применимости этих дилатометров прежде всего ограничена свойствами плавленного кварца: ниже 20° К коэффициент теплового расширения кварца становится сравнимым с коэффициентом расширения других веществ; выше 1200° К плавленный кварц размягчается. Способ закрепления образца в кварцевом дилатометре впервые был предложен Хеннингом [27] в 1907 г. и в различных вариантах применяется до настоящего времени. Дилатометрическая ячейка (рис. 29, а) состоит из кварцевой трубки 1 и кварцевого толкателя 2. Исследуемый образец 3 зажимается между выступом на нижнем конце трубки и

кварцевым толкателем. Дилатометрическая ячейка помещается в термостатируемый объем. При изменении температуры удлинение образца передается толкателю, перемещение которого фиксируется каким-либо регистрирующим устройством. Таким образом, удлинению образца ставится в соответствие вертикальное перемещение толкателя. Удлинение образца вычисляется из соотношения

$$\Delta l_{\text{изм}} = \Delta l_{\text{обр}} - \Delta l_{\text{кв}} + B_{\text{с.х.}}$$

где $\Delta l_{\text{изм}} = A \Delta X$; A — постоянная прибора, зависящая от метода регистрации, ΔX — изменение показания регистрирующего устройства при изменении температуры на ΔT ; $\Delta l_{\text{обр}}$ — удлинение образца в температурном интервале ΔT ; $\Delta l_{\text{кв}}$ — удлинение части кварцевой трубки, равной длине образца в температурном интервале ΔT (удлинение толкателя компенсируется удлинением соответствующей части кварцевой трубки); $B_{\text{с.х.}}$ — собственный ход прибора в температурном интервале ΔT . Собственный ход в данном случае определяется неравномерностью температурного поля и неоднородностью кварца, из которого изготовлены трубка и толкатель.

Зная $\Delta l_{\text{обр}}$, можно вычислить его коэффициент расширения из соотношения (2.2).

В некоторых работах [28—31] применяется видоизмененное закрепление образца, схематически показанное на рис. 29, б. Образец 3 зажимается между неподвижным кварцевым штоком 1 и подвижным толкателем 2. Данная конструкция несколько проще закрепления Хеннинга. Однако в этом случае труднее вводить поправку на плавный кварц, так как нижний конец толкателя и верхний конец неподвижного штока находятся, как правило, в неравномерном температурном поле.

Чувствительность кварцевого дилатометра определяется чувствительностью устройства, регистрирующего перемещение толкателя. Обычно чувствительность к удлинению образца не превышает $\sim 10^{-4}$ см.

В качестве регистрирующего устройства могут быть использованы стандартные приборы: например, вертикальный оптический длиномер ИЗВ-1 [31], микроинтерферометр ИЭК-50 [32], электронно-механические ламповые преобразователи [33] и др. Оригинальные конструкции описаны в работах [29, 34—41]. В работе [42] предложен довольно простой метод автоматической регистрации перемещения толкателя, который жестко связан с механическим рычагом, на котором наклеены тензодатчики, подключенные в мостовую схему. Величина разбаланса, которая зависит от перемещения толкателя, т. е. от удлинения образца, регистрируется автоматическим потенциометром. С другими схемами автоматизации можно ознакомиться в работах [43—45].

Более подробно следует описать регистрирующее устройство, предложенное П. Г. Стрелковым [46—48], поскольку оно увеличивает чувствительность кварцевого дилатометра на два порядка. На верхнем конце толкателя 1 (рис. 30) закрепляется инваровое ярмо 2. Между ярмом и пластинами постоянного магнита 3 помещается стальная игла 4, на которой закреплено плоское зеркальце 5. Боковые поверхности ярма отполированы. Ярмо втягивается в поле, создаваемое магнитом, и прижимает иглу к полированной поверхности магнитных наконечников. Толкатель, следуя изменению длины образца, перемещает ярмо. Существенная разница между величинами трения качения и трения скольжения обеспечивает при перемещении ярма поворот иглы вместе с зеркальцем. При повороте зеркальца перемещается изображение светового указателя в фокальной плоскости автоколлимационной трубы. Перемещение светового указателя измеряется окулярным микрометром. Таким образом, удлинению образца ставится в соответствие перемещение светового указателя в поле зрения автоколлимационной трубы. При этом чувствительность к удлинению при диаметре иглы ~ 1 мм и фокусном расстоянии объектива автоколлимационной трубы ~ 500 мм составляет $\sim 10^{-6}$ см.

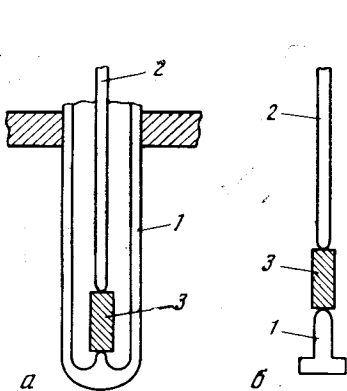
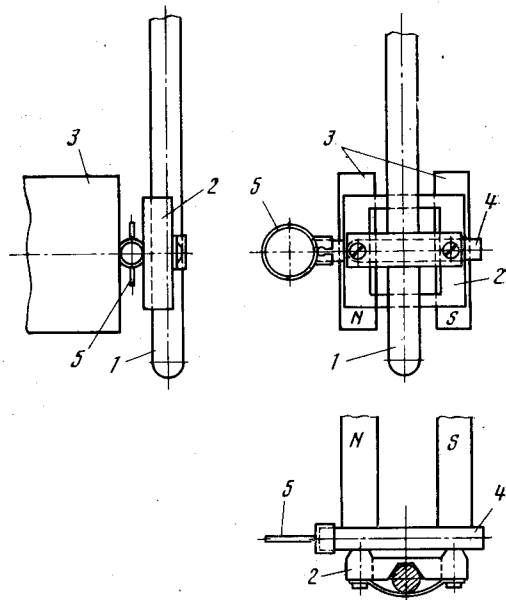


Рис. 29. Схема дилатометрической ячейки типа Хеннинга

Рис. 30. Схема регистрирующего устройства дилатометра Стрелкова [46—48]



В настоящее время высокотемпературные дилатометры конструкции Стрелкова марки ДКС-900 выпускаются промышленностью [49].

Кроме дилатометра ДКС-900 разработано еще несколько промышленных типов кварцевых дилатометров: универсальный вакуумный дилатометр — УВД [50] и дилатометр кварцевый вертикальный ДКВ [51].

Кварцевые дилатометры нашли широкое применение как для лабораторных, так и для промышленных исследований теплового расширения. Это обусловливается следующими причинами: 1) конструкция дилатометра достаточно проста для изготовления; 2) исследуемые образцы не требуют тщательной обработки; их форма может быть произвольной, основное требование к образцам при наиболее точных измерениях — наличие двух плоскопараллельных плоскостей; 3) дилатометр обеспечивает достаточную чувствительность к удлинению (например, дилатометр типа Стрелкова), чтобы надежно проводить измерения до температур $\sim 20^\circ \text{K}$.

§ 5. Радиотехнические методы

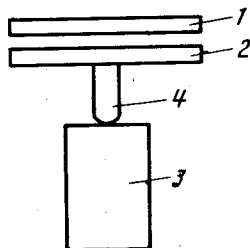
1. Емкостной метод

Емкостной метод в последнее время получил широкое распространение для исследования теплового расширения твердых тел при низких температурах. Принципиальная схема измерительной ячейки емкостного дилатометра показана на рис. 31. Чувствительным элементом дилатометра является конденсатор, одна из пластин которого 1 закреплена неподвижно. Вторая подвижная пластина 2 соприкасается с исследуемым образцом 3 непосредственно, или через шток 4. При изменении температуры длина образца изменяется, что приводит к перемещению подвижной пластины 2. В результате перемещения пластины изменяется емкость конденсатора. Изменение емкости фиксируется регистрирующим устройством. При конструировании регистрирующего устройства используются два метода измерения емкости: конденсатор измерительной ячейки подключается или в мостовую схему [52], или в схему колебательного радиочастотного генератора [53]. В первом случае изменению длины образца ставится в соответствие изменение емкости $\Delta l = A \Delta C$, во втором — изменение частоты колебательного контура $\Delta l = B \Delta f$ (A, B —

постоянные прибора, определяемые конкретной конструкцией регистрирующей ячейки).

Чувствительность метода определяется чувствительностью регистрирующего устройства и может быть чрезвычайно высокой $\sim 10^{-8} \div 10^{-10}$ см. Труднее обеспечить необходимую точность измерений. Кроме полезного сигнала, который подается с конденсатора измерительной ячейки, на регистрирующее устройство попадают трудно контролируемые паразитные сигналы за счет изменения емкости подводящих проводов и других элементов измерительной системы. Наиболее удачная конструкция емкостной измерительной ячейки, обеспечивающей высокую точность измерений, была предложена в работах [52, 54]. В основу была положена идея трехсекционного конденсатора [55], схема которого показана на рис. 32, а. При такой конструкции емкость C_{12} определяется только емкостью самого конденсатора и не

Рис. 31. Схема дилатометрической ячейки емкостного дилатометра



включает емкость подводящих линий. В данном случае исследуемый образец является одной из пластин конденсатора C_{12} (рис. 32, б, в). На рис. 32, б изображена схема измерительной ячейки, которая используется для относительных измерений. Она изготавливается из меди высокой чистоты. Истинные значения коэффициентов расширения исследуемого образца можно вычислить, если известен коэффициент расширения меди в той же температурной области. На рис. 32, в представлена схема измерительной ячейки для абсолютных измерений. В этом случае детали 1 и 2 должны быть изготовлены из исследуемого материала. Для описанной конструкции измерительной ячейки и при использовании в качестве регистрирующего устройства мостовой схемы точность измерений ограничена только нестабильностью эталонной емкости.

Из изложенного следует, что емкостные дилатометры обладают высокой чувствительностью. Специальная конструкция измерительной ячейки обеспечивает необходимую точность измерений. В связи с этим емкостные дилатометры можно использовать для исследований при низких температурах вплоть до 5°K , в частности для исследования электронного вклада в тепловое расширение. Основная трудность заключается в необходимости изготавливать массивные образцы специальной формы. Это обстоятельство ограничивает возможность применения метода при изучении теплового расширения труднообрабатываемых материалов и кристаллов малых размеров.

Различные модификации емкостных дилатометров описаны в работах [52—54, 56—58].

2. Индукционный метод

В работе [59] был предложен индукционный метод измерения теплового расширения. Чувствительным элементом в этом случае является воздушный переменный трансформатор, схема которого показана на рис. 33. Внешняя первичная обмотка трансформатора неподвижна. Внутренняя вторичная обмотка может перемещаться относительно первичной. Изменение индукции трансформатора при перемещении вторичной обмотки измеряется с помощью моста взаимной индукции. В дилатометрической ячейке трансформатор расположен непосредственно над исследуемым образцом. (рис. 33). Изменение длины образца через кварцевый шток передается на каркас вторичной обмотки, в результате чего вторичная обмотка перемещается. Таким образом,

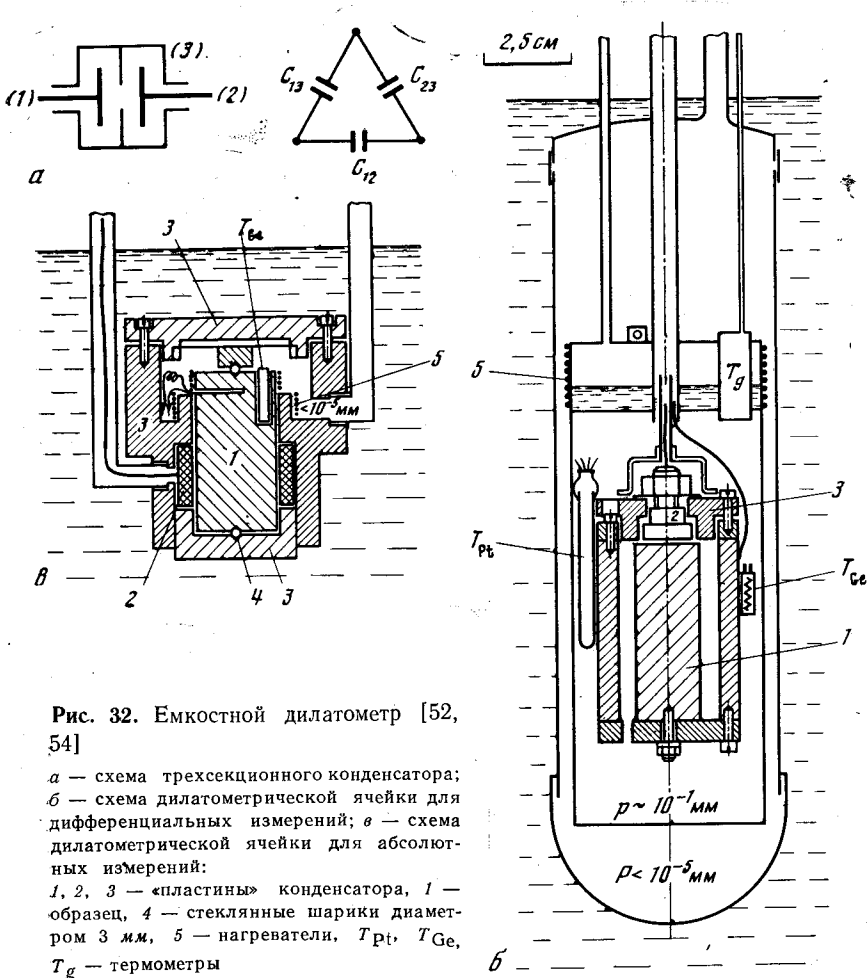


Рис. 32. Емкостной dilatометр [52, 54]

a — схема трехсекционного конденсатора; *б* — схема dilatометрической ячейки для дифференциальных измерений; *в* — схема dilatометрической ячейки для абсолютных измерений:
 1, 2, 3 — «пластины» конденсатора, 1 — образец, 4 — стеклянные шарики диаметром 3 мм, 5 — нагреватели, T_{Pt} , T_{Ge} , T_g — термометры

удлиению образца ставится в соответствие изменение индукции трансформатора или в конечном счете сигнал разбаланса индукционного моста, т. е.

$$\Delta l = A \Delta V,$$

где A — постоянная прибора, полученная при калибровке метода; ΔV — сигнал разбаланса индукционного моста. Чувствительность dilatометра определяется чувствительностью мостовой схемы и, по данным авторов, равна долям ангстрема, $\sim 10^{-9}$ см. Несомненное преимущество метода заключается в том, что исследуемые образцы не требуют специальной точной обработки. Описанный метод может быть использован для исследования теплового расширения веществ при низких температурах ($2 \div 20^\circ \text{K}$), о чем свидетельствует хорошее согласование результатов, полученных авторами для расширения меди и алюминия, с данными других работ (гл. 3, § 1).

3. Резонансный метод

Резонансный dilatометр высокой чувствительности для исследований в области низких температур ($4,2\text{--}300^\circ \text{K}$) был предложен в [60, 61]. Схема dilatометрической ячейки показана на рис. 34. Измерительным элементом dilatометра является полуюксоаксиальный резонатор, чувствительный к малым деформациям его упругого дна. Резонатор состоит из корпуса 1, центрального проводника 2, нижней части корпуса 3 и тонкой мембраны 4, которая служит дном резонатора. Собственная частота резонатора зависит от величины зазора d между торцом центрального проводника 2 и мембраной ($d \approx 2$ мкм). Набор деталей, состоящий из толкателя 5, исследуемого образца

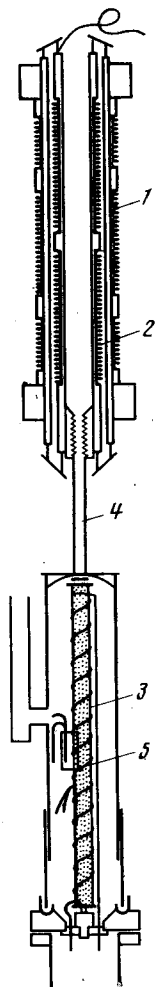


Рис. 33

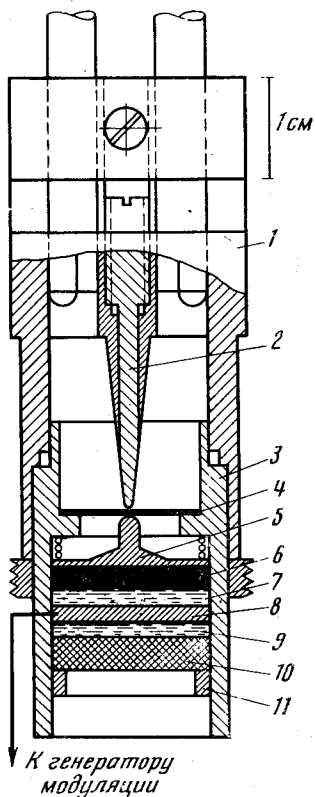


Рис. 34

Рис. 33. Схема дилатометрической ячейки и регистрирующего устройства индукционного дилатометра [59]

1 — первичная обмотка трансформатора, 2 — вторичная обмотка трансформатора, 3 — образец, 4 — передающий шток, 5 — нагреватель

Рис. 34. Схема дилатометрической ячейки низкотемпературного резонансного дилатометра [60, 61]

Рис. 35. Схема тензометрического дилатометра [62]

1—4 — тензодатчики, 5 — образец, 6 — эталон

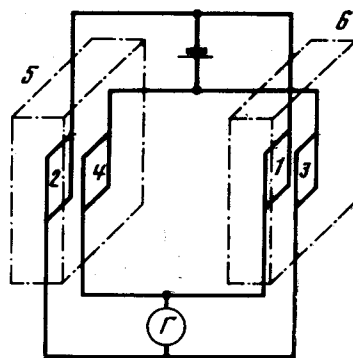


Рис. 35

6, пластины пьезокварца 7, медного диска (нижняя обкладка пьезокварца) 8, диска из плавленого кварца 9, закрепляется в нижней части корпуса резонатора 3 с помощью опорного диска 10 и контргайки 11. Изменение длины образца через толкатель 5 передается на мембрану 4, деформируя ее, и приводит к изменению собственной частоты резонатора. Изменение частоты определяется гетеродинным методом с использованием частотной модуляции. Таким образом, измерение удлинения образца сводится к регистрации изменения собственной частоты резонатора. Чувствительность метода к удлинению $\sim 10^{-12}$ см. Размеры толкателя и всех деталей, на которых лежит образец, изменяются при изменении температуры и вносят свой вклад в деформацию дна резонатора, т. е. в изменение его собственной частоты. Следовательно, измерения, проводимые на данном дилатометре, являются относительными. Для получения абсолютных значений коэффициента расширения исследуемого вещества необходимо вводить поправку на расширение всех указанных выше деталей (6, 8, 9, 10, 11).

Несомненным достоинством дилатометра является простота изготовления исследуемых образцов, которые должны иметь форму диска диаметром ~ 17 мм, толщиной ~ 2 мм. По-видимому, описанный дилатометр вследствие его высокой чувствительности целесообразно использовать прежде всего для исследований различных превращений, происходящих в твердом теле, а не для измерения абсолютных значений коэффициентов расширения, поскольку при этом необходимо вводить многочисленные поправки.

4. Тензометрический метод

Метод измерения, предложенный авторами работы [62], является относительно чувствительным. Чувствительным элементом в данном случае служат проволочные датчики сопротивления. Четыре одинаковых датчика, два из которых наклеены на эталон, а два — на исследуемый образец, соединены в мостовую схему (рис. 35). При изменении температуры вследствие разного расширения образца и эталона деформация датчиков оказывается различной, что приводит к различному изменению их сопротивления. В результате в мостовой схеме появляется сигнал разбаланса (ΔV), величина которого пропорциональна разности удлинений образца и эталона.

$$(\Delta l_{\text{обр}} - \Delta l_{\text{эт}}) = A \Delta V,$$

A — постоянная прибора, определяемая параметрами используемых датчиков.

Если в качестве эталона использовать материал, из которого изготовлены датчики, измерения станут абсолютными, поскольку датчики, наклеенные на эталон, в этом случае не должны деформироваться. Чувствительность метода $\sim 10^{-6}$ см; точность существенно зависит от технологии наклеивания датчиков. Последняя определяет и температурный интервал, в котором метод может быть использован.

§ 6. Акустические методы

Ультразвуковые dilatометры, известные в настоящее время, могут быть условно разделены на два типа. К первому типу относятся dilatометры, в которых ультразвуковая волна распространяется непосредственно по исследуемому образцу. В dilatометрах второго типа исследуемый образец представляет собой резонансную ячейку, заполненную газом. Ультразвуковая волна распространяется в газообразной среде.

Dilatометр первого типа, в основу которого положен резонансный метод, описан в работе [63]. В этом dilatометре, строго говоря, нет чувствительного элемента, так как «чувствительным элементом» является ультразвуковая волна, распространяющаяся в образце. Конструкция измерительной ячейки чрезвычайно проста. На исследуемый образец наклеивается пьезоизлучатель, питаемый ультравысокочастотным генератором с модулируемой амплитудой. Отражающими поверхностями служат торцевые поверхности образца. Если частота генератора соответствует резонансной частоте образца, наблюдается затухание ультразвука, которое регистрируется по изменению амплитуды выходного сигнала генератора. При изменении температуры образца его длина изменяется, что приводит к периодическому появлению резонанса в образце, соответствующего изменению длины образца на $1/2$ длины волны. В результате на выходе генератора наблюдается осциллирующая кривая поглощения ультразвука (рис. 36). Период осцилляции ΔT связан с коэффициентом расширения образца соотношением

$$\beta = \frac{1}{2l_0 v} \frac{v(T)}{\Delta T},$$

где v — частота ультразвуковой волны; $v(T)$ — скорость распространения ультразвуковой волны в образце. Коэффициент расширения, вычисленный по приведенной формуле, относится к средней температуре данного периода осцилляции.

Описанный метод предъявляет жесткие требования к исследуемым образцам. Параллельность торцевых отражающих поверхностей должна быть лучше, чем $1'/\text{arc}$, что необходимо для получения хорошей осцилляционной картины. При худшей параллельности, $\sim 5'/\text{arc}$, осцилляции практически исчезают (рис. 36). Чувствительность метода 10^{-5} см. Точность метода ограничена точностью определения скорости распространения ультразвуковой волны.

Дилатометр второго типа предложен в работе [64]. Измерительная ячейка дилатометра показана на рис. 37. Основной частью измерительной ячейки является звуковой интерферометр, который состоит из пьезоизлучателя 1, (X-срез кристаллического кварца), цилиндрического образца 2 и отражающего диска 3. Детали интерферометра в точках соединения имеют оптический контакт. В образце предусмотрены два отверстия 13 для свободной конвекции газа, заполняющего измерительную ячейку. Ультразвуковая волна от пьезоизлучателя распространяется в газообразной среде. При изменении температуры размеры резонатора изменяются вследствие изменения длины образца.

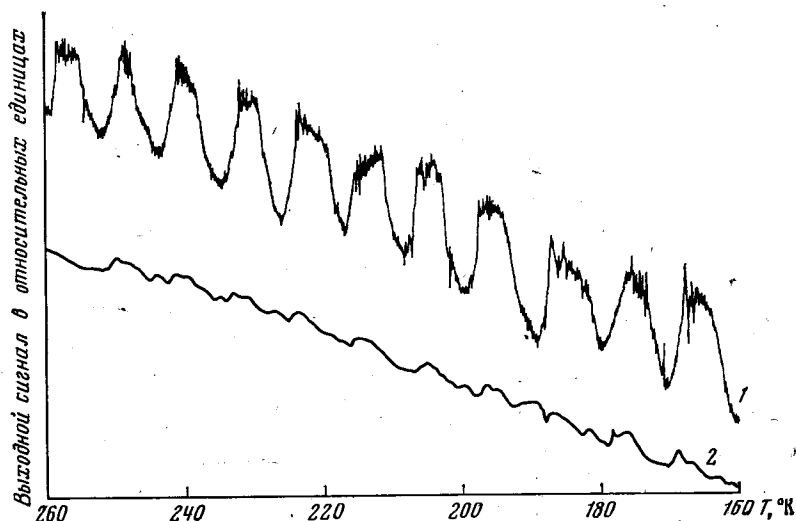


Рис. 36. Параллельность отражающих плоскостей образца лучше, чем $1'/\text{arc}$ (1) и параллельность отражающих плоскостей образца $5'/\text{arc}$ (2)

При этом на выходе регистрирующего устройства так же, как для дилатометров первого типа, описанных выше, появляется осциллирующий сигнал. Минимумы соответствуют температурам, при которых выполняются условия резонанса. Длина резонатора, т. е. длина образца, при температуре резонанса может быть вычислена из соотношения

$$l = AT^{1/2} \frac{N}{2\nu},$$

где N — порядок минимума; $A = A(T)$ — параметр, зависящий от свойств газа, заполняющего резонатор.

Порядок минимума вычисляется из этого же соотношения при условии: $l = l_0$, $A = A(300^\circ \text{K})$. Для определения температурной зависимости A проводится калибровка прибора по плавленому кварцу, коэффициент расширения которого хорошо известен. При вычислении длины образца используются точные значения A и N ; температура и частота определяются экспериментально в точках минимумов. Таким образом, при использовании данного метода измеряется не удлинение образца, а его длина при температурах, соответствующих условиям резонанса. Отсюда следует, что чувствительность данного метода не может быть слишком высокой ($\sim 10^{-5}$ см).

Из вышеизложенного следует, что при измерении теплового расширения акустическими методами исследуемые образцы должны быть обработаны с высокой степенью точности. Точность обработки образцов такая же, как при измерении интерференционным методом, чувствительность которого выше на

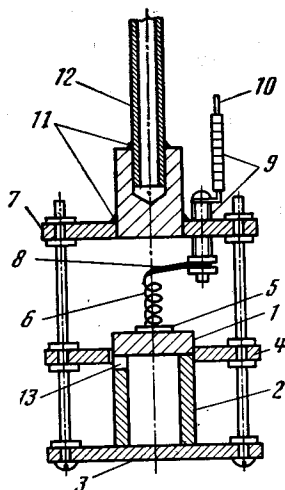


Рис. 37. Измерительная ячейка акустического дилатометра [64]

1 — пьезоизлучатель, 2 — образец, 3 — отражающий диск, 4, 7 — опорный диск, 5 — контакт, 6 — пружина, 8 — хромелевая проволока, 9 — изоляторы, 10 — хромелевый ввод, 11 — сварка, 12 — трубка, 13 — отверстия для конвекции газа

два порядка. Акустические методы для исследования теплового расширения целесообразно применять в том случае, если для исследуемых материалов необходимо одновременно определять их упругие свойства.

§ 7. Высокотемпературные дилатометры

Исследование теплового расширения при температурах выше 1000°C представляет значительные трудности. Материал, который обычно применяется для изготовления измерительных ячеек в дилатометрах, описанных выше, при столь высоких температурах использоваться не может. Существенной становится проблема излучения. Нагреватели должны быть специальных конструкций. В связи с этим для измерений в области высоких температур разработан ряд специальных высокотемпературных дилатометров.

1. Компараторный метод [65—70]

Этот метод наиболее прост. Исследуемый образец, вырезанный в виде длинного стержня, помещается в печь (рис. 38). С помощью какого-либо оптического устройства, например, катетометра, измеряется изменение положения концов образца или меток, нанесенных на образец, при изменении температуры. Для этого в печи сделаны два канала. Длина образца при фиксированной температуре вычисляется из соотношения

$$l_T = A(n_2 - n_1),$$

где A — постоянная прибора, определяемая параметрами оптического устройства и расстоянием до образца; n_1, n_2 — показания отсчетного устройства, соответствующие положениям концов образца.

Коэффициент расширения находится из соотношения

$$\alpha = \frac{1}{l} \frac{l_2 - l_1}{\Delta T},$$

где l_2, l_1 — длина образца при температуре T_2 и T_1 .

Вычисленное значение α относится к средней температуре интервала

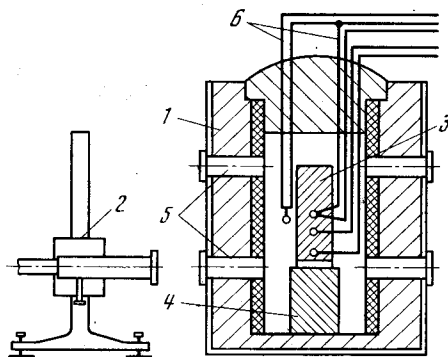
$$T_{\text{ср}} = \frac{T_2 - T_1}{2}.$$

Чувствительность метода ограничена чувствительностью катетометра или другого измерительного устройства и обычно не превышает 10^{-4} см. Точность

метода существенно зависит от длины образца. Обычно для измерений используются образцы длиной $50 \div 100$ мм. В связи с этим возникает проблема обеспечения равномерности температурного поля внутри печи на довольно большом протяжении, что достаточно сложно. Максимальная температура, до которой можно проводить измерения, ограничена термостойкими свойствами материалов, из которых сделано закрепление для образца и стенок, которые вставляются в смотровые каналы, а также мощность печи. В связи с этим верхний температурный предел обычно не превышает 3000°K . В работе [71] описана графитовая печь, с помощью которой можно получить $\sim 4000^\circ \text{K}$.

Рис. 38. Схема компараторного метода [68]

- 1 — печь,
- 2 — катетометр,
- 3 — образец,
- 4 — нижняя опора,
- 5 — каналы,
- 6 — термопары.



В работе [72] описан дилатометр, в котором исследуемый образец нагревался пропускаемым через него током. Верхний температурный предел в этом случае был $\sim 3300^\circ \text{K}$. Образец был выполнен в виде проволоки диаметром $1,5 \div 3$ мм, что ограничивало возможность предложенной конструкции дилатометра.

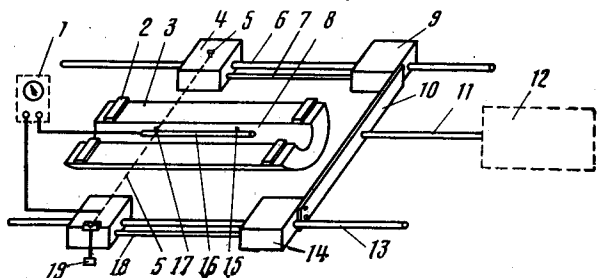
В [73] для нагрева образца использовался метод электронной бомбардировки. При этом исследуемый образец служил анодом. Катоды нагревались до температуры 2420°K . Максимальная температура образца равнялась $\sim 2600^\circ \text{K}$.

2. Контактный метод [74]

Контактный метод является некоторой разновидностью компараторного. Если в компараторном методе метки на образце наблюдаются визуально, то в контактном положение меток определяется косвенным образом. Схема дилатометра показана на рис. 39. На образце 16 закреплены металлические

Рис. 39. Схема контактного метода [74]

- 1 — индикатор,
- 2 — прокладки,
- 3 — печь,
- 4, 7, 9, 11, 14, 18 — подвижная каретка,
- 5 — металлическая нить,
- 6, 13 — направляющие,
- 8 — канал в печи для свободного прохода нити,
- 12 — компаратор,
- 15, 17 — контактные стерженьки,
- 16 — образец,
- 19 — груз для натяжения нити.



контактные стерженьки 17 и 15. Каретка, собранная из деталей 4, 9, 10, 14, 18, перемещается по направляющим 6, 13. Металлическая нить 8 при перемещении каретки последовательно замыкается с контактными стерженьками 15 и 17. Момент появления электрического контакта фиксируется индикатором 1; перемещение каретки — компаратором 12. Длина образца при определенной температуре вычисляется как

$$l(T) = A(n_2 - n_1),$$

где A — постоянная прибора; n_1 ; n_2 — отсчет по компаратору в момент замыкания нити с контактными стерженьками. Коэффициент расширения рассчитывается также, как при измерении компараторным методом. Чувствительность метода $\sim 10^{-4}$ см. Максимальная температура измерений 1800°K .

Контактный метод по сравнению с компараторным имеет то преимущество, что исключает ошибки, характерные для последнего: неравномерное изменение оптических свойств смотровых стекол, через которые ведутся измерения; трудность точного отсчета положения концов образца, когда образец накален. Однако контактный метод имеет свои недостатки: неизбежный прогиб нити в момент касания с контактными стерженьком; вероятное появление люфта при перемещении каретки; возможное окисление нити и контактных стерженьков при высоких температурах.

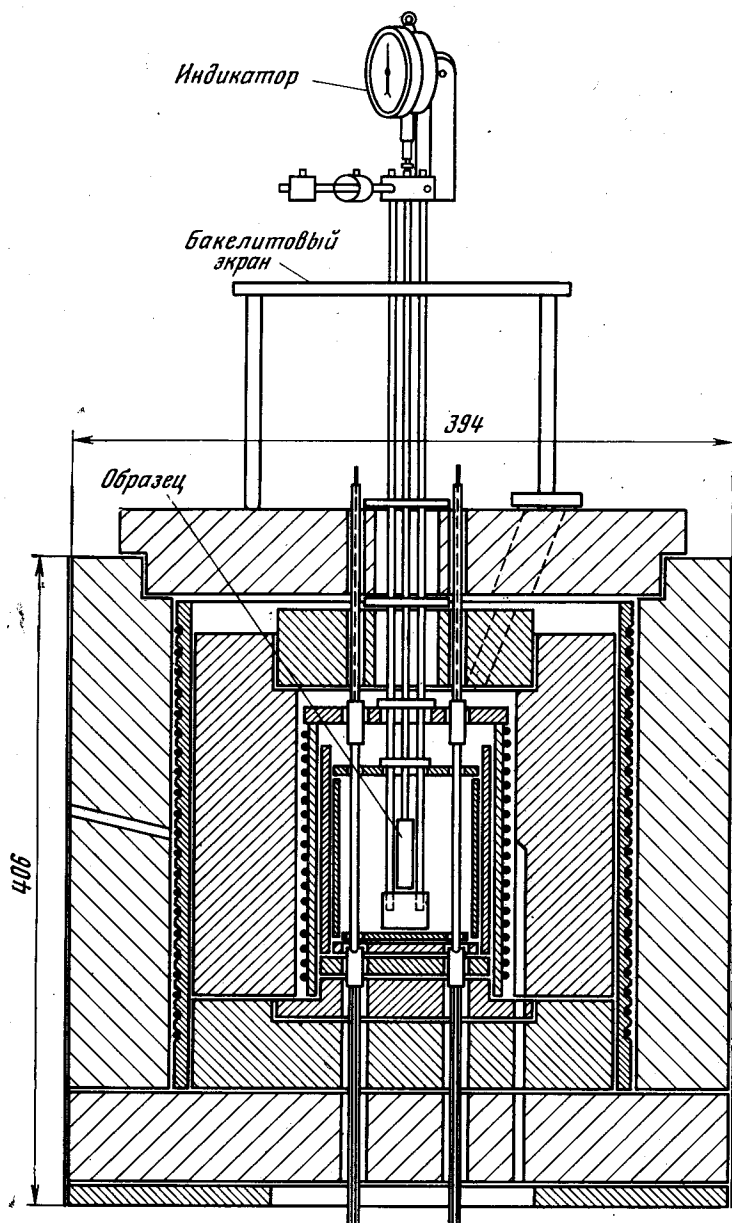


Рис. 46. Схема дилатометра с индикатором в качестве регистрирующего устройства [76]

3. Индикаторный метод [75—79]

В dilatометрах этого типа образец закрепляется также, как в кварцевых dilatометрах (§ 4), т. е. по типу Хеннинга (рис. 40). Вместо плавленного кварца для изготовления dilatометрической ячейки используются термостойкие материалы такие, как сапфир, корунд. На образец устанавливается толкатель, верхний конец которого соединен с каким-либо индикатором. Чувствительность такого dilatометра определяется чувствительностью индикатора и, как правило, не превышает 10^{-4} см. Расширение образца измеряется относительно расширения материала, из которого сделана dilatометрическая ячейка. Удлинение вычисляется из соотношения

$$\Delta l = A(n_2 - n_1) + \Delta l_{\text{д.яч}},$$

где A — постоянная прибора, зависящая от типа индикатора; n_2, n_1 — отсчет по индикатору при температурах T_2 и T_1 ; $\Delta l_{\text{д.яч}}$ — удлинение внешней части dilatометрической ячейки на длине образца.

Верхний температурный предел ограничен свойствами материала, из которого сделана dilatометрическая ячейка. Наибольшая температура, при которой проводились измерения этим методом, равна $\sim 3500^\circ \text{K}$. Индикаторные dilatометры легко автоматизировать (см. например, работу [80]).

Специальная конструкция индикаторного dilatометра для измерения теплового расширения металлических проволочек при высоких температурах описана в § 8, п. 3.

§ 8. Dilatomетры специального назначения

1. Дифференциальные dilatометры

Часто бывает необходимо знать не абсолютное значение коэффициента теплового расширения вещества, а разность удлинений двух определенных материалов. Такие сведения нужны, например, для радиолампового и полупроводникового производств при решении вопросов коммутации; при работе с пленочными элементами для правильного выбора подложек и т. п.

В принципе любой dilatометр можно превратить в дифференциальный. Для этого в измерительной ячейке устанавливаются сразу два образца, а передающее устройство переделывается таким образом, чтобы регистрировалась разность их удлинений. Покажем это на примере дифференциального кварцевого dilatометра Стрелкова (рис. 41) [47], который был сконструирован на основе высокотемпературного dilatометра (§ 4). На кварцевый столик ставятся одновременно два образца, 1 и $1'$. Соответственно имеется две серьги 2 и $2'$ и два толкателя 3 . На каждый толкатель одевается ярмо 4 . Две стальные иглы 5 и $5'$ зажимаются между магнитным столиком и первым ярмом и между первым и вторым ярмом соответственно. Перемещение светового указателя от зеркальца, закрепленного на игле 5 , соответствует удлинению образца 1 ; перемещение светового указателя от зеркальца, закрепленного на игле $5'$, соответствует разности удлинений исследуемых образцов.

Большое распространение получил дифференциальный dilatометр Шевенара [81, 82]. Измерения на нем проводятся относительно эталона, которым является образец пироса. В случае необходимости вместо пироса может использоваться любой другой материал, коэффициент расширения которого известен. Измерительная ячейка dilatометра показана на рис. 42, а. Для регистрации удлинений применяется оптический прямоугольный треугольник из инвара. При дифференциальных измерениях точка 2 треугольника закреплена неподвижно. Точки 1 и 3 (прямой угол треугольника) изменяют свое положение в результате разного удлинения образца 5 и эталона 6 , которое передается на оптический треугольник с помощью кварцевых $9, 10$ и инваровых $11, 12$ стержней. На треугольнике 4 закреплено длиннофокусное вогнутое зеркало 13 . Разность удлинений образца и эталона регистрируется по

Рис. 41.

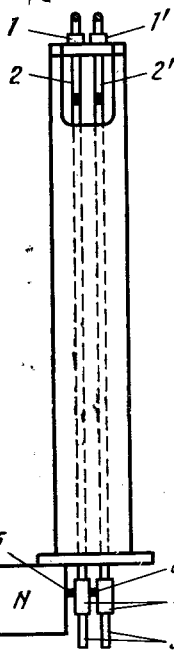
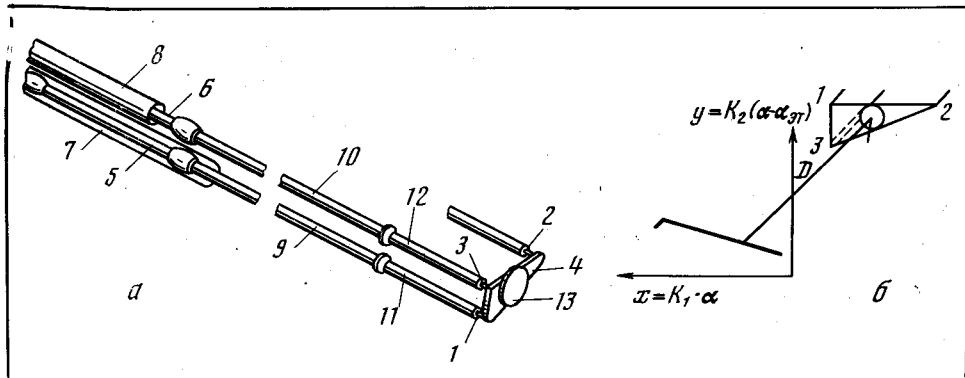


Рис. 41. Схема дифференциального dilatометра типа Стрелкова [47]

Рис. 42. Dilатометр Шевенара

a — схема dilatометра: 1, 2, 3 — углы оптического треугольника, 4 — оптический треугольник, 5 — образец, 6 — эталон, 7, 8 — кварцевые трубки, 9, 10 — кварцевые стержни, 11, 12 — иваровые стержни, 13 — зеркало; *б* — схема перемещения светового указателя

Рис. 42.



перемещению светового пятна от зеркала. Смещение точки 3 вызывает перемещение светового пятна по оси абсцисс; относительное смещение точек 1 и 3 — перемещение светового пятна по оси ординат (рис. 42, б). Так как температурная зависимость $\Delta l = f(T)$ эталона известна, ось абсцисс может быть проградуирована как температурная шкала. В результате записываются кривые

$$\Delta l_{\text{обр}} - \Delta l_{\text{эт}} = AT,$$

где $\Delta l_{\text{обр}}$; $\Delta l_{\text{эт}}$ — удлинение образца и эталона соответственно; A — определяется температурной зависимостью $\Delta l_{\text{эт}} = f(T)$.

Масштаб шкал осей, а следовательно, и чувствительность dilatометра определяются величиной катетов оптического треугольника. Чувствительность к удлинению, как правило, не превышает 10^{-4} см. Существенным недостатком данного dilatометра является то, что температура образцов вычисляется по удлинению эталона, а не измеряется непосредственно.

2. Dilатометры для измерения теплового расширения пленок

В принципе тепловое расширение пленок может отличаться от теплового расширения массивных образцов. В связи с этим бывает необходимо исследовать тепловое расширение вещества непосредственно в виде тонких пленок.

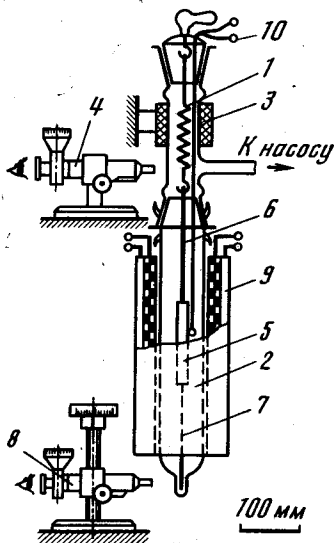


Рис. 43. Схема дилатометра для исследования пленок [83]

1 — кварцевая пружина, 2, 3 — корпус дилатометра, 4, 8 — катетометры, 5 — образец, 6, 7 — кварцевая нить, 9 — нагреватель, 10 — термопара

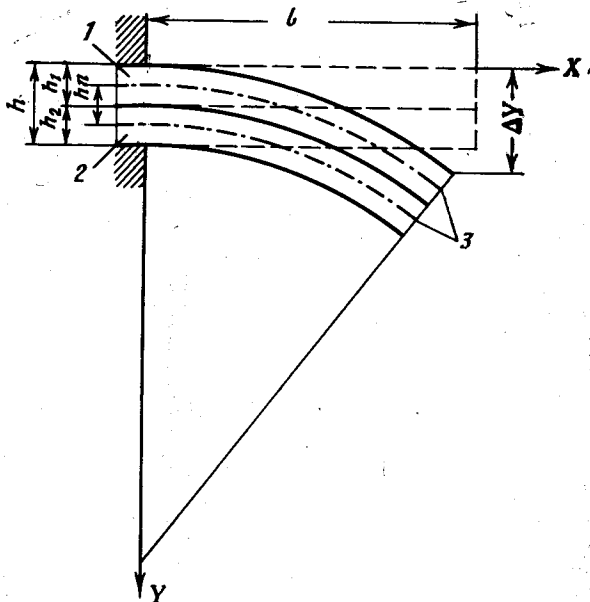


Рис. 44. Схема изгиба двуслойного элемента при нагревании

1 — пленочный образец, 2 — подложка, 3 — двуслойный элемент

Основная трудность заключается в конструкции дилатометрической ячейки, так как пленочный образец не должен подвергаться дополнительной механической деформации. На рис. 43 показана дилатометрическая ячейка, предложенная в работе [83]. Пленочный образец 5 размером $100 \times 2 \times 0,1$ мм подвешивается на кварцевой нити 6 к кварцевой пружине 3. На нижнем конце образца закреплена кварцевая нить 7. Измерения проводятся компараторным методом (§ 7, п. 1). Такая конструкция дилатометра использовалась для изучения объемных эффектов, появляющихся при динамических процессах в полимерных пленках.

В работе [84] для измерения теплового расширения пленок был предложен метод, аналогичный биметаллической пластине. Тонкий слой исследуемого вещества наносится на тонкую подложку с известным коэффициентом теплового расширения. При изменении температуры приготовленная таким образом пластина изгибается. Величина изгиба зависит от разности коэффициентов расширения подложки и нанесенной на нее пленки. Тепловое расширение пленки может быть определено или по кривизне дуги, или по величине отклонения свободного конца пластины (один конец пластины закреплен — рис. 44). В первом случае коэффициент расширения пленки вычисляется из соотношения

$$\alpha_{\text{пл}} = \frac{2}{3} \frac{h}{\Delta T} \left(\frac{1}{R_2} - \frac{1}{R_1} \right) + \alpha_{\text{подл}},$$

где $\alpha_{\text{подл}}$ — коэффициент расширения материала, из которого приготовлена подложка; h — суммарная толщина подложки и пленки; R_1, R_2 — радиус кривизны пластины, соответствующий T_1 и T_2 . Во втором случае

$$\alpha_{\text{пл}} = \alpha_{\text{подл}} + \frac{4h}{3l^2 \Delta T} (\Delta y_2 - \Delta y_1),$$

где l — длина пластины; $\Delta y_1, \Delta y_2$ — отклонение свободного конца пластины при температуре T_1 и T_2 соответственно.

Приведенные соотношения для $\alpha_{пл}$ получены при оптимальном условии изгиба биметаллической пластины

$$\frac{h_1}{h_2} = \sqrt{\frac{E_2}{E_1}},$$

где h_1, h_2 — толщина пленки и подложки соответственно; E_1, E_2 — модули упругости пленки и подложки соответственно. Чувствительность данного метода определяется чувствительностью измерительных устройств, с помощью которых определяется радиус кривизны или отклонение свободного конца пластины.

Аналогичный метод, метод двойной нити, широко применяется при исследовании теплового расширения стекол [85].

3. Проволочные dilatометры

В работе [86] описана dilatометрическая ячейка для исследования теплового расширения проволочек диаметром $7 \div 10$ мкм. Держатель (рис. 45) представляет собой кварцевый шлиф, керн которого заканчивается кварцевым стержнем с двумя каналами. В одном канале помещается термopара, в другом — исследуемый образец. Концы образца выступают из канала в специально вырезанные пазы. Нагревателем служит платиновое покрытие. Измерения производятся компараторным методом (§ 7, п. 1).

В работе [80] для измерения теплового расширения металлических проволочек диаметром $1 \div 2$ мм предложен индикаторный метод (§ 7, п. 3) с автоматической записью. Нижний конец образца жестко закреплен. Верхний конец при изменении длины перемещается под действием пружины, соединенной с индикатором часового типа. Показания индикатора преобразуются в электрическое напряжение с помощью бесконтактной следящей схемы. В результате производится запись в координатах удлинение — температура.

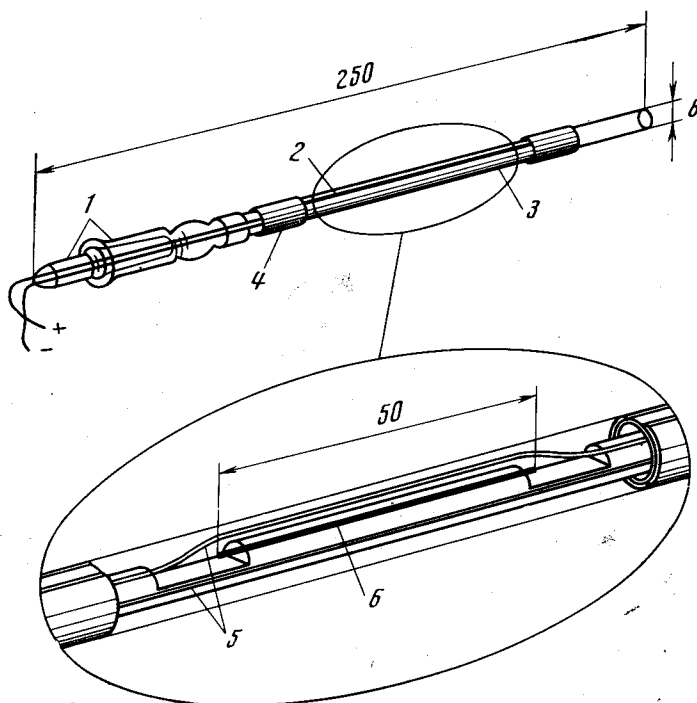


Рис. 45. Схема проволочного dilatометра [86]

1 — кварцевый шлиф, 2 — щель для наблюдения, 3 — платиновое покрытие, 4 — контактный участок, 5 — термopара, 6 — образец

Для измерения теплового расширения металлических проволочек диаметром $\sim 0,05$ мм в работе [87] был разработан модуляционный метод. Исследуемый образец нагревается проходящим через него переменным током или током, имеющим постоянную и переменную составляющие. В результате температура образца колеблется около некоторого среднего значения, что вызывает периодическое изменение длины образца. В дилатометрической ячейке верхний конец образца жестко закреплен, нижний оттянут слабой пружиной или небольшим грузом. Нижний конец образца с помощью оптической системы проектируется на щель, установленную перед катодом фотоумножителя. Периодическое изменение длины образца сопровождается периодическим изменением освещенности катода фотоумножителя, т. е. появлением переменной составляющей на выходном напряжении. По величине колебаний выходного напряжения определяется амплитуда колебания длины образца. При колебании температуры образца на $3 \div 4$ градуса амплитуда колебания длины составляет $\sim 5 \cdot 10^{-5}$ см. Коэффициент теплового расширения определяется из следующих соотношений для двух разных случаев:

1) при нагревании образца переменным током

$$\alpha = \frac{2mC\omega V}{lPk \frac{dV_0}{dn}},$$

где l — длина образца; m — масса образца; C — удельная теплоемкость; ω — частота переменного тока, питающего образец; P — мощность переменного тока, питающего образец; V — амплитуда переменной составляющей выходного напряжения; k — коэффициент увеличения оптической системы; dV_0/dn — постоянная прибора, определяемая при калибровке фотоумножителя.

2) при нагревании образца током с переменной и постоянными составляющими

$$\alpha = \frac{mC\omega V}{2lki_0u \frac{dV_0}{dn}},$$

где ω — частота переменной составляющей; u — амплитуда переменной составляющей напряжения на образце; i_0 — постоянная составляющая тока, питающего образец. Описанный метод используется для измерений при высоких температурах до $\sim 2300^\circ$ К. Конструкция модуляционного дилатометра много проще высокотемпературных дилатометров, описанных ранее (§ 7). К сожалению, круг материалов, которые могут быть исследованы модуляционным методом, ограничен необходимостью изготавливать образцы в виде проволок.

4. Дилатометры высокого давления

Для решения отдельных конкретных задач бывает необходимо исследовать тепловое расширение веществ при повышенных давлениях. Эта необходимость возникает, например, при изучении фазовых превращений, при исследовании теплового расширения модификаций, существующих только при высоких давлениях, и т. п. Ниже кратко описываются дилатометрические ячейки для высоких давлений. В их основу положен кварцевый дилатометр типа Хеннинга (§ 4).

На рис. 46 показана схема дилатометрической ячейки, описанной в [88, 89]. Основная задача — передача удлинения образца 10 из герметического объема к регистрирующему устройству 1 — решена следующим образом. В крышке 4 герметически закрепляется стальная трубка 3. Через трубку проходит стальная игла 2 диаметром 0,5 мм, которая передает перемещение толкателя 8 к длиномеру 1. Пространство между трубкой 3 и иглой 2 заполняется вакуумной замазкой. Такое уплотнение выдерживает до 3 атм. Так как диаметры трубки и иглы малы, то перепад давления в несколько атмосфер не

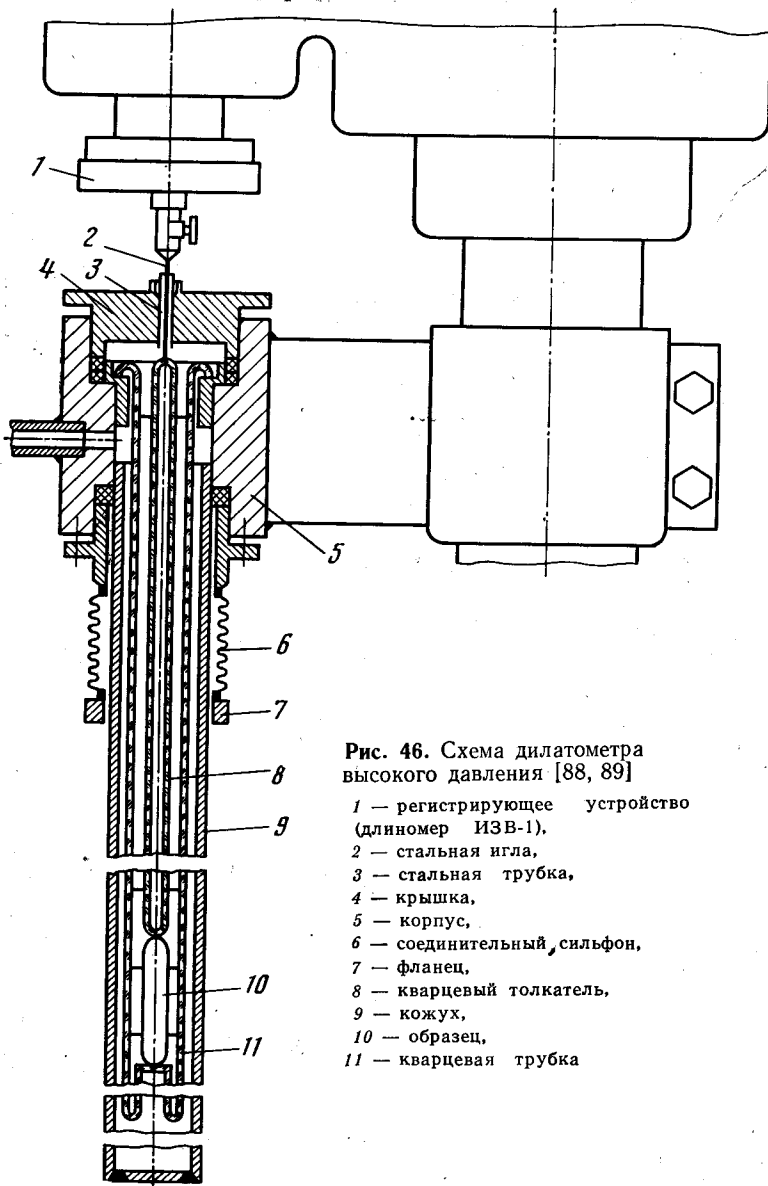


Рис. 46. Схема дилатометра высокого давления [88, 89]

- 1 — регистрирующее устройство (длиномер ИЗВ-1),
- 2 — стальная игла,
- 3 — стальная трубка,
- 4 — крышка,
- 5 — корпус,
- 6 — соединительный, сильфон,
- 7 — фланец,
- 8 — кварцевый толкатель,
- 9 — кожух,
- 10 — образец,
- 11 — кварцевая трубка

вызывает самостоятельного перемещения иглы. Описанная дилатометрическая ячейка позволяет проводить измерения в температурном интервале $100 \div 1000^\circ \text{C}$ при давлении до 3 атмосфер. Передающей средой являются инертные газы.

В работе [90] предложена дилатометрическая ячейка, показанная на рис. 47. В качестве измерительного устройства используется индуктивный датчик. Сердечник 6 индуктивного датчика поджимается к кварцевому толкателью 5 пружиной 7 из немагнитной проволоки. Удлинение образца 4 регистрируется при перемещении сердечника 6 относительно рабочих катушек 11 дифференциального трансформатора (§ 5, п. 2). Дилатометр монтируется на 9-концевом электропроводе и помещается в камеру высокого давления. Передающей средой может служить как жидкость, так и газ. При использовании в качестве передающей среды кремнийорганической жидкости измерения можно проводить до 600°C при давлении до 22 *кбар*. При использовании газооб-

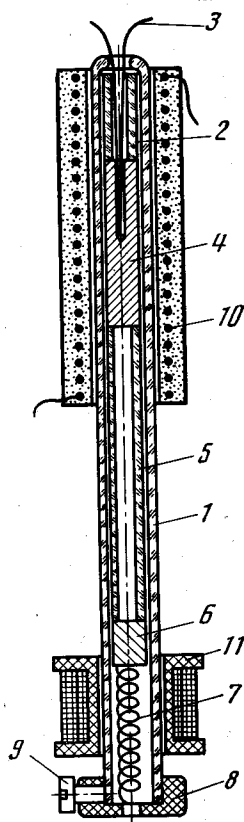


Рис. 47

Рис. 47. Схема дилатометра высокого давления [90]

1 — кварцевый корпус, 2 — кварцевая трубка, 3 — термopа, 4 — образец, 5 — толкатель, 6 — сердечник, 7 — пружина, 8 — заглушка, 9 — стопорный винт заглушки, 10 — нагреватель, 11 — катушки индуктивного датчика

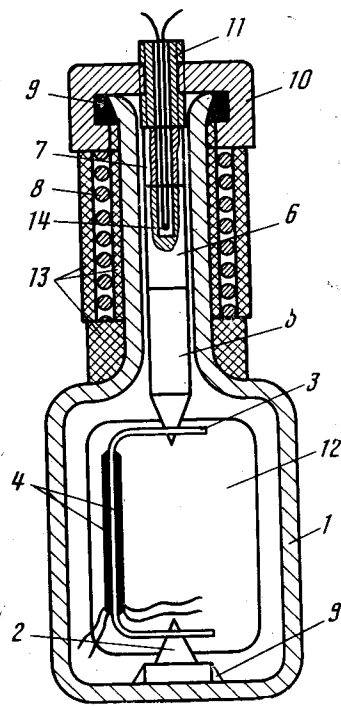


Рис. 48

Рис. 48. Схема дилатометрической ячейки [91]

1 — корпус, 2 — опорная призма, 3 — упругий элемент, 4 — тензодатчики, 5 — толкатель, 6 — образец, 7 — кварцевая трубка, 8 — нагреватель, 9 — скрепляющий цемент, 10 — крышка, 11 — прижимной винт, 12 — окна, 13 — стеклонить, 14 — термopа

разного аргона температурный интервал расширяется до 950°C , но максимально допустимое давление понижается до 12 кбар.

В работе [91], рис. 48, в качестве регистрирующего устройства используются тензодатчики 4 (§ 5, п. 4), наклеенные на упругий элемент 3. Изменение сопротивления тензодатчиков происходит при перемещении кварцевого толкателя 5, вызванного изменением длины образца 6. Дилатометр, наибольший диаметр которого 16 мм, длина 65 мм, помещается в рабочий канал мультипликатора высоких давлений. Средой, передающей давление, служит бензин Б-70. Дилатометр может работать до температур 500°C в условиях гидростатического давления до 25 кбар.

5. Дилатометр для легковозгоняющихся веществ

На рис. 49 показана схема дилатометра, сконструированного по типу индикаторного (§ 7, п. 3), для исследования теплового расширения легко возгоняющихся органических веществ [92]. Образец зажимается между упором и подвижным штоком. Давление подвижного штока на образец можно регулировать, изменяя наклон основной плиты. Удлинение образца передается подвижному штоку, который перемещается по наклонной плоскости на

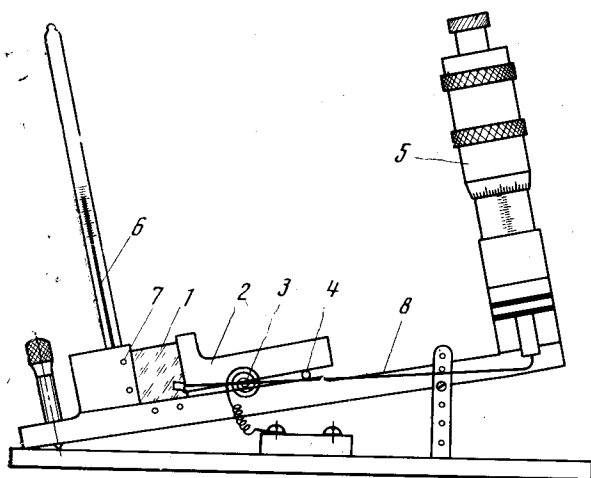


Рис. 49. Схема дилатометра для легковозгоняющихся веществ [92]

- 1 — образец,
- 2 — подвижной шток,
- 3 — ролики,
- 4 — указывающая стрелка,
- 5 — микрометр,
- 6 — термометр,
- 7 — упор,
- 8 — основная плита

роликах. На одном из роликов с помощью пружины закреплена стрелка. Перемещение стрелки измеряется микрометром, касание которого определяется по электрическому контакту. Удлинение образца вычисляется из соотношения

$$\Delta l = A \Delta h,$$

где $\Delta h = h_2 - h_1$ показания микрометра при температурах T_2 и T_1 ; $A = d/l$ — постоянная прибора; d — диаметр ролика; l — длина стрелки. Чувствительность дилатометра $\sim 2 \cdot 10^{-5}$ см. Дилатометр помещается в термостатируемый объем, температура которого изменяется от 80 до 470° К.

6. Дилатометры для твердых газов

Исследование теплового расширения твердых газов связано со значительными экспериментальными трудностями из-за их низкой температуры плавления, большой упругости пара и высокой пластичности твердой фазы.

В работах [93, 94] предложена специальная конструкция интерференционного дилатометра (§3, п. 1). Дилатометрическая ячейка показана на рис. 50. Кристалл твердого газа 1 длиной 50 мм устанавливается на дно 2 дилатометрической ячейки, которая помещена в охлаждаемую жидким азотом камеру с манипуляторами, заполненную газообразным гелием. На образец посредством несущего кольца 3 и четырех пружин 4 устанавливается покровная пластина 5. После этого устанавливается интерферометр 6, который закрепляется в подвижной раме 7. Интерферометр и покровная пластина 5 разделены призмой 8. Верхняя пластина интерферометра закреплена неподвижно; нижняя может поворачиваться вокруг ребра неподвижной призмы 9. При изменении длины образца пластина 5 перемещается, что приводит к некоторому повороту нижней пластины интерферометра, т.е. к смещению интерференционной картины. Дилатометрическая ячейка помещается в криостат. Описанная конструкция дилатометра обеспечивает точность измерений $\sim 1\%$.

На рис. 51 изображена принципиальная схема кварцевого дилатометра (§4), описанного в [95, 96]. Образец твердого газа получается непосредственно в дилатометрической ячейке следующим образом. В кварцевую ампулу 5 помещается стеклянный цилиндр 10, подвешенный на нитях 12 к вороту 3. Нижняя часть цилиндра с небольшим зазором входит в кольцевое углубление на дне ампулы. Дилатометрическая ячейка, заполненная исследуемым газом, охлаждается. Кристаллизация газа проводится в нижней части ампулы при температуре, близкой к тройной точке. После кристаллизации нижний конец ампулы нагревается так, чтобы пристеночный слой отвердевшего газа

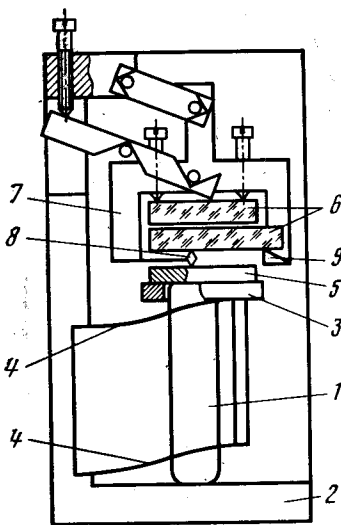


Рис. 50. Схема дилатометрической ячейки для исследования твердых газов [93, 94]

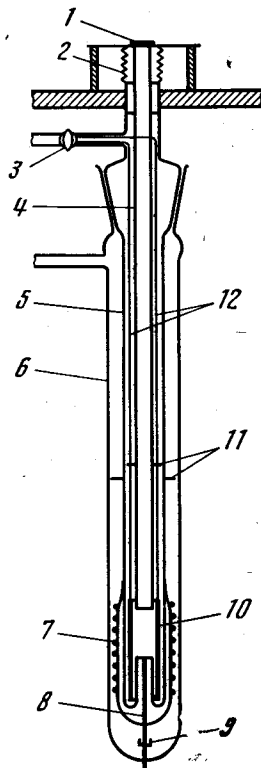


Рис. 51. Схема дилатометра для исследования твердых газов [95, 96]
 1 — опорная площадка, 2 — сильфон, 3 — ворот, 4 — шток, 5 — кварцевая ампула, 6 — внешняя ампула, 7 — нагреватель, 8 — хладопровод, 9 — чашечка хладопровода, 10 — цилиндр, 11 — экраны, 12 — нити

расплавился. Освободившийся цилиндр 10 поднимается вверх. Во время этой процедуры дно ампулы поддерживается при температуре, ниже температуры плавления посредством хладопровода 8. Отделившийся от стенок образец остается прикрепленным к плоской поверхности выступа на дне ампулы. Сверху на образец опускается кварцевый толкатель 4, прикрепленный к торцу сильфона 2. В качестве регистрирующего устройства используется емкостной датчик (§ 5, п. 1), емкость которого изменяется в результате перемещения опорной площадки 1, вызванного перемещением кварцевого толкателя 4. Чувствительность описанного дилатометра $1 \cdot 10^{-6}$ см. Однако эта методика не может быть применена при температурах вблизи тройных точек из-за пластичности и высокой упругости пара твердых газов.

Для этой цели предложен дилатометр в работе [97]. Схема дилатометра показана на рис. 52. Исследуемый образец находится в пикнометре 1 (§ 2). Передающая среда — газообразный гелий. Изменение давления гелия при изменении объема образца передается на мембрану 3, которая является пластиной конденсатора. Конденсатор служит емкостным датчиком (§ 5, п. 1). Емкостной датчик 3, 4 помещен в герметический объем 10, который находится при той же температуре, что и пикнометр. Чтобы исключить ошибку за счет собственного температурного изменения давления гелия, герметический объем 10 заполняется гелием до давления, равного давлению в пикнометре. Для компенсации высокой упругости пара исследуемого вещества, находящегося в пикнометре, в объем 10 помещается некоторое количество этого же вещества. Таким образом, дополнительное давление на мембрану со стороны пикнометра компенсируется таким же давлением со стороны герметического объема. Чувствительность метода к изменению объема $\sim 1 \cdot 10^{-6}$ см.

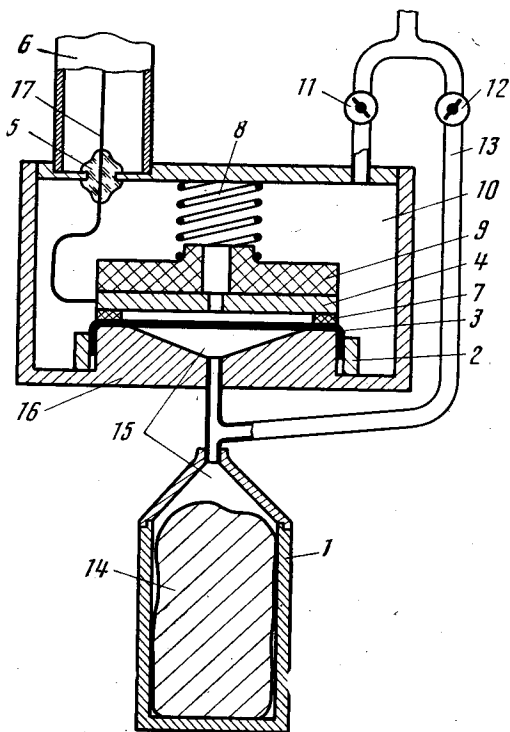


рис. 52

Рис. 52. Схема пикнометрического дилатометра для исследования твердых газов [97]

1 — пикнометр, 2 — медное кольцо, 3 — мембрана, 4 — пластина конденсатора, 5 — герметичный вывод, 6 — вакуумный вывод, 7 — слюдяное кольцо, 8 — пружина, 9 — фторопластовая прокладка, 10 — герметичный объем, 11, 12 — вентили, 13 — подводящая трубка, 14 — образец, 15 — свободный объем пикнометра, 16 — корпус, 17 — провод кабеля

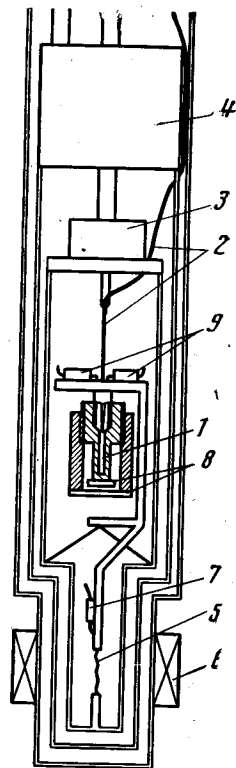


Рис. 53

Рис. 53. Схема дилатометра для исследования теплового расширения твердого гелия [99]

В работе [98] исследование твердых газов проводилось рентгеновским методом (см. § 9, п. 3).

Аппаратура для исследования теплового расширения твердого гелия принципиально отличается от всех дилатометров, описанных ранее, что связано с особыми свойствами самого вещества (гл. 3, § 1). На рис. 53 показана схема установки, с помощью которой можно проводить *PVT* измерения [99]. Гелий конденсируется в камере для образца 1, сделанной из нейлона, через подводный капилляр 2. Длина камеры 1,25 см, внутренний диаметр 0,32 см. Охлаждение от 4,2 до 1° К достигается с помощью He⁴, заполняющего ванну 4. Ванна 3 с He³ понижает температуру образца до 0,3° К. Подводящий капилляр находится в тепловом контакте с He³. Тепловой контакт между охлаждающей ванной 3 с He³ и камерой 1 осуществляется с помощью теплового ключа 5, сделанного из свинца. Тепловой ключ в этом случае находится в магнитном поле, превышающем критическое. Магнитное поле создается небольшим ниобиевым соленоидом 6. При выключении соленоида тепловой ключ переходит в сверхпроводящее состояние и тепловой контакт между камерой и ванной с He³ нарушается. В результате камера с образцами и подводный капилляр могут находиться при разных температурах. Для изменения температуры образца используется нагреватель 7. Температура измеряется с помощью двух угольных и одного германиевого термометров сопротивления 9. Чувствительным элементом для измерения изменения давления в камере 1 при изменении температуры образца является емкостной датчик.

Одна пластина конденсатора 8 прикрепляется к камере, вторая — через нейлоновую прокладку закреплена на нижнем конце держателя камеры. Такое закрепление обеспечивает тепловую изоляцию пластин конденсатора. В результате при изменении температуры от 0,3 до 4,2° К собственное изменение емкости конденсатора соответствует изменению давления в камере ~ 0,1 атм. Давление в камере передается газообразным He³ от гидравлического пресса. Передающей жидкостью является ртуть. При этом температура подводющего капилляра и температура камеры, которая предварительно была заполнена жидким гелием заданной плотности, поддерживаются слегка выше температуры замерзания при соответствующем давлении. После заполнения камера перекрывается сверху затвором, которым служит твердый гелий в подводящем капилляре. С помощью теплового ключа температура подводющего капилляра в течение всего опыта поддерживается более низкой, чем температура образца. Для правильного определения изменения давления образца при изменении температуры необходимо учитывать изменение объема камеры. Оценка, проведенная для данной камеры, показала, что при прохождении всего температурного интервала давление в камере за счет увеличения ее объема уменьшается на 5 атм, что соответствует изменению объема образца на 0,001 см³/моль. Следовательно, можно считать, что изменение давления в зависимости от температуры происходит при постоянном объеме. Тогда коэффициент теплового расширения вычисляется из соотношения (гл. 3, § 1)

$$\beta = \chi_T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

7. Дилатометры для исследования кинетики фазовых превращений в сталях и сплавах

При изучении сталей и сплавов необходимо иметь возможность исследовать фазовые превращения при быстром нагреве и быстром охлаждении. Наиболее удобным методом для такого изучения является дилатометрический метод. Однако обычные дилатометры не могут быть использованы для этой цели, так как их тепловая инерция, как правило, превышает необходимую скорость нагрева. При больших скоростях нагрева, порядка нескольких тысяч градусов в секунду, фазовые превращения происходят столь быстро, что одновременная регистрация температуры превращения и объемного эффекта в обычных дилатометрах крайне затруднительна.

В работе [100] предложена специальная конструкция емкостного дилатометра (§ 5 п. 1) для исследования фазовых превращений при быстром нагреве. Схема дилатометра дана на рис. 54. Образец 4 закрепляется инваровыми зажимами 5 и 6. Один конец образца закреплен неподвижно на стойке 2, второй — перемещается свободно и через фарфоровую ось 10 соединен с подвижной пластиной конденсатора 9. Вторая пластина конденсатора 8 закреплена неподвижно на стойке 3. Образец нагревается проходящим через него током. Токоподводы 12 и 13 изготовлены из красной меди. Скорость нагрева образца может изменяться от 1 до 10 000 град/сек. Измерение удлинения образца производится методом биений, описанным в § 5, п. 1. При больших скоростях нагрева для записи рабочего сигнала используется вибрационный осциллограф с двухкаскадным усилителем постоянного тока; при малых скоростях нагрева — самопишущий потенциометр ЭПП-09. Температура измеряется термопарой, каждая ветвь которой приваривается к образцу отдельно точечной сваркой на расстоянии 0,5 ÷ 1 мм.

В работах [101—104] для изучения превращений в зависимости от скорости нагрева или охлаждения используются кварцевые дилатометры (§ 4) в их обычном и дифференциальном (§ 8, п. 1) вариантах. Нагрев образцов осуществляется печами, позволяющими широко варьировать скорость нагрева. Предусмотрена возможность закалки образцов от нужной температуры.

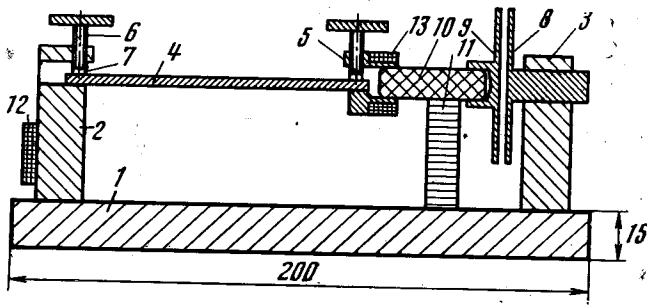


Рис. 54. Схема дилатометра для исследования фазовых превращений при быстром нагреве [100]

1 — основная плита, 2, 3, 11 — неподвижные стойки, 4 — образец, 5, 6 — зажимы, 7 — стальные накладки, 8 — неподвижная пластина конденсатора, 9 — подвижная пластина конденсатора, 10 — фарфоровая ось, 12, 13 — токоподводы

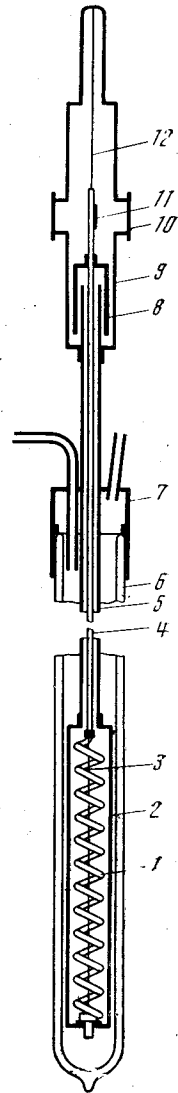


Рис. 55. Схема дилатометра для исследования превращений в сверхпроводящее состояние [105]

1 — биметаллическая спираль, 2 — медная рубашка, 3 — шелковая нить, к которой прикрепляется спираль, 4, 5 — кварцевые трубки, 6 — гелиевый дьюар, 7 — капка криостата, 8 — масляный демпфер, 9 — медный цилиндр, 10 — окна для наблюдений, 11 — зеркальце, 12 — константановая проволока

Конструкция автоматической регистрации рабочего сигнала, предложенная в работе [101], позволяет изменять масштаб времени в соответствии со скоростью нагрева или охлаждения образца, что дает возможность получать легкообозримые кривые для всех условий опыта.

8. Дилатометр для исследования перехода металла из нормального состояния в сверхпроводящее

Для исследования объемных изменений при сверхпроводящих фазовых переходах в [105] предложен дилатометр, в основе которого лежит метод биметаллической пластины (§ 8, п. 2). В этом случае биметаллическая пластина изготавливается из материала, не имеющего никаких превращений в исследуемой области температур, например, из меди, и из металла, в котором изучается переход в сверхпроводящее состояние. Для увеличения чувствительности дилатометра из биметаллической пластины изготавливается биметаллическая цилиндрическая спираль, как показано на рис. 55 (1). Нижний конец спирали жестко закреплен, верхний связан с упругой нитью, закрепленной сверху. К нити приклеено зеркальце. При изменении температуры

биметаллическая спираль закручивается вследствие различия коэффициентов расширения металлов, из которых она изготовлена. Угол закручивания определяется по перемещению светового пятна от зеркальца *11* по какой-либо шкале. Коэффициент расширения вычисляется из соотношения

$$\alpha = \frac{\Delta n}{\Delta T} \frac{h_2 - h_1}{3lL},$$

где

$$\Delta T = T_2 - T_1;$$

$$\Delta n = n_2 - n_1;$$

n_2 и n_1 — положение светового пятна на шкале при температурах T_2 и T_1 соответственно; h_1, h_2 — толщина слоев металла, образующих биметаллическую спираль; l — длина спирали; L — расстояние от зеркальца до шкалы.

Схема дилатометра показана на рис. 55. Биметаллическая спираль *1* заключена в защитную медную рубашку *2* и прикреплена к ней своим нижним концом. Верхний конец спирали соединен с кварцевой трубкой *4*, которая подвешена на тонкой константановой проволоке *12*. Зеркальце *11* прикреплено к верхней части кварцевой трубки. В центре спирали натянута шелковая нить *3*, к которой спираль свободно прикреплена отдельными витками в нескольких местах. Этим устраняются произвольные колебания спирали. Размеры спирали и защитной рубашки выбираются таким образом, чтобы дилатометр вместе с гелиевым дьюаром можно было поместить в магнитное поле.

Если дилатометр охлажден до температуры $T < T_K$ исследуемого образца, то включение и выключение магнитного поля ($H > H_K$) переводят исследуемый металл из сверхпроводящего состояния в нормальное и обратно. Изменение объема, которым сопровождается сверхпроводящий переход, приводит к закручиванию (или раскручиванию) биметаллической спирали (объем медного слоя не изменяется), т. е. к перемещению светового пятна и вычисляется из соотношения

$$\frac{\Delta V}{V} = \Delta n \frac{h_1 - h_2}{lL},$$

где $\Delta n = n_2 - n_1$; n_2, n_1 — положение светового пятна до и после фазового превращения. Чувствительность метода $\sim 10^{-8}$ см.

Исследование превращения в сверхпроводящее состояние можно проводить также на дилатометре [60, 61], описанном в § 5, п. 3.

9. Дилатометры для исследования облучаемых материалов

В связи с развитием ядерных и космических исследований появилась необходимость изучения влияния облучения на различные свойства веществ, в том числе на тепловое расширение. При изучении теплового расширения возникают две задачи: 1) исследование изменения объема в процессе облучения и 2) исследование влияния устойчивых радиационных дефектов на тепловое расширение веществ. Для решения первой задачи в конструкции дилатометра необходимо предусмотреть возможность облучения образца, установленного в прибор [106—110], для решения второй задачи могут быть использованы обычные дилатометры (см., например, [17]).

Конструкция дилатометра, предложенного в работе [106], схематически показана на рис. 56. Авторами использован принцип емкостного дилатометра (§5, п. 1). Измерительный конденсатор состоит из двух кварцевых пластин *1, 2*, внутренние стороны которых покрыты золотом от точки *a* до *b*. Одним концом пластины опираются на стальные пирамидки *3, 4*; другим концом пластины подвешены при помощи двух полосок фольги *5, 6*, изготовленных из исследуемого материала. Расстояние между пластинами *1* и *2* $\sim 0,01$ см. Толщина фольги выбирается таким образом, чтобы поток частиц, используемый для облучения, полностью проходил через нее. При энергии потока α -частиц,

равной 5 Мэв, толщина золотой фольги должна быть ~ 5 мкм. Между 5 и 6 расположен экран 7, полностью поглощающий поток частиц, прошедший через первую фольгу. Измерительный конденсатор, смонтированный на массивных латунных плитах, помещается в откачиваемую камеру. Камера заключена в термостат, который поддерживает температуру измерительной ячейки постоянной с точностью $\pm 5 \cdot 10^{-3}$ град/час в интервале 250—360° К. На уровне фольги 5 имеется окно, через которое производится облучение исследуемого материала. В данной работе в качестве источника излучения использовался Po^{210} . В предложенной конструкции измерительной ячейки изменение емкости конденсатора зависит только от разностного удлинения полосок фольги 5 и 6, которое возникает в процессе эксперимента. Следова-

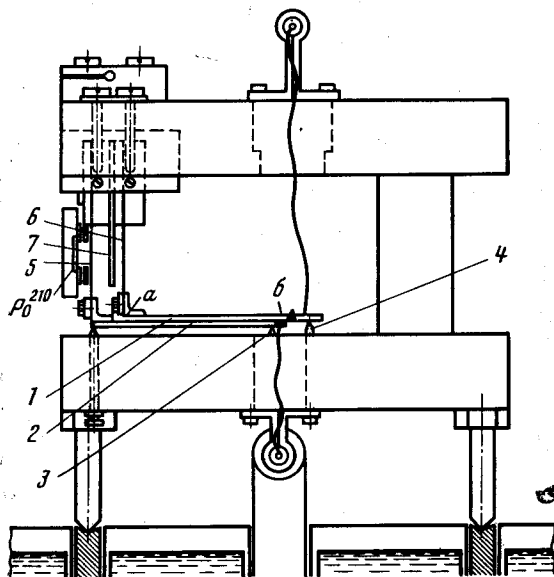


Рис. 56

Рис. 56. Схема дилатометра для исследования облучаемых материалов [106]

Рис. 57. Схема установки для исследования облучаемых материалов

a — вид сверху [107]:

1 — образец, 2 — гелиевый кристат, 3, 4 — экраны, 5 — окно для потока дейтронов, 6, 7 — окна для рентгеновских лучей, 8 — рентгеновская трубка, 9 — кассета с пленкой, 10 — поток дейтронов, 11 — коллиматоры для дейтронов, 12 — сцинтилляционный счетчик; *б* — схема закрепления образца в кристате

1 — образец из фольги, 2 — хвост гелиевого кристата, 3 — медный блок, 4 — термометр сопротивления, 5 — термопара, 6 — «ложный» образец, 7 — примерная граница потока дейтронов

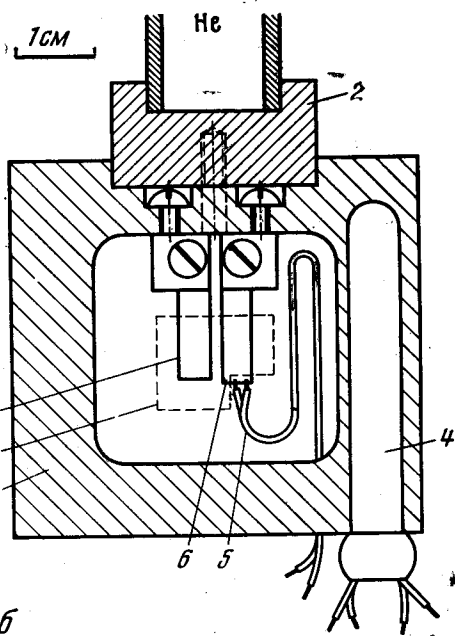
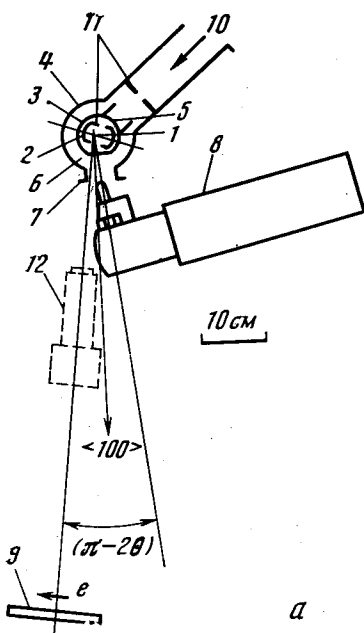


Рис. 57

В работе [107] исследованная проводилась рентгеновским методом (§ 9) при температуре около 10^4 К. Использовался метод обратной съемки для вращающейся монокристалла. Схема установки показана на рис. 57, а. Исследуемый образец / в виде монокристаллической фольги толщиной $0,089 \text{ мкм}$ помещался в гелиевый криостат 2, окруженный защитными экранами 3 и 4. Криостат имел три окна: одно 5, закрытое медной фольгой, для потока дейтронов, облучающих образец, и два 6 и 7 — для рентгеновских лучей. Рентгеновская трубка 8 с коллиматором и кассета с пленкой 9 были жестко закреплены на стенке, которая могла вращаться вокруг оси, проходящей через центр образца. Одновременное вращение трубки и кассеты с пленкой конструктивно осуществлялось было проще, чем вращение кристалла, помещенного в криостат. Спосіб закріплення зразка показано на рис. 57, б. Образец / в виде фольги монтировался внутри массивного медного блока 3, подвешенного к хвосту гелиевого криостата 2. Верхний конец фольги закреплялся жестко при помощи клемм. Картина снималась с нижнего конца с площадью $2,5 \times 1,0 \text{ мм}$. Напряжения, возникающие в образце в результате деформации верхнего конца, на нижнем конце были пренебрежимо малы и не искажали рентгеновскую картину. Граница потока дейтронов, облучающих образец, находилась достаточно далеко и не влияла на результирующие измерения. Температура контролировалась платиновым термометром сопротивления 4 и термопарой 5. Во избежание возникновения доплнительных напряжений термомпара находилась в тепловом контакте не с исследуемым, а с «кожухом» образца, который был идентичен исследуемому и находился в аналогичных условиях.

В [108] в качестве чувствительного элемента использовался стандартный тензодатчик (§ 5, п. 4). В этом случае исследуемые образцы должны быть достаточно массивными для того, чтобы наклеивание тензодатчиков не привело к их деформации. Для облучения массивных образцов необходимо использовать поток частиц с большой энергией, например, нейтроны, что,

конечно, ограничивает возможность данного метода. В работах [109, 110] изучалось изменение объема LiF и NaCl при облучении их рентгеновскими лучами. Исследуемый образец в виде тонкой монокристаллической пластины ($\sim 0,3 \text{ мм}$) закреплялся в держателе таким образом, чтобы облучалась только одна половина образца, в то время как вторая половина была закрыта экранами (рис. 58, а). При таком избирательном облучении из-за просторанственного неравномерного появления дефектов в образце возникнут напряжения, которые регистрируются методом оптического вращения [109]. Принципиальная схема метода показана на рис. 58, б. Оптическая система для измерения напряжений состоит из источника света 1, монохроматора 2, поляризатора 3, пластиничетверть длины волны 4 и анализатора 5. Образец 7, который должен быть прозрачным для используемого света, закреплен в криостате (термостате) 6, расположенном между поляризатором и пластиной четверть длины волны. В криостате предусмотрены специальные окна, через которые проходит поток рентгеновских лучей, облучающих образец, и поток света, необходимый для измерений. Принцип измерения изменения объема заключается в следующем. На образец падает линейно-поляризованный свет, направление поляризации которого составляет 45° к границе облучаемой и необлучаемой частей образца (рис. 58, б). В этом случае падающий свет можно представить состоящим из двух компонент, поляризованных в направлениях [010] и [100]. После прохождения через кристалл свет будет эллиптически-поляризованным, так как скорости распространения компонент различны и зависят от напряжения в кристалле.

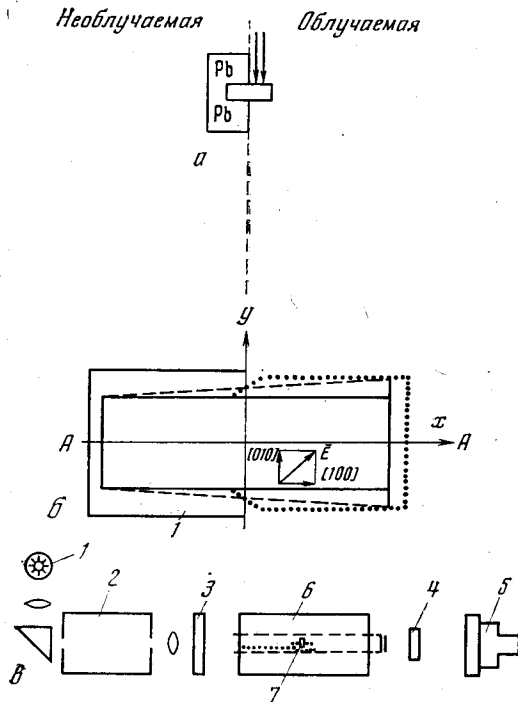


Рис. 58. Установка для исследования теплового расширения тел при их облучении

a — схема закрепления образца [110]; *б* — схема изменения объема образца при облучении и схема поляризации света [109]

1 — экран, сплошная линия — образец до облучения, пунктирная линия — образец после облучения, штриховая линия — идеальный случай равномерного увеличения объема образца; *в* — схема установки

Пластина четверть длины волны превращает эллиптически-поляризованный свет в линейно-поляризованный. Направление поляризации прошедшего через пластину света будет составлять некоторый угол по отношению к направлению поляризации падающего света. Угол поворота поляризации, или, что то же самое, угол поворота анализатора, определяется напряжениями в образце. Картина напряжений, возникающая при облучении, снимается при настройке анализатора в положение, соответствующее максимальному напряжению. Из расчета, проделанного в [109], следует, что угол поворота анализатора прямо пропорционален величине напряжений, которая в свою очередь прямо пропорциональна изменению объема. Следовательно, в процессе измерений изменению объема ставится в соответствие угол поворота анализатора, т. е.

$$\frac{\Delta V}{V} \sim A (\varphi_2 - \varphi_1) \left(\frac{3c_{11}}{2c_{12} + c_{11}} \right), \quad (2.13)$$

где A — постоянная, определяемая оптическими характеристиками используемого света и исследуемых образцов; φ_1 — угол поворота анализатора, соответствующий положению максимального напряжения в необлученной части образца; φ_2 — угол поворота анализатора, соответствующий положению максимального напряжения в облученной части образца. В начале эксперимента снимается картина распределения напряжений в образце до облучения. Полученные при этом углы анализатора принимаются за начало отсчета.

Предложенный метод не может претендовать на получение абсолютных значений изменения объема при облучении. Это связано с допущениями, которые были сделаны при получении соотношения (2.13). Кроме того, этот метод имеет смысл применять для исследования веществ с кубической структурой. Для кристаллов более низкой симметрии картина поляризации усложняется, что приведет к усложнению всех расчетов.

§ 9. Рентгеновские методы исследования

Для изучения теплового расширения используются обычные рентгеновские камеры, которые применяются для рентгеноструктурного анализа [111]. Линейный коэффициент теплового расширения определяется

соотношением

$$\alpha = \frac{1}{a} \frac{da}{dT}$$

и вычисляется из равенства

$$\alpha = \frac{1}{a} \frac{\Delta a}{\Delta T}, \quad (2.14)$$

где a — период кристаллической решетки; $\Delta T = T_2 - T_1$ — температурный интервал; $\Delta a = a_2 - a_1$ — изменение периода решетки в температурном интервале ΔT . Современные рентгеновские методы позволяют уверенно определять период решетки с точностью до $(2 \div 5) 10^{-3}$ Å. Следовательно, чувствительность к относительному изменению периода решетки ($\Delta a/a$) не превышает 10^{-6} .

При расчетах во всех случаях исходной является формула Вульфа — Брэгга [111]

$$2d \sin \Theta = \lambda, \quad (2.15)$$

где d — межплоскостное расстояние; Θ — угол дифракции; λ — длина волны рентгеновского излучения. Используя (2.14) и (2.15) при условии мономатического излучения, получаем

$$\Delta a/a \sim \Delta d/d = -\operatorname{ctg} \Theta \Delta \Theta. \quad (2.16)$$

Из (2.16) следует, что при изучении изменения периода решетки ($\Delta a/a$), чувствительным параметром является изменение угла дифракции $\Delta \Theta$. Для одного и того же значения $\Delta a/a$ величина $\Delta \Theta$ будет тем больше, чем больше угол Θ . Следовательно, при расчетах следует пользоваться рефlekсами, соответствующими большим углам дифракции. Точность определения Θ зависит от ширины рефlekса. Для повышения точности в работе [112] исследуемый образец облучался характеристическим излучением от медной мишени, в результате чего рефlekсы становились более резкими. При измерении Θ часто появляется систематическая ошибка из-за усадки пленки во время проявления. В связи с этим, если в процессе эксперимента снимки при различных температурах делаются на разные пленки, следует особое внимание обращать на идентичность условий ее обработки. Чтобы учесть эффект усадки, в исследуемое вещество добавляется некоторое количество эталонного вещества. Проиндицировав линии от эталона, можно определить процент усадки пленки и внести соответствующую поправку. Это возможно делать только при изучении порошковых образцов. Лучше всего для исследования теплового расширения использовать такие камеры и такие методы, которые позволяют делать несколько снимков на одну пленку. Например, метод обратной съемки на плоскую пленку (камера КРОС); камера РКЭ; камера Гинье, рентгенгонометр [113] и т. п.

При исследовании поликристаллических образцов чаще всего используется метод Дебая — Шерера [114—117]. При исследовании монокристаллов — методы вращающегося [107, 113, 118] или неподвижного кристалла [119]. В последнем случае используется полихроматическое рентгеновское излучение. Обратная съемка применяется при изучении как поликристаллических, так и монокристаллических образцов. Во всех случаях экспериментально наблюдается перемещение индицируемых линий или отдельных рефlekсов при изменении температуры.

Наиболее сложная часть эксперимента заключается в создании условий, необходимых для равномерного нагревания или охлаждения образца.

Ниже описываются некоторые из применяемых методов.

1. Метод обдува или облива образца

Самым простым является метод обдува образца струей холодного или горячего газа. На рис. 59, *а* показана схема установки для нагревания образца струей горячего воздуха [120]. Корпусом нагревателя служит трубка с двойными стенками 1, изготовленная из пирекса. Пространство между стенками откачено. Один конец трубки закрыт пробкой 2, другой конец находится непосредственно вблизи образца 3. Воздух нагнетается через отросток 4 и, проходя через трубку, нагревается с помощью нихромовой спирали 5. Горячая струя воздуха, выходящая из трубки, нагревает образец. Таким методом удастся повысить температуру образца до $\sim 550^\circ \text{K}$. Температура измеряется термопарой 6.

Охлаждение образца методом обдува [121] можно проводить с помощью установки, схема которой показана на рис. 59, *б*. Дьюар 1, заполненный хладагентом, герметически закрывается пробкой 2. В пробку вставлены сифон 3 и трубка для долива 4. Струя холодного газа с помощью сифона направляется на исследуемый образец 6. Скорость струи регулируется нагревателем 5, опущенным в хладагент. Температура образца зависит от скорости струи газа. Используя в качестве хладагента жидкий азот, температуру образца можно изменять от 130 до 200°K . Получить температуру ниже 130°K этим способом не удастся, так как начинает обмерзать кристаллодержатель; при температурах выше 200°K обмерзает образец, так как скорость струи газа мала и на образец попадает влага. Для получения температур выше 200°K на выходном конце сифона закрепляется небольшая трубчатая печка, которая повышает температуру струи газа, обдувающей образец, не изменяя ее скорости.

Для получения более низких температур иногда применяется метод облива, который заключается в том, что исследуемый образец во время съемки находится в струе жидкого азота [113, 121]. Схема такой установки показана на рис. 60. Струя хладагента из дьюара с помощью сифона направляется непосредственно на образец. Скорость струи регулируется зажимом, а ее направление — иглой. Под образцом укрепляется чашечка таким образом, чтобы нижняя часть образца была погружена в охлаждающую жид-

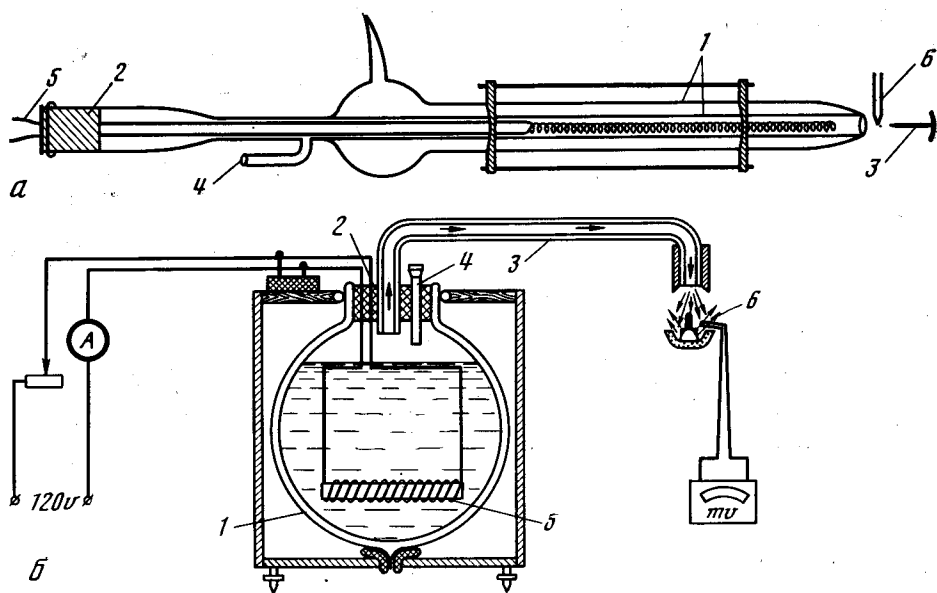
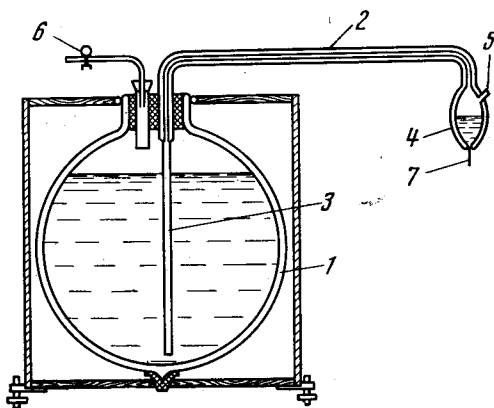


Рис. 59. Схема установки для изменения температуры образца методом обдува *а* — для высоких температур [120]; *б* — для низких температур [121]

Рис. 60. Схема получения низких температур для рентгеновских исследований методом облива [121].

1 — дьюар, 2, 3 — сифон, 4 — дьюаровский баллончик, 5 — отросток для отвода испаряющегося хладагента, 6 — зажим, 7 — направляющая игла



кость. В результате весь образец омывается хладагентом, что предохраняет его от обмерзания.

Описанные выше методы не могут быть использованы для исследования при более низких и более высоких температурах. Для этой цели необходимы специальные конструкции криостатов [107, 117, 118, 122] и печей [115, 116, 123].

2. Исследование поликристаллов

В работах [114—116] описаны высокотемпературные камеры для поликристаллических образцов. Схема одной из них показана на рис. 61 [115]. В качестве нагревателя используется графитовая трубчатая печь (рис. 61, а). Исследуемый образец 2 закрепляется в центре трубки. Рентгеновские лучи после коллиматора проходят через один конец трубки и, отражаясь от образца, выходят через щель 1. Печь помещается горизонтально в медный цилиндр (рис. 61, б), охлаждаемый через трубки 3. В цилиндре предусмотрены окна 6 — для пирометра, 7 — для коллиматора, а также для установочного винта 10. Для прохождения отраженных лучей вырезана щель, которая заклеивается алюминиевой фольгой 8. Камера может быть откачана. С помощью этой камеры можно изучать образцы при достаточно высоких температурах, до $\sim 2000^\circ \text{K}$.

Криостат для исследования поликристаллических образцов при низких температурах (до 20°K) предложен в работе [117]. Схема криостата показана на рис. 62. Образец 1 монтируется ниже дьюара для жидкого водорода 2 в медном блоке 3 миниатюрного криостата. В резервуаре 4 медного блока 3 может конденсироваться жидкий водород. На блок намотан нагреватель 5, с помощью которого можно получать промежуточные температуры. Медный блок 3 окружен экранирующими ширмами 6 и 7. Ширма 6 находится при температуре жидкого водорода, ширма 7 — при 120°K . Отдельные секции этих ширм заменены тонкой алюминиевой фольгой 8 ($\sim 10 \text{ мкм}$), которая свободно пропускает отраженные лучи. Для падающего рентгеновского излучения сделано целлулоидное окошко 9. Вся система помещается в вакуумную рубашку 10, которая тоже имеет окошко, закрытое тонким целлулоидом. Температура измеряется термомпарой 11.

В работе [122] разработан криостат для проведения исследований при гелиевых температурах. Схема криостата показана на рис. 63. Криостат состоит из двух дьюаров: внутреннего гелиевого 1 и наружного азотного 2, разделенных тепловым экраном 3. В нижней части гелиевого дьюара закреплен медный блок 4 в виде полуцилиндра. Образец наносится на плоскую вертикальную поверхность блока. Для падающих и отраженных лучей в нижней части криостата прорезаны окна. На внешней стенке криостата окна 5 заклеены тонкими бериллиевыми пластинками (0,6 мм), на внутрен-

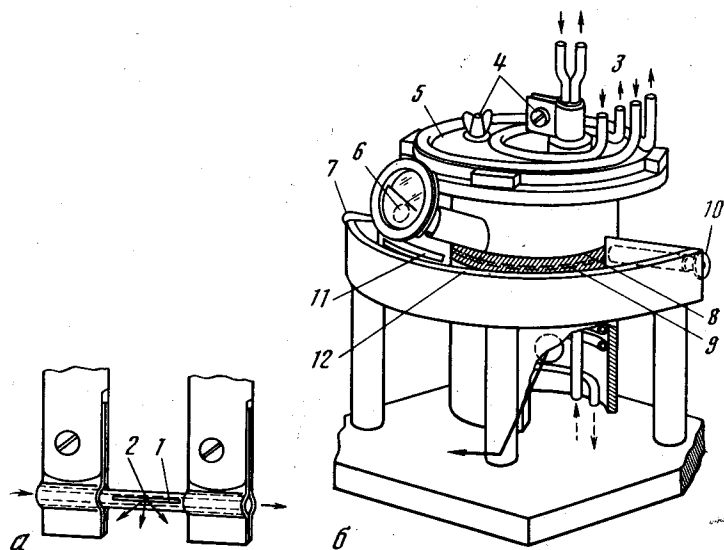


Рис. 61. Высокотемпературная камера для поликристаллических образцов [115]

a — печь с образцом; *б* — общий вид

1 — щель в графитовой трубчатой печи, 2 — образец, 3 — трубки для водяного охлаждения, 4 — выводы нагревателя, 5 — несущая плита, 6 — окно для пирометра, 7 — коллиматор, 8 — алюминиевая фольга, 9 — щель, 10 — установочный винт, 11 — щель, 12 — держатель пленки

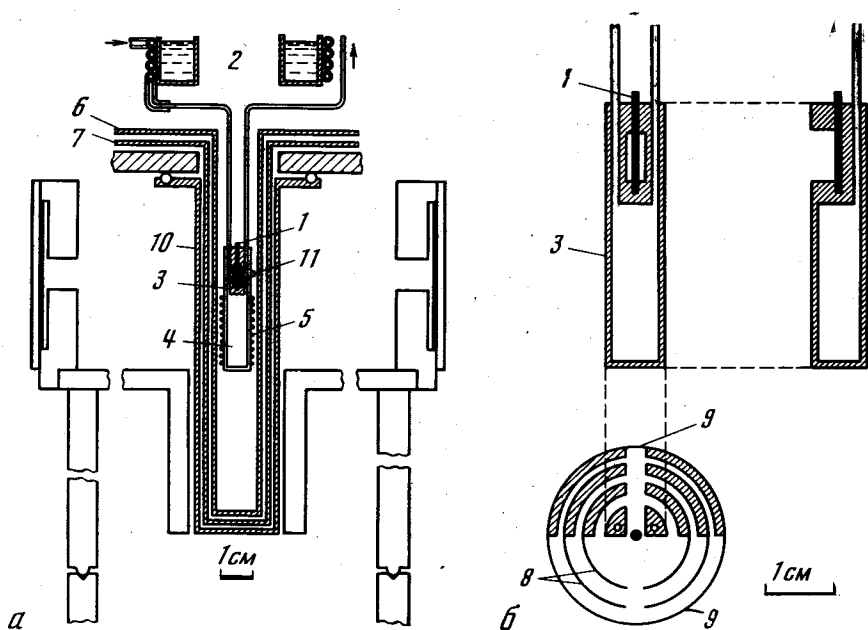


Рис. 62. Криостат для рентгеновских исследований при низких температурах [117]

a — схема криостата; *б* — способ закрепления образца

ней 6 — никелевой фольгой ($\sim 0,9$ мкм). Криостат устанавливается на гониометрический стол дифрактометра. Юстировка образца производится перемещением всего криостата по направляющим посредством ласточкина хвоста 7 и вращением его с помощью червячной передачи 8. Во время измерений снимается зависимость интенсивности отраженных лучей от угла дифракции.

В [98] описанный криостат использовался для изучения твердых газов. Для этой цели медный блок 4 был заменен камерой, которая заполнялась исследуемым газом.

3. Исследование монокристаллов

При конструировании аппаратуры для исследования монокристаллов необходимо предусмотреть возможность вращать образец. В работе [118] этот вопрос решен достаточно просто. Предложенный криостат (рис. 64) принципиально не отличается от криостатов, описанных выше, за исключе-

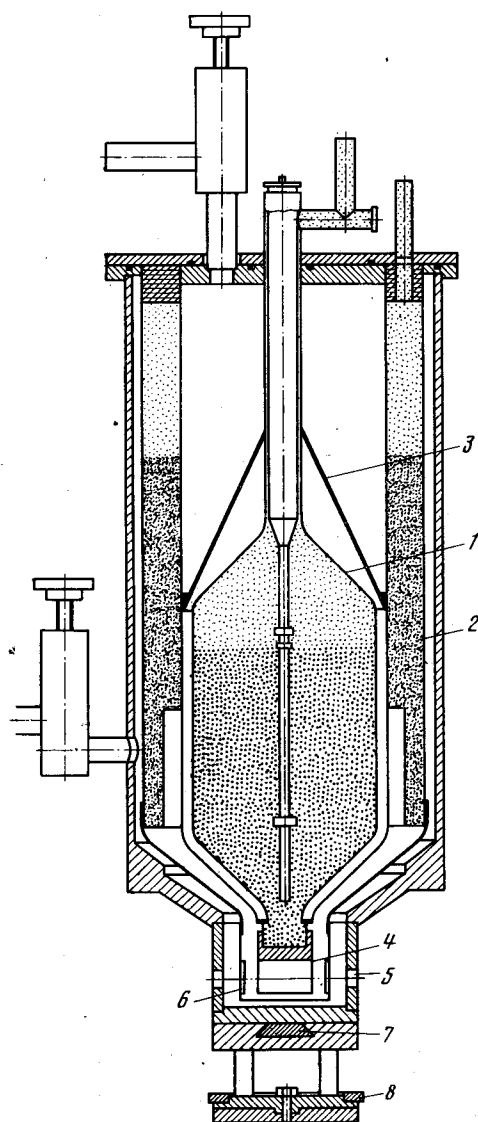
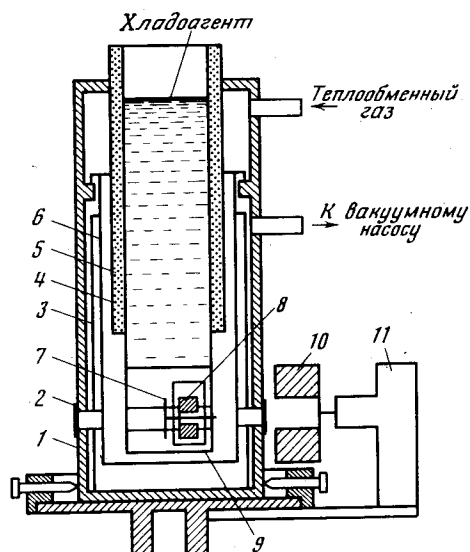


Рис. 63. Схема гелиевого криостата для рентгеновских исследований [122]

Рис. 64. Схема криостата для рентгеновского исследования монокристаллов [118]

- 1 — корпус криостата,
- 2 — поперечные прорезы,
- 3 — экран,
- 4 — внутренняя часть криостата,
- 5 — теплоизолятор,
- 6 — стакан,
- 7 — образец,
- 8 — постоянные магниты,
- 9 — держатель образца,
- 10 — внешние магниты,
- 11 — мотор



нием способа крепления образца. Образец 7 в виде диска диаметром 14 мм и толщиной $0,7 \div 1$ мм закрепляется на оси, свободно вращающейся в ага-товых подшипниках. На этой же оси жестко закреплены постоянные магнитики 8. Образец можно поворачивать внешним магнитом 10, который соединен с мотором 11.

В [107] исследуемый образец закреплен неподвижно. Поворачиваются рентгеновская трубка и кассета с пленкой, жестко закрепленные на одной станине (§ 8, п. 9).

В [123] дана сводная таблица, в которой приведены основные параметры печей, используемых для исследований на дифрактометре.

4. Метод неиндцированных рефлексов

Для определения коэффициента теплового расширения рентгеновским методом необходимо знать структуру исследуемого вещества. Однако определение структуры кристаллов низкой симметрии — довольно сложная и трудоемкая задача. В работе [124] было показано, что средний коэффициент расширения низкосимметричных кристаллов с достаточной степенью точности можно определить по неиндцированным дифракционным картинам. Для этого измеряется отклонение углов при изменении температуры большого числа неперекрывающихся рефлексов, выбранных в области больших углов. Этот метод может быть полезен в том случае, если необходимо определить коэффициент теплового расширения вещества, которое имеется в очень малом количестве.

Рентгеновские методы исследования теплового расширения имеют ряд преимуществ по сравнению с dilatометрическими методами: 1) для измерений достаточно иметь очень незначительное количество исследуемого вещества; 2) исключается влияние трещин, пор, межкристаллических прослоек и т. п. на тепловое расширение; 3) проще осуществляется исследование анизотропии теплового расширения, которое можно проводить на поликристаллических образцах.

Однако область применения рентгеновских методов при изучении теплового расширения ограничена, так как их чувствительность при определении относительного изменения периода решетки $\Delta a/a \sim 10^{-6}$ много меньше чувствительности dilatометрических методов при определении $\Delta l/l$, которая достигает $\sim 10^{-7} \div 10^{-11}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Г. Бравинский, П. И. Сальников. Труды НИИ Министерства радиотехнической промышленности СССР, 1956, вып. 5 (34), 40.
2. Я. С. Агранович. Труды метрологических институтов СССР, 1967, вып. 92 (152), 5.
3. Сб. «Методы измерения теплового расширения стекол и сплавляемых с ними металлов». Л., изд-во «Наука», 1967.
4. L. G. Carpenter, F. H. Oakley. Philos. Mag., 1931, 12, 511.
5. R. C. Valor. J. Res. NBS, 1949, 43, N 1, 1.
6. Г. М. Бартнев, А. А. Ремизова. Сб. «Методы измерения теплового расширения стекол и сплавляемых с ними металлов». Л., изд-во «Наука», 1967, 129.
7. N. Bekkedahl. J. Res. NBS, 1949, 43, N 2, 145.
8. H. L. Fizeau. Ann. chim. phys. (4), 1864, 2, 143.
9. Th. Rubin, H. W. Altman, H. L. Johnston. J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, 5289.
10. Я. С. Агранович. Измерительная техника, 1967, № 10, 88.
11. А. Н. Королева. Измерительная техника, 1963, № 8, 20.
12. Б. И. Пирожков. Ученые записки Пермского ун-та, 1968, № 163, 87.
13. G. Ruffino. Acta Imeko, 1961, 21-IT-169, 1—22.
14. S. S. Ballard, J. S. Browder, H. M. Kaylor, J. L. Streete. J. Opt. Soc. America, 1968, 58, N 2, 155.
15. F. C. Nix, D. Mac-Nair. Rev. Scient. Instrum., 1941, 12, 66.
16. R. M. Buffington, W. M. Latimer. J. Amer. Chem. Soc., 1926, 48, 2305.

17. A. A. McFarlane. J. Scient. Instrum., 1965, 42, N 1, 24.
18. R. Feder, H. Charbnau. Phys. Rev., 1966, 149, 464.
19. B. S. Blaisse. J. Opt. Soc. America, 1956, 46, 950.
20. Jack D. Foster, Iain Finnie. Rev. Scient. Instrum., 1968, 39, N 5, 654.
21. K. Andres. Cryogenics, 1961, 2, N 2, 93.
22. G. V. Bunton, S. A. Weintraub. Cryogenics, 1968, 8, N 6, 354.
23. G. V. Bunton, S. A. Weintraub. J. Scient. Instrum., Sec. 2, 1968, 1, 958.
24. J. M. Shapiro, D. R. Taylor, G. M. Graham. Canad. J. Phys., 1964, 42, 835.
25. F. N. D. D. Pereira, C. H. Barnes, G. M. Graham. J. Appl. Phys., 1970, 41, N 13, 5050.
26. A. Michels, T. Wassenaar. Physica, 1953, 19, N 4, 371.
27. F. Henning. Ann. Physik (4), 1907, 22, 631.
28. И. М. Пчелкин. Сб. «Вопросы теплообмена». Изд-во АН СССР. М., 1959, 200.
29. S. Siegel, S. L. Quimby. Phys. Rev., 1938, 54, 76.
30. J. L. Verhaeghe, G. G. Robbrecht а. о. J. Phys. et Radium, 1962, 23, N 6, 109A.
31. В. Е. Микрюков, И. К. Камилев. ПТЭ, 1962, № 3, 173.
32. В. А. Преснов. Труды Сибирского физико-технического ин-та, 1958, вып. 36, 257.
33. Б. В. Ефимов, В. П. Клюев, В. Б. Сахов. Сб. «Методы измерения теплового расширения стекол и спаиваемых с ними металлов». Л., изд-во «Наука», 1967, 176.
34. П. Г. Стрелков. ЖЭТФ, 1937, 7, вып. 4, 519.
35. И. А. Бейрамашвили. Труды Грузинского политехнического ин-та. Тбилиси, 1957, № 3, (51) 106.
36. G. G. Matthews, I. H. R. Satterthwaite. J. Scient. Instrum., 1963, 40, N 1, 42.
37. D. J. Evans, C. J. Winstanley. J. Scient. Instrum., 1966, 43, N 10, 772.
38. W. A. Plummer, H. E. Nagy. Appl. Optics, 1968, 7, N 5, 825.
39. M. Russelberger. Werkstattstechnik und Maschinenbau, 1955, 45, N 3, 142.
40. И. Я. Залкинд, А. В. Ананьин, П. Н. Мануйков. Заводская лаборатория, 1947, 13, № 6, 707.
41. F. Pavese, F. Righini, G. Ruffino. Rev. internat. hates temp. et refract. 1970, 7, N 3, 252.
42. R. J. Edwards, W. J. Kitchingman. J. Scient. Instr., 1962, 39, N 8, 438.
43. R. Bowles, B. Sugarman. J. Scient. Instr., 1963, 40, N 3, 117.
44. R. Richter. Z. angew. Phys., 1970, 29, N 6, 367.
45. В. В. Жданова, С. А. Зайцев, В. И. Погодин, В. С. Самуйлович, В. П. Сергеев. ПТЭ, 1971, № 4, 243.
46. П. Г. Стрелков, Г. И. Косоуров, В. Н. Самойлов. Изв. АН СССР, серия физ., 1953, 17, 383.
47. П. Г. Стрелков. Ж. неорг. химии, 1956, 1, вып. 6, 1350.
48. П. Г. Стрелков, С. И. Новикова. ПТЭ, 1957, № 5, 105.
49. И. И. Мякиш, И. И. Лифанов, В. И. Иванов, Н. Г. Шерстоков, Л. Б. Лобковский, Э. Л. Аврух. Измерительная техника, 1971, № 1, 19.
50. А. Н. Амамуни, Т. Н. Малютина. Сб. «Методы измерения теплового расширения стекол и спаиваемых с ними металлов». Л., изд-во «Наука», 1967, 118.
51. Е. С. Соркин. Сб. «Методы измерения теплового расширения стекол и спаиваемых с ними металлов». Л., изд-во «Наука», 1967, 22.
52. G. K. White. Cryogenics, 1961, 1, N 3, 151.
53. D. Bijl, H. Pullan. Philos. Mag., 1954, 45, N 362, 290.
54. R. H. Saar, R. D. McCammon, G. K. White. Proc. Roy. Soc., 1964, A280, 72.
55. A. M. Thomson, I. R. E. Trans. on Instrum., 1958, 1—7, 245.
56. Kasai Khaoka (Дэнки Сикэнсёно) Bull. Electrotechn. Lab., 1968, 32, N 12, 1157.
57. В. В. Панченко. Ученые записки Сталинградского госуд. педаг. ин-та, 1959, вып. 11, 107.
58. А. П. Насековский. Измерительная техника, 1967, № 2, 84.
59. R. H. Carr, C. A. Swenson. Cryogenics, 1964, 4, N 2, 76.
60. В. М. Пудалов, М. С. Хайкин. ПТЭ, 1968, № 6, 218.
61. V. M. Pudalov, M. S. Khaikin. Cryogenics, 1969, 9, N 2, 128.
62. А. В. Троицкий. Заводская лаборатория, 1951, 17, № 11, 1352.
63. E. Mantysalo. Phys. Letters, 1965, 16, N 1, 17.
64. G. E. Groing. J. Phys. E2 (J. Scient. Instrum.), 1969, N 2, 137.
65. C. J. Engberg, E. H. Zehms. J. Amer. Ceram. Soc., 1959, 42, N 6, 300.
66. T. H. Nielson, M. H. Leipold. J. Amer. Ceram. Soc., 1963, 46, N 8, 381.
67. Brixner Berlyn. Rev. Scient. Instrum., 1965, 36, N 12, 1895.
68. А. Ф. Бассонов, Г. А. Таксис. Заводская лаборатория, 1967, 33, № 1, 118.
69. Б. Е. Неймарк, Б. Р. Бродский. Заводская лаборатория, 1966, 32, № 9, 1154.
70. В. Я. Чеховский, В. А. Петухов. ПТЭ, 1970, № 5, 239.
71. N. S. Razor, J. D. McClelland. Rev. Scient. Instrum., 1960, 31, 595.
72. П. Н. Вьюгов, В. С. Гуменюк. ТВТ, 1966, 4, вып. 3, 457.
73. R. H. Knibbs. J. Phys. E2 (J. Scient. Instrum.), 1969, N 6, 515.
74. В. С. Гуменюк. ПТЭ, 1961, № 4, 101.
75. R. F. Geller, P. J. Yavorsky. J. Res. NBS, 1945, 35, 87, R. P. 1662.

76. Эрли, Ламберсон. Сб. «Техника высоких температур». Под ред. И. Э. Кэмпбелла. М., ИЛ., 1959, 516.
77. P. T. V. Shaffer, S. D. Mark. J. Amer. Ceram. Soc., 1963, 46, N 2, 104.
78. S. J. Schneider, L. E. Mong. J. Res. NBS, 1957, 59, N 1, 1.
79. А. К. Кузнецов. Сб. «Методы измерения теплового расширения стекол и спаиваемых с ними металлов». Л., изд-во «Наука», 1967, 160.
80. Я. А. Крафтмахер. Работы по физике твердого тела. Новосибирск, изд-во «Наука», 1968, вып. 3, 213.
81. P. Chevenard. C. r. Acad. sci. Paris, 1917, 164, 916.
82. Е. С. Сорокин, Э. М. Рабинович, В. И. Шелобский. Сб. «Методы измерения теплового расширения стекол и спаиваемых с ними металлов». Л., изд-во «Наука», 1967, 25, 43.
83. А. В. Сидорович, Е. В. Кувшинский. Заводская лаборатория, 1959, 25, № 9, 1124.
84. V. V. Tolubies. Liet. fiz. rinkinys (Литовский физический сборник), 1967, 7, № 3, 655.
85. В. Л. Инденбом. Стекло и керамика, 1955, № 4, 9.
86. W. G. Anderson. Rev. Scient. Instrum., 1968, 39, N 7, 1064.
87. Я. А. Крафтмахер, И. М. Черемисина. ЖПМТФ, 1965, № 2, 114.
88. В. Я. Чеховский, В. А. Петухов. Сб. «Методы измерения теплового расширения стекол и спаиваемых с ними металлов». Л., изд-во «Наука», 1967, 173.
89. В. Я. Чеховский. ТВТ, 1968, 6, вып. 2, 293.
90. Э. И. Эстрин. ПТЭ, 1968, № 3, 176.
91. А. Р. Кустар. ПТЭ, 1968, № 3, 178.
92. А. П. Рыженков. Ученые записки Московского област. пед. ин-та, 1969, 222, 61.
93. E. J. Coufal, R. Veith, P. Korpiun, E. Lüscher. J. Appl. Phys., 1970, 41, N 13, 5082.
94. R. Veith, H. J. Coufal, P. Korpiun, E. Lüscher. Z. angew. Phys., 1970, 29, № 3, 153.
95. В. Г. Манжелей, А. М. Толкачев. ФТТ, 1966, 8, вып. 4, 1035.
96. В. Г. Манжелей, А. М. Толкачев, В. Г. Гаврилко. Труды физико-техн. ин-та низких температур АН УССР. Харьков, 1968, вып. II, 41.
97. В. Г. Гаврилко, В. Г. Манжелей, В. И. Кучнев, А. М. Толкачев. ФТТ, 1968, 10, вып. 10, 3182.
98. F. A. Mauer, L. H. Bolz. J. Res. NBS, 1961, 65C, 225.
99. G. C. Straty, E. D. Adams. Phys. Rev., 1966, 150, 123.
100. И. Н. Кидин, А. В. Панов. Заводская лаборатория, 1957, 23, № 1, 48.
101. М. М. Кантор. Труды научн.-техн. о-ва черной метал. М., Гос. научн.-техн. изд-во по черной и цветной металлургии, т. 3, 1955, 253.
102. В. Г. Пермяков, М. В. Белоус. Заводская лаборатория, 1956, 22, № 10, 1251.
103. F. E. Martin, R. H. Raring. J. Metals, 1956, 8, N 2, sec. 2, 191.
104. J. Barford. J. Scient. Instrum., 1963, 40, N 9, 444.
105. Б. Г. Лазарев, А. И. Судовцев. Докл. АН СССР, 1949, 69, № 3, 345.
106. K. Isebeck. Z. angew. Phys., 1964, 17, N 7, 497.
107. R. O. Simmons, R. W. Balluffi. Phys. Rev., 1958, 109, N 4, 1142.
108. D. Binder, W. J. Sturm. Phys. Rev., 1957, 107, N 1, 106.
109. D. A. Wiegand, R. Smoluchowski. Phys. Rev., 1959, 116, N 5, 1069.
110. M. F. Merriam, D. A. Wiegand. Phys. Rev., 1962, 125, N 1, 52.
111. С. С. Горелик, Л. Н. Расторгуев, Ю. А. Скаков. Рентгенографический и электрооптический анализ. М., изд-во «Металлургия», 1970, 21, 81, 84.
112. R. S. Krishnan. Proc. Indian Acad. Sci., 1946, A24, 33.
113. В. М. Кожин, А. И. Китайгородский. ЖФХ, 1953, 27, 534.
114. P. Gordon. J. Appl. Phys., 1949, 20, N 10, 908.
115. E. Matuyama. J. Scient. Instrum., 1955, 32, 229.
116. Ю. И. Пашинцев, Н. Н. Сирота. Докл. АН БССР, 1959, 3, № 2, 38.
117. B. F. Figgins, G. O. Jones, D. P. Riley. Philos. Mag., 1956, 1, 747.
118. Л. П. Помапов. ПТЭ, 1962, № 1, 196.
119. R. E. Glover. Z. Phys., 1954, 138, 222.
120. Rao K. V. Krishna. Indian J. Pure and Appl. Phys., 1969, 7, N 2, 138.
121. Г. А. Гольдер. Сб. «Рентгеновские методы исследования в химической промышленности». Госхимиздат, 1953, 139.
122. I. A. Black, L. H. Bolz, F. P. Brooks, F. A. Mauer, H. S. Peiser. J. Res. NBS, 1958, 61, 367.
123. H. A. McKinstry. J. Appl. Phys., 1970, 41, N 13, 5074.
124. I. Warshaw, Rustum Roy. J. Amer. Ceram. Soc., 1961, 44, N 8, 421.

Глава 3

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ О ТЕПЛОМ РАСШИРЕНИИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Как было показано в гл. 1, § 7, тепловое расширение твердых тел является тензором второго ранга. В связи с этим коэффициент теплового расширения для решеток разной симметрии определяется следующим образом:

1) кубическая — линейный коэффициент теплового расширения определяется одной величиной, измеренной в любом направлении на монокристаллическом образце или на поликристалле;

2) гексагональная, тригональная, тетрагональная — тепловое расширение определяется двумя линейными коэффициентами расширения, измеренными параллельно (α_{\parallel}) и перпендикулярно (α_{\perp}) главной оси кристалла. Тепловое расширение поликристаллических образцов выражается средней величиной, $\alpha_{\text{ср}} = \frac{1}{3}(\alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp})$ — средним линейным коэффициентом теплового расширения;

3) ромбическая, орторомбическая — тепловое расширение определяется тремя линейными коэффициентами расширения, измеренными параллельно осям второго порядка ($\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$). Тепловое расширение поликристаллических образцов выражается средней величиной, равной

$$\alpha_{\text{ср}} = \frac{1}{3}(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3).$$

Тепловое расширение кристаллов более низкой симметрии требует специального рассмотрения.

Объемный коэффициент теплового расширения во всех случаях определяется как $\beta = 3\alpha_{\text{ср}}$ (для кубической симметрии вместо $\alpha_{\text{ср}}$ берется величина α).

§ 1. Элементы периодической системы

Значения коэффициентов теплового расширения химических элементов, приводимые далее, будут сгруппированы согласно периодической системе Д. И. Менделеева (рис. 65). Теоретические представления о тепловом расширении тех или иных групп элементов будут даны в соответствующих разделах. Все химические элементы можно грубо разделить на два больших класса: металлы и неметаллы. Тепловое расширение этих классов имеет свои специфические особенности. В связи с этим теоретическое рассмотрение теплового расширения ведется в пределах каждого класса.

Тепловое расширение металлов

В главе I было показано, что объемный коэффициент теплового расширения β связан с другими термодинамическими величинами соотношением Грюнайзена (1.18)

$$\beta = \gamma \frac{C_v \chi_T}{V}.$$

Температурная зависимость коэффициента расширения определяется температурной зависимостью теплоемкости C_v и параметра Грюнайзена γ . Бель

1		АТОМНЫЕ ВЕСА И АТОМНЫЕ РАДИУСЫ										2	
1H 1,00797 0,46												2He 4,0026	
1a 1Ia												IIIb IVb Vb VIb VIIb 8	
2												5B 6C 7N 8O 9F 10Ne	
3												13Al 14Si 15P 16S 17Cl 18Ar	
4												19K 20Ca 21Sc 22Ti 23V 24Cr 25Mn 26Fe 27Co 28Ni 29Cu 30Zn 31Ga 32Ge 33As 34Se 35Br 36Kr	
5												37Rb 38Sr 39Y 40Zr 41Nb 42Mo 43Tc 44Ru 45Rh 46Pd 47Ag 48Cd 49In 50Sn 51Sb 52Te 53I 54Xe	
6												55Cs 56Ba 57 72Hf 73Ta 74W 75Re 76Os 77Ir 78Pt 79Au 80Hg 81Tl 82Pb 83Bi 84Po 85At 86Rn	
7												87Fr 88Ra 71 89 57La 58Ce 59Pr 60Nd 61Pm 62Sm 63Eu 64Gd 65Tb 66Dy 67Ho 68Er 69Tm 70Yb 71Lu	
												89Ac 90Th 91Pa 92U 93Np 94Pu 95Am 96Cm 97Bk 98Cf 99Es 100Fm 101Md 102No 103Lw	

Рис. 65. Периодическая система элементов Д. И. Менделеева

и Пулнан [1] показали, что для одноатомных металлов γ изменяется с температурой в том случае, если коэффициент Пуассона σ зависит от объема. В области низких температур γ возрастает, если $d\sigma/dV > 0$, и убывает, если $d\sigma/dV < 0$.

Дальнейшее развитие теория теплового расширения одноатомных металлов получила в работе [2]. Для расчета параметра Грюнрайзена использовалось приближение Дебая. В этом случае колебательный спектр фононов можно представить состоящим из $2N$ поперечных и N продольных нормальных колебаний (N — число частиц в кристалле). Было сделано еще три предположения: а) все γ_i не зависят от температуры; б) все γ_i , связанные с продольными колебаниями, равны, т. е. $\gamma_i^{\text{прод}} = \gamma_i$ ($i = 1, \dots, N$); в) все γ_i , связанные с поперечными колебаниями, равны, т. е. $\gamma_i^{\text{попер}} = \gamma_i$ ($i = N + 1; N + 2; \dots, 3N$). В этом случае параметр Грюнрайзена записывается в виде

$$\gamma = \frac{\gamma_l + 2\gamma_t}{3},$$

где

$$\gamma_l = -\frac{2}{3} - V \left[\frac{d^2 p_0}{dV^2} / 2 \frac{dp_0}{dV} \right] + V \left[\frac{d\sigma}{dV} / (1 - \sigma^2) \right]. \quad (3.1)$$

$$\gamma_t = -\frac{2}{3} - \frac{V}{2} \left[\frac{d^2 p_0}{dV^2} - \frac{2p_0(1 + \sigma)}{3\sigma V^2} + \frac{dp_0}{dV} \frac{d\sigma}{dV} / \sigma(1 + \sigma) + 2 \frac{dp_0}{dV} (1 + \sigma) / 3\sigma V \right] / \left[\frac{dp_0}{dV} + \frac{2p_0(1 + \sigma)}{3\sigma V} \right]; \quad (3.2)$$

$$p_0 = -\frac{s}{bc} \left(\frac{\partial u}{\partial a} \right);$$

u — энергия, приходящаяся на один атом; a, b, c — параметры решетки; s — постоянная, зависящая от кристаллической структуры (для гранцентрированной кубической структуры $s = 4$; для объемноцентрированной $s = 2$; для простой кубической $s = 1$). Для вычисления γ_l и γ_t из соотношений (3.1), (3.2), а следовательно, и для вычисления γ необходимо задаться конкретным видом энергии взаимодействия атомов кристалла. Для веществ с гранцентрированной кубической структурой с энергией взаимодействия между атомами в виде потенциала Леннарда — Джонса $U = -\frac{A}{r^m} + \frac{B}{r^n}$:

$$\gamma = \frac{1}{6} (m + n + 0,66).$$

Полученное для γ выражение удивительно хорошо согласуется, если учесть довольно грубые предположения, сделанные при расчете, с точным выражением для γ в работе [3], где

$$\gamma = \frac{1}{6} (m + n + 0,36).$$

Попытка вычислить постоянные Грюнайзена для металлов кубической структуры из данных о зависимости упругих постоянных от давления в рамках динамической решетки модели Кребса успеха не имела [4]. Удовлетворительное согласование с экспериментальными значениями получено только для меди.

Ориентировочно параметр Грюнайзена можно вычислить для групп металлов, имеющих одинаковые структуры и тип межатомных связей [5]. Для этого воспользуемся соотношением $\gamma = -\frac{d \ln \theta}{d \ln V}$ (гл. 1, § 2). Проинтегрировав его в предположении $\gamma = \text{const}$. ($\theta \leq T \leq 2\theta$), получим $\ln \theta = -\gamma \ln V + c$.

Из графиков зависимости $\ln \theta = f(\ln V)$ для выбранных групп металлов по наклону кривых можно определить среднее значение параметра Грюнайзена $\gamma_{\text{ср}}$ (рис. 66). Для щелочных металлов $\gamma_{\text{ср}} = 1,52$; для группы хром, молибден, ванадий, вольфрам, ниобий, тантал $\gamma_{\text{ср}} = 2,35$. Из экспериментальных данных $\gamma_{\text{ср}}$ этой группы $\sim 1,6$ (см. стр. 224, табл. 76).

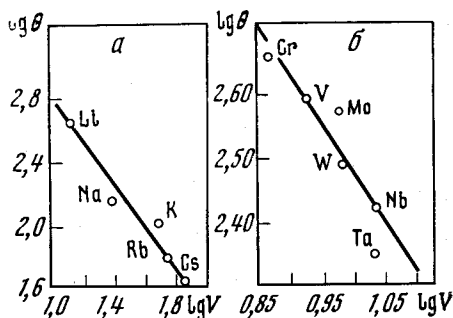


Рис. 66. Зависимость $\lg \theta = f(\lg V)$ [5]
 а — для щелочных металлов,
 б — для металлов V и VI групп

Хоутон [6] показал, что можно вычислить коэффициенты теплового расширения металлов, учитывая точно только температурную зависимость упругих постоянных c_{ij} , и получить при этом неожиданно довольно хорошее согласование с экспериментальными данными. Для температур $T \sim 0,5\theta$ достаточно c_{ij} выразить как квадратичный полином. Для низких температур $T < 0,1\theta$, упругие постоянные необходимо представить точным выражением

$$c_{ij} = a - bT^4 + cT^6.$$

Коэффициент расширения меди, вычисленный таким образом, при $T \sim 100^\circ \text{K}$ больше экспериментального значения на 8%. При понижении температуры теоретическая кривая идет почти параллельно экспериментальной (рис. 67, а).

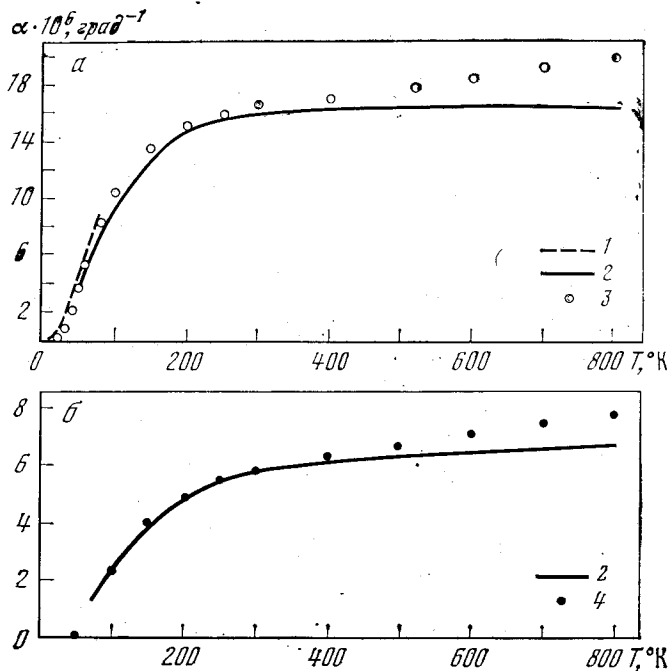


Рис. 67. Сравнение теоретических кривых: 1 — [6], 2 — [10] с экспериментальными данными α — 3 — для меди (табл. 5), б — 4 — для германия (табл. 37)

В работе [7] было получено соотношение, связывающее линейный коэффициент теплового расширения металлов с теплотой испарения

$$\alpha = \frac{C_v}{2} \left(\frac{\chi_T}{2NsQr_0^3} \right)^{1/2}, \quad (3.3)$$

где Q — теплота испарения; N — число Авогадро; r_0 — расстояние между ближайшими частицами при $T = 0^\circ \text{K}$; s — фактор упаковки. При этом предполагалось, что внутренняя энергия системы представляется в виде потенциала Морзе

$$U = Q \{ \exp[-2\varepsilon(r - r_0)] - 2 \exp[-\varepsilon(r - r_0)] \}, \quad (3.4)$$

ε — потенциальный параметр, который можно оценить из измерения сжимаемости.

$$\frac{1}{\chi} = \frac{2\varepsilon^2 Q}{9Ns r_0}.$$

Для объемноцентрированной кубической структуры $s = 4/3 \sqrt{3}$; $a = 2r_0/\sqrt{3}$ и соотношение (3.3) запишется как

$$\alpha = \frac{C_v}{2} \left(\frac{\chi_T}{NQa^3} \right)^{1/2} \quad (a — период решетки). \quad (3.5)$$

Для гранецентрированной кубической структуры $s = 1/\sqrt{2}$; $a = \sqrt{2}r_0$ и вместо (3.3) имеем

$$\alpha = \frac{C_v}{2} \left(\frac{2\chi_T}{NQa^3} \right)^{1/2}. \quad (3.6)$$

В табл. 2 приведены значения коэффициентов теплового расширения, вычисленных по формулам (3.5), (3.6). Тем же методом в [8, 9] был вычислен средний линейный коэффициент теплового расширения металлов с гексагональной плотноупакованной структурой. Полученные теоретические зна-

Сравнение теоретических [7—9] и экспериментальных значений линейных коэффициентов теплового расширения металлов

Структура	Металл	$\alpha \cdot 10^6$ град ⁻¹ , теоретический	$\alpha \cdot 10^6$ град ⁻¹ , экспериментальный, T=300 °K	Расхождение, %	Структура	Металл	$\alpha \cdot 10^6$ град ⁻¹ , теоретический	$\alpha \cdot 10^6$ град ⁻¹ , экспериментальный, T=300 °K	Расхождение, %
Объемноцентрированная кубическая	Li	53,1	47,1	+11,3	Гексагональная плотнейшая упаковка	Be	13,0	10,3	+23
	Na	69,3	71	-2,9		Mg	30,7	26,5	+14
	K	80,3	83,3	-3,7		Zn	31,7	46,7	-47
	Rb	99,3	90	+10		Cd	32,9	42,5	-29
	Cs	100,5	97	+3		Ho	14,5	11,7	+19
	Ta	6,6	6,6	0		Er	17,9	9,5	+47
	Mo	8,9	5,3	+40		Lu	15,3	~13	+8
	W	5,2	4,6	+11		Ti	10,9	8,3	+24
	α -Fe	11,3	12	-6		Tc	6,2	~8,1	-30
	Гранецентрированная кубическая	Cu	14,4	16,7		-15	Re	5,4	9,9
Ag		15,8	18,9	-19	Ru	7,8	7,7	+1,3	
Au		11,3	14,0	-24	Os	5,2	5,2	0	
α -Ca		29,1	22,4	+23	Se	50,1	26,4	+53	
Al		16,8	23,3	-39	Te	29,6	15,5	+52	
Pb		23,1	28,5	-23					
Ni		10,9	13	-18					
Rh		7,2	8,5	-18					
Pd		10,6	11,8	-11					
Jr		5,8	6,4	-10					
Pt		7,6	9,0	-18					

чения коэффициентов расширения сравниваются с экспериментальными в табл. 2. Удовлетворительное согласование в пределах 10% между теоретическими и экспериментальными значениями получено только для металлов с объемноцентрированной кубической структурой (исключая молибден). Для металлов с гранецентрированной кубической структурой теоретические значения коэффициентов расширения, исключая α — Ca, меньше экспериментальных, как правило, на 10—20%. Расхождение экспериментальных и теоретических данных для гексагональных кристаллов значительно увеличивается. Отсюда следует, что предположение о сферической симметрии потенциальной функции взаимодействия не является достаточно корректным при рассмотрении теплового расширения анизотропных кристаллов.

В работе Насековского [10] было получено соотношение между линейным коэффициентом теплового расширения и температурой Дебая θ для кубических кристаллов

$$\alpha = \frac{\chi_T R}{V} \left(\frac{3T}{\theta} \right)^3 \left[\gamma \frac{\left(\frac{6T}{\theta} + 4 \right)}{\left(\frac{3T}{\theta} + \frac{1}{2} \right)^4} + \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_V \frac{8T}{\left(\frac{6T}{\theta} + 4 \right)^3} \right], \quad (3.7)$$

где R — газовая постоянная.

При высоких температурах $\frac{\partial \gamma}{\partial T} = 0$ и второй член в квадратных скобках (3.7) обратится в нуль. Теоретические кривые $\alpha = f(T)$, полученные на основании (3.7), сравнивались с экспериментальными для меди, кремния и германия [10], титана, ванадия, молибдена и вольфрама [11]. Наилучшее согласование получено для германия и для меди до 400° K (рис. 67, б). Для других веществ теоретическая кривая, как правило, идет ниже экспериментальной.

I группа

Водород. Положение водорода в периодической системе до настоящего времени не определено однозначно. Поэтому водород рассматривается отдельно, а не включен в группу элементов-аналогов. В обычных условиях водород — газ. Температура затвердевания водорода при атмосферном давлении равна 14°K . Тепловое расширение твердого водорода практически не изучено. Известна одна работа [12], в которой коэффициент теплового расширения водорода определен в тройной точке, т. е. при $T = 13,96^\circ \text{K}$ и $P = 54,0 \text{ мм рт. ст.}$, и равен $\alpha = 48 \cdot 10^{-4} \text{ град}^{-1}$.

Щелочные металлы

В группу щелочных металлов входят литий, натрий, калий, рубидий, цезий, франций. Они кристаллизуются в объемноцентрированную кубическую решетку. Большая химическая активность щелочных металлов затрудняет их исследование. В связи с этим тепловое расширение этих веществ изучено недостаточно полно.

Литий. Тепловое расширение лития изучалось в работах [13—16]. В первых трех работах [13—15] авторы исследовали изменение параметра решетки в зависимости от температуры. В работе [16] использовался ультразвуковой метод, точность которого в определении α составляла $\pm 4\%$. Исследуемые образцы охарактеризованы только в двух работах. Оуэн и Вильямс [14] использовали литий чистотой 99,92%; примеси натрия, калий, магний составляли не более 0,01% каждый; кальций — 0,05%. Перед проведением измерений образец отжигался в воде при температуре 90°C в течение 12 часов. Трехчасовой отжиг при комнатной температуре оказался недостаточным. Пирсон [15] характеризует чистоту образца величиной остаточного сопротивления, которая составляла $\rho_{4,2^\circ \text{K}}/\rho_{273,2^\circ \text{K}} = 1,5 \cdot 10^{-3}$. Дополнительный спектральный анализ показал, что в образце присутствует некоторое количество кальция и имеются следы натрия. Значения коэффициентов расширения лития в зависимости от температуры приведены на рис. 68 и в табл. 3. На рис. 68, кроме результатов работ [13—16], показаны значения

Таблица 3

Значения линейных коэффициентов теплового расширения щелочных металлов ($\alpha \cdot 10^6 \text{ град}^{-1}$)

T, °K	Li		Na	K	Rb	Cs	Fr
	I	II					
80	34,9	16,9	38,5	—	—	—	—
100	36,4	22,5	45,7	63±3	—	—	—
120	37,8	27,2	51,5	—	—	—	—
140	39,2	31,0	56,1	—	—	—	—
160	40,5	34,1	59,7	—	—	—	—
180	41,8	36,7	62,5	—	—	—	—
200	43,1	39,0	64,7	66±3	—	—	—
220	44,3	41,0	66,4	—	—	—	—
240	45,4	42,8	67,8	—	—	—	—
260	46,3	44,4	69,1	72±3	—	—	—
280	46,9	45,8	70,3	—	—	97	—
300	47,1	47,1	71,5	83,3	90	97	(102)*
320	—	—	72,7	—	—	97	—
340	—	—	74,0	—	—	—	—
370	—	—	—	—	—	97	—

*См. текст. стр. 100.

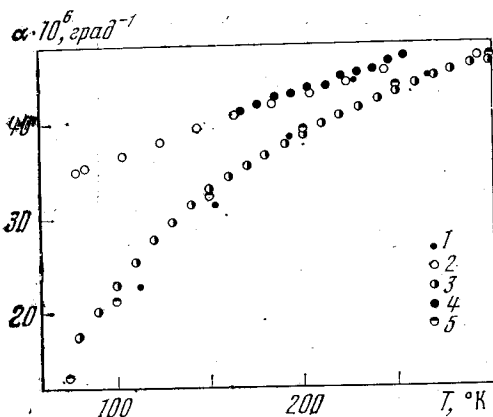


Рис. 68. Зависимость $\alpha = f(T)$ для лития
 1 — [13], 2 — [14], 3 — [15], 4 — [16],
 5 — [17]

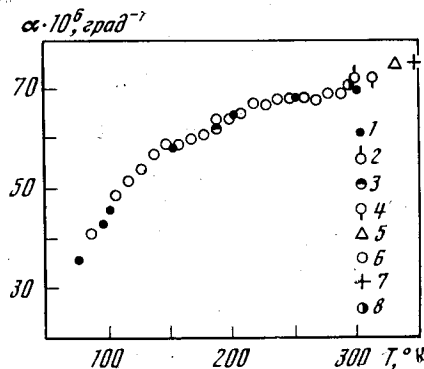


Рис. 69. Зависимость $\alpha = f(t)$ для натрия
 1 — [17], 2 — [18], 3 — [19], 4 — [20],
 5 — [21], 6 — [22], 7 — [23], 8 — [24]

α , взятые из американского физического справочника [17]. Из рисунка видно, что все приведенные значения коэффициента расширения разбиваются на две группы, причем данные в пределах каждой группы довольно хорошо согласуются между собой. Наибольшее различие наблюдается при низких температурах и составляет $\sim 13 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$. При повышении температуры значения α сближаются, и при $T \sim 300^\circ \text{ К}$ различие, по-видимому, должно исчезнуть. Это расхождение, по-видимому, можно объяснить следующим образом. Известно, что при $T < 74^\circ \text{ К}$ литий имеет полиморфное превращение мартенситного типа. В результате, при низких температурах литий может существовать одновременно в двух кристаллографических модификациях: объемноцентрированной кубической и гексагональной плотной упаковки. Степень мартенситного превращения влияет на свойства лития, так теплоемкость уменьшается, если в процессе измерений образец предварительно охладить ниже температуры мартенситного превращения. Аналогичная ситуация должна наблюдаться и при исследовании теплового расширения. Можно предположить, что образцы, исследованные в рассматриваемых работах, имели различную термическую предысторию, что повлияло на значения их коэффициентов теплового расширения. Однако, так как прямых указаний на это нет, в табл. 3 приведены значения коэффициентов линейного расширения лития для обеих групп исследования.

Натрий. Экспериментальные работы по исследованию теплового расширения натрия относятся в основном к концу XIX — началу XX в. [18—23]. Сведения о методах исследования и используемых образцах весьма неполные. В работах [19, 21] тепловое расширение изучалось методом гидростатического взвешивания, в [23] — пикнометрическим методом. В работе [22] использовали dilatометр типа Хеннинга. Характеристику образцов авторы не приводят. Известно, что в работе [18] использовался натрий, полученный от Кальбаума, в работе [22] материал предварительно трижды дистиллировался. Значения коэффициентов расширения, приводимые в этих работах, хорошо согласуются со значениями α , данными в последних справочниках [17, 24], что видно из рис. 69. Экспериментальные значения α отнесены к средней температуре интервала, в котором проводились измерения. В табл. 3 приводятся значения α натрия, полученные на основании работ [17, 18, 20, 22, 24].

Влияние тепловых вакансий на тепловое расширение натрия изучалось в работе [25]. Заметное увеличение объема за счет вакансий наблюдалось при

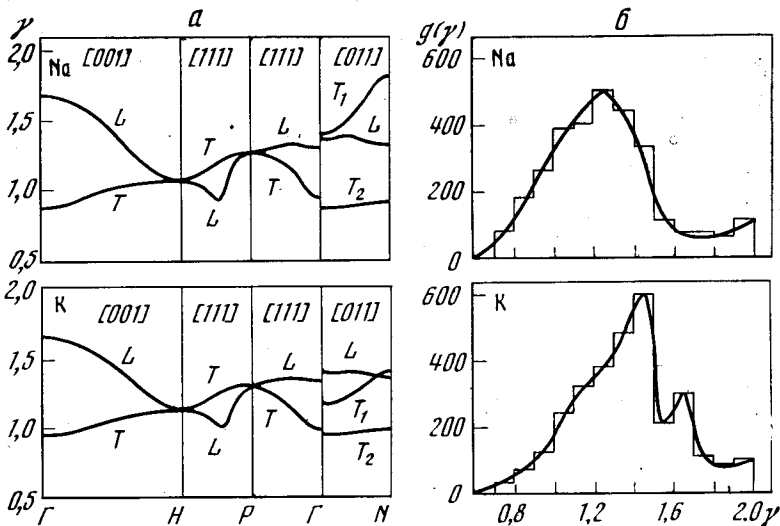


Рис. 70. Результаты вычислений для натрия и калия

a — параметры Грюнайзена для различных направлений в зоне Бриллюэна [30], *б* — функция распределения параметров Грюнайзена [31]

$T > 300^\circ \text{K}$. При температуре, близкой к температуре плавления, $(\Delta V/V)_{\text{вак}} = 7,5 \cdot 10^{-4}$.

Калий, рубидий, цезий. Значения коэффициентов расширения калия на основании работ [17, 18, 20, 24, 26], рубидия по работам [17, 20, 27], цезия по работам [17, 20, 24, 28] приведены в табл. 3. Подробных исследований теплового расширения этих веществ нет.

Франций. Сведений о тепловом расширении франция, основанных на экспериментальных данных, в литературе нет. Однако оценка величины коэффициента теплового расширения была сделана в работе [29], согласно которой

$$\alpha = 102 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}.$$

Эта величина была получена в предположении, что произведение $\alpha \cdot T_{\text{пл}}$ для щелочных металлов увеличивается равномерно с увеличением порядкового номера. Для франция методом экстраполяции было получено: $\alpha \cdot T_{\text{пл}} = 0,0304$.

Сравнивая значения коэффициентов теплового расширения щелочных металлов (табл. 3), можно заметить, что α увеличивается с увеличением атомного номера элементов. Теоретические значения коэффициентов расширения этих веществ были вычислены в работе [7] (см. табл. 2).

В работах [30, 31] вычислены параметры Грюнайзена натрия и калия для различных мод колебаний фононного спектра. В [30] для расчета использовалась модель точно-ионного псевдопотенциала; в [31] расчет проводился в приближении электрон-фононного взаимодействия, основанного на методе Хартри — Фока. На рис. 70, *a*, *б* показано изменение параметров Грюнайзена в пределах первой зоны Бриллюэна [30] и их функции распределения [31]. Результаты, полученные в обеих работах, довольно хорошо согласуются между собой. Это подтверждается рис. 71, *a*, *б*, на которых представлены температурные зависимости приведенного коэффициента расширения натрия и калия. Теоретические кривые рассчитывались из соотношения

$$\frac{\beta V}{3k\chi_T} = \frac{1}{3} V \sum \gamma_{qp} E \left(\frac{\hbar \omega_{pq}}{kT} \right),$$

где γ_{qp} — параметр Грюнайзена q -моды поляризации p ;

$$E(x) = \frac{x^2 \exp x}{(\exp x - 1)^2}.$$

Следовательно, простая модель, основанная на адиабатическом приближении, дает столь же удовлетворительные результаты, что и модель псевдопотенциала, и является достаточно хорошей для натрия и калия. Экспериментальные кривые, показанные на этих же рисунках, довольно хорошо согласуются с теоретическими выше 100°K .

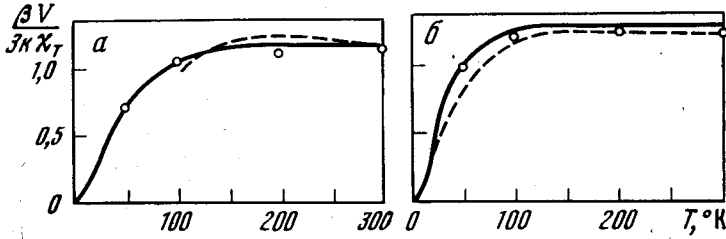


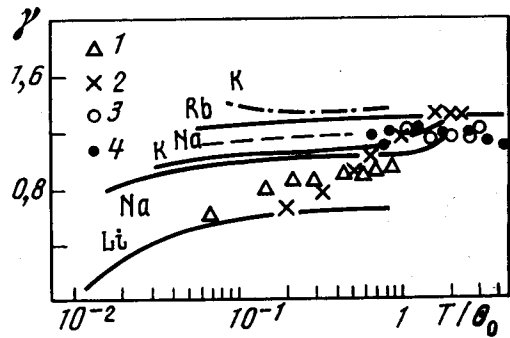
Рис. 71. Температурная зависимость приведенного коэффициента расширения натрия (а), калия (б)

Сплошная линия — теоретические кривые [31], штриховая — экспериментальные кривые, точки — теоретические значения [30]

В работе [32] параметр Грюнайзена щелочных металлов при различных температурах был вычислен из упругих постоянных и их производных по давлению. Полученные кривые $\gamma = f(T)$ в сравнении с экспериментальными данными показаны на рис. 72. На этот же рисунок нанесены теоретические кривые из работы [31]. Из рисунка следует, что параметр Грюнайзена, вычисленный по экспериментальным данным (1.18), зависит от температуры сильнее, чем это следует из теоретических кривых. Теоретические кривые для натрия и калия, полученные в [31], идут выше кривых работы [32] и при $T \sim \theta_0$ совпадают с экспериментальными значениями γ . Существенное различие теоретических и экспериментальных данных объясняется, по-видимому,

Рис. 72. Зависимость $\gamma = f(T)$ для щелочных металлов

сплошная линия — данные работы [32], штриховая и штрихпунктирная линии — данные работы [31]. Экспериментальные значения [31]: 1 — литий, 2 — натрий, 3, 4 — калий



как недостаточной точностью в определении при низких температурах величин, входящих в соотношение (1.18), так и несовершенством теоретических моделей.

Электронный параметр Грюнайзена $\gamma_e = d \ln \Gamma / d \ln V$ (гл.1, § 5) для натрия и калия был вычислен теоретически в работе [33]. При этом принималось, что

$$\Gamma = \Gamma_0 (1 + \Delta_e + \Delta_{ep}),$$

где Γ_0 — определяется плотностью состояний вблизи поверхности Ферми в приближении свободных электронов; Δ_e — возмущение, учитывающее

зонную структуру, Δ_{ep} — возмущение, учитывающее электрон-фононное взаимодействие. Вычисленная величина электронного параметра Грюнрайзена натрия равна 1,18; калия — 1,01, что примерно в полтора раза больше γ_e свободных электронов. Увеличение электронного параметра Грюнрайзена обусловлено в основном электрон-фононным взаимодействием, которое учитывается величиной Δ_{ep} . Влияние зонной структуры на величину γ_e пренебрежимо мало.

Подгруппа меди.

К этой подгруппе относятся три элемента: медь, серебро, золото. Они кристаллизуются в гранецентрированную кубическую решетку. Тепловое расширение этих веществ изучено достаточно хорошо в широком интервале температур.

Медь. Исследованию теплового расширения меди посвящено много работ. В табл. 4 даны характеристики некоторых из них [34—55]. На рис. 73, а, б

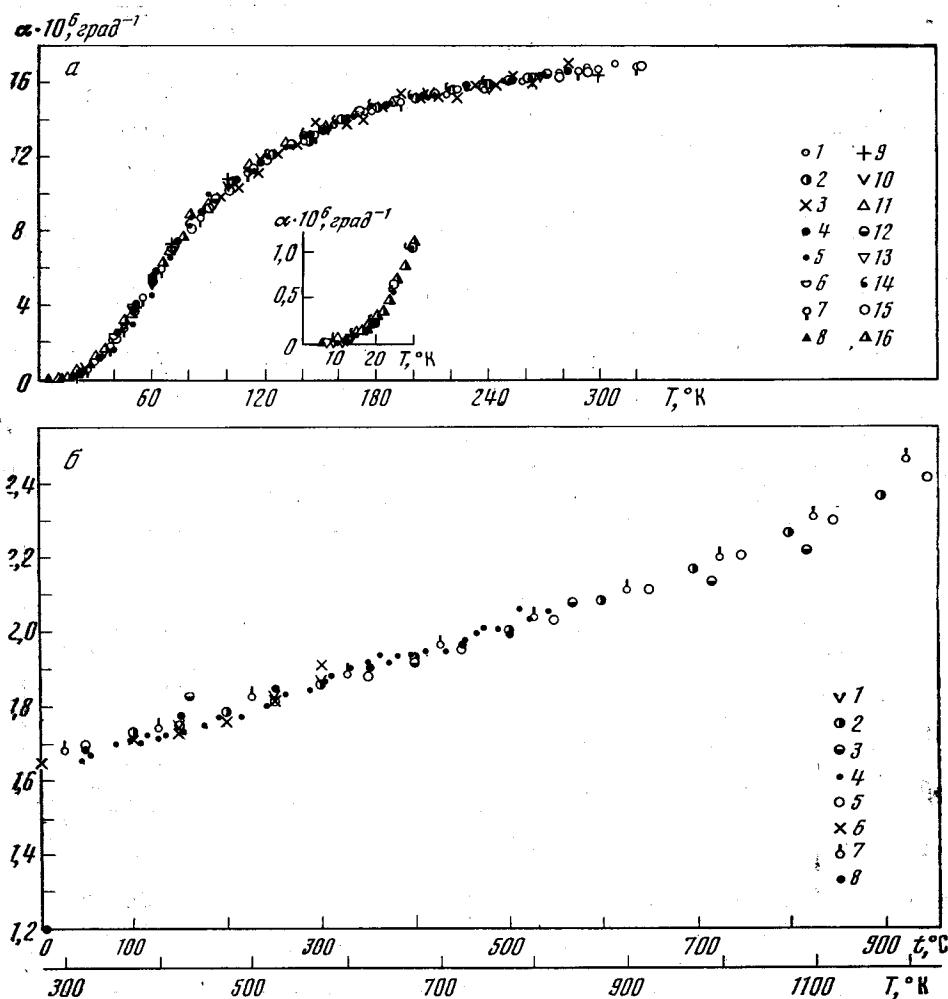


Рис. 73. Зависимость $\alpha = f(T)$ для меди

а — низкие температуры:

1 — [34], 2 — [35], 3 — [36], 4 — [39], 5 — [40], 6 — [41], 7 — [43], 8 — [44], 9 — [45], 10 — [46], 11 — [47], 12 — [48], 13 — [49], 14 — [51], 15 — [53], 16 — [54]

б — высокие температуры:

1 — [36], 2 — [37], 3 — [38], 4 — [42], 5 — [43], 6 — [48], 7 — [50], 8 — [53]

Характеристика работ по исследованию теплового расширения меди

Литературный источник	Метод исследования	Температурный интервал, ΔT , °К	Характеристика образца
[34], 1926	Интерференционный	90—300	Катаный пруток неохарактеризованной чистоты
[35], 1936	Интерференционный	50—273	Крупнозернистая самородная медь высокой чистоты
[36], 1941	Интерференционный	80—500	Чистота 99,979%, содержание кислорода 0,02%, отожжен в вакууме
[37], 1941	Метод Шевенара	300—1300	Электролитическая медь, отожжен при 1020 °С
[38], 1942	Рентгеновский	400—1100	Чистота 99,998%
[39], 1954	Интерференционный	20—300	Монокристалл и бескислородная медь высокой электропроводности
[40], 1955	Емкостной	20—273	Чистота 99,98%
[41], 1957	Рентгеновский	20—100	Чистота 99,996%, монокристалл
[42], 1962	Неизвестен	100—800	Образец не охарактеризован
[43], 1963	Кварцевый dilatометр	90—1300	Бескислородная медь
[44], 1964	Емкостной	5—30	Чистота 99,999%
[45], 1965	Интерференционный	10—100	Чистота лучше, чем 99,9%, бескислородная медь высокой проводимости, отожжен в вакууме в течение 4 часов при 1300 °С
[46], 1965	Интерференционный	20—270	Чистота 99,9%
[47], 1968	Оптического рычага	10—200	Металлические примеси $< 1 \cdot 10^{-6}\%$, отожжен в аргоне в течение 3 часов при 550 °С с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры
[48], 1968	Кварцевый dilatометр	80—300	Чистота 99,99%
[49], 1969	Емкостной	5—15	Основные примеси: Ag— $4 \cdot 10^{-6}\%$, Fe— $2 \cdot 10^{-6}\%$, Cd— $1 \cdot 10^{-6}\%$, Mg— $1 \cdot 10^{-6}\%$, Pb— $1 \cdot 10^{-6}\%$, Si— $1 \cdot 10^{-6}\%$
[50], 1970	Кварцевый dilatометр	300—1300	Чистота 99,999%
[51], 1970	Интерференционный	10—240	Общее содержание примесей меньше $5 \cdot 10^{-6}\%$
[52], 1970	Оптического рычага	2—90	Основные примеси: Pb, Sn, Al, Fe по $20 \cdot 10^{-6}\%$ каждого
[53], 1970	Интерференционный	20—800	Чистота 99,99%, отожжен в вакууме при 811 °К
[54], 1971	Емкостной	16—80	Чистота 99,9%
[56], 1961	Емкостной	< 15	Чистота 99,999%, отожжен в вакууме
[55], 1974	Интерференционный	—	—

приведены экспериментальные результаты, из которых видно, что значения коэффициентов расширения меди, полученные различными авторами, хорошо совпадают между собой. Разброс данных не превышает 2% (исключение составляют результаты работы [40], что, по-видимому, объясняется систематической ошибкой метода измерений). В связи с этим медь часто используют как эталонное вещество для проверки методов исследования теплового расширения в области температур 20—300° К. В табл. 5 приведены значения коэффициентов расширения согласно работам [39, 43—45, 49, 53, 55].

Электронная составляющая теплового расширения меди была исследована в работе [56]. Ниже 10° К линейный коэффициент расширения можно представить соотношением

$$\alpha = (1,6 \pm 0,4) \cdot 10^{-10} T + (2,9_2 \pm 0,0_7) 10^{-11} T^2,$$

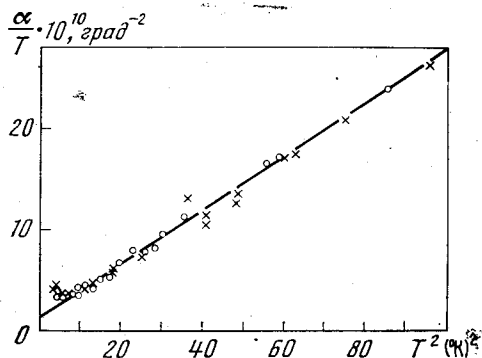


Рис. 74. Экспериментальные значения коэффициента расширения меди по данным работы [52]

Разными значками обозначены различные серии измерений

где первый член характеризует электронный вклад в расширение, а второй — решеточный. Согласно работе [52], коэффициент расширения меди при $T < 3^\circ \text{K}$ нельзя описать приведенным соотношением. Как показано на рис. 74, экспериментальные точки при этих температурах в координатах $\alpha/T = f(T^2)$ не ложатся на прямую. Наблюдаемое отклонение, возможно, вызвано наличием магнитных примесей в исследуемых образцах.

Влияние внешней деформации на тепловое расширение меди можно учесть с помощью соотношения (1.80) и табл. 1 (гл. 1, § 9).

Серебро. Тепловое расширение серебра исследовано в работах [34, 37, 43, 45, 49, 50, 57—63], характеристика которых дана в табл. 6. На рис. 75, а, б

Таблица 5

Значения линейных коэффициентов теплового расширения элементов подгруппы меди ($\alpha \cdot 10^6 \text{ град}^{-1}$)

$T, ^\circ\text{K}$	Cu	Ag	Au	$T, ^\circ\text{K}$	Cu	Ag	Au
5	—	0,0177	0,026	180	14,7	17,4	13,0
6	0,0075	0,0259	0,046	200	15,2	17,8	13,3
7	0,0105	0,0378	0,075	220	15,6	18,1	13,5
8	0,0155	0,0563	0,116	240	15,9	18,3	13,7
9	0,022	0,0804	0,168	260	16,2	18,5	13,8
10	0,03	0,111	0,228	280	16,5	18,7	13,9
15	0,10	0,410	0,765	300	16,7	18,9	14,0
20	0,32	1,35	2,11	350	17,0	19,2	14,2
25	0,62	2,27	3,29	400	17,3	19,5	14,5
30	1,04	3,36	4,22	450	17,6	19,8	14,7
35	—	4,58	5,14	500	17,9	20,2	15,0
40	2,29	4,78	5,98	550	18,3	20,6	15,2
50	3,80	7,94	7,65	600	18,6	21,0	15,5
60	5,43	10,2	9,05	650	19,0	21,5	15,7
70	6,97	11,9	10,1	700	19,4	22,0	16,0
80	8,36	13,1	10,8	750	19,7	22,5	16,2
90	9,57	14,0	11,3	800	20,1	23,1	16,5
100	10,5	14,7	11,5	850	20,5	23,7	16,8
110	11,3	15,0	11,8	900	20,9	24,3	17,1
120	12,0	15,6	12,0	950	21,4	25,0	17,4
130	12,6	16,0	12,2	1000	21,8	25,6	17,7
140	13,2	16,4	12,4	1050	22,3	26,2	18,1
150	13,6	16,7	12,6	1100	22,8	26,9	18,4
160	14,0	17,0	12,8	1150	23,3	27,5	18,8
170	14,4	17,2	12,9	1200	23,8	28,1	19,1
				1250	24,4	—	19,5

Характеристика работ по исследованию теплового расширения серебра

Литературный источник	Метод исследования	Температурный интервал, ΔT , °К	Характеристика образцов
[34], 1926	Интерференционный	90—310	Образец не охарактеризован
[57], 1928	Кварцевый dilatометр	50—300	Образец не охарактеризован
[58], 1934	Емкостной	330—1130	Образец не охарактеризован
[59], 1938	Рентгеновский	273—1173	Химически чистый, отожжен в вакууме
[37], 1941	Метод Шевенара	273—1173	Спектрально чистый, отожжен в течение 1 часа при 900 °С
[60], 1942	Интерференционный	90—300	Чистота 99,999%
[61], 1954	Рентгеновский	80—300	Чистота 99,998%
[43], 1963	Кварцевый dilatометр	20—1200	Чистота 99,99%
[45], 1965	Интерференционный	10—300	Чистота 99,9999%; основные примеси: Pb, Cu, Bi по 0,1—0,2·10 ⁻⁶ % каждого Fe < 1·10 ⁻⁶ %, отожжен в вакууме в течение 4 часов при 300 °С
[62], 1968	Интерференционный	30—270	Основные примеси: Cu—5·10 ⁻⁶ %, Fe—3·10 ⁻⁶ %, Mg—<1·10 ⁻⁶ %
[49], 1969	Кварцевый dilatометр	300—1300	Чистота 99,999%
[50], 1970	Емкостной	5—15	Основные примеси: Cu—2·10 ⁻⁶ %, Fe—5·10 ⁻⁶ %, Cd—1·10 ⁻⁶ %, Mg—1·10 ⁻⁶ %, Ca—1·10 ⁻⁶ %, Sn—1·10 ⁻⁶ %
[63], 1971	Рентгеновский	50—180	Чистота 99,7%, возможные примеси—Cu и Mg

показаны экспериментальные значения коэффициентов теплового расширения, полученные различными авторами. Максимальное расхождение значений α в области низких температур составляет ~ 7% (рис. 75, а). При высоких температурах (рис. 75, б) результаты работы [58] значительно расходятся с остальными, превышая их на 13% при 1200° К. С понижением температуры это расхождение уменьшается и исчезает начиная с ~ 400° К. Возможно, что установка, использованная для измерений в работе [58], имела систематическую ошибку при повышенных температурах. Значения α , приведенные в табл. 5, вычислены на основании работ [43, 45, 50, 59, 62].

Как было показано в работе [49], в температурном интервале 4,2—15° К электронный вклад в тепловое расширение серебра пренебрежимо мал, а решеточный — не подчиняется закону T^3 (гл. 1, § 3). Коэффициент теплового расширения пропорционален теплоемкости, т. е. параметр Грюнайзена при этих температурах является величиной постоянной $\gamma_L = 2,05 \pm 0,07$.

Изменение коэффициента теплового расширения в результате деформации можно учесть с помощью выражения (1.80) и табл. 1 (гл. 1, § 9).

В работе [64] изучалось тепловое расширение пленок серебра толщиной 400—600 Å, полученных напылением в вакууме со скоростью 20—40 Å сек⁻¹. В интервале температур 293 ÷ 623° К среднее значение коэффициента теплового расширения $\alpha = (19,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$ град⁻¹, что согласуется со значением коэффициента расширения массивных образцов (табл. 5).

Тепловое расширение аэрозольных частиц серебра диаметром 1,8 · 10⁻⁶ см изучалось в работе [65] рентгеновским методом. Их коэффициент расширения от 0° С до температуры плавления также совпадает с коэффициентом расширения массивных образцов.

Золото. Тепловое расширение золота исследовалось в работах [36, 37, 43, 45, 49, 57, 66—68]. Краткие характеристики этих работ сведены в табл. 7, а экспериментальные значения коэффициентов расширения приведены на рис. 76, а, б. Значения коэффициентов расширения, полученные разными авторами, хорошо согласуются между собой в широкой области температур от 10 до 900° К. Расхождение здесь не превышает ~ 3%. При $T > 900^\circ \text{K}$

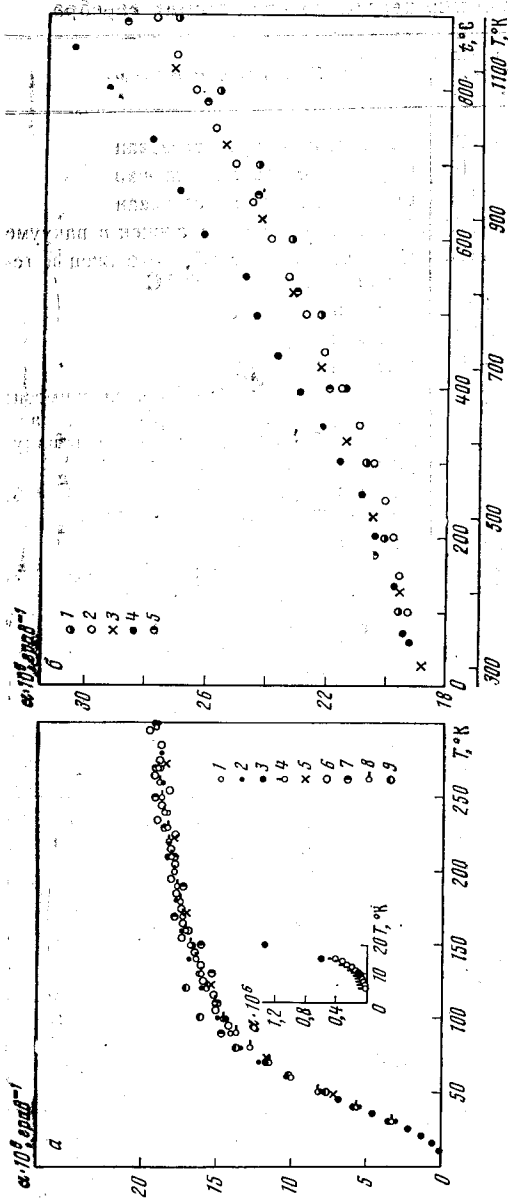


Рис. 75. Зависимость $\alpha = f(T)$ для серебра

а — низкие температуры:
 1 — [34], 2 — [43], 3 — [45],
 4 — [49], 5 — [57], 6 — [60],
 7 — [61], 8 — [62], 9 — [63]

б — высокие температуры:
 1 — [37], 2 — [43], 3 — [50],
 4 — [58], 5 — [59]

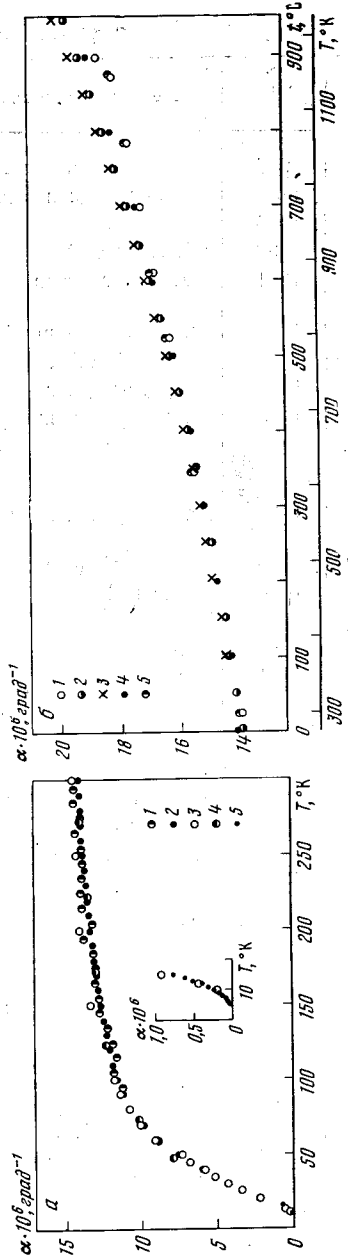


Рис. 76. Зависимость $\alpha = f(T)$ для золота

а — низкие температуры:
 1 — [36], 2 — [43], 3 — [45],
 4 — [57], 5 — [49, 68]

б — высокие температуры:
 1 — [36], 2 — [37], 3 — [43],
 4 — [66], 5 — [67]

Характеристика работ по исследованию теплового расширения золота

Литературный источник	Метод исследования	Температурный интервал, ΔT , °K	Характеристика образца
[57], 1928	Кварцевый dilatометр	48—323	Образец не охарактеризован
[66], 1932	Интерференционный	273—1173	Чистота 99,98%
[36], 1941	Интерференционный	90—900	Чистота 99,99%, основные примеси Ag, Cu, Pd
[37], 1941	Метод Шевенара	273—1173	Спектрально чистый, отожжен в течение 1 часа при 950 °C
[67], 1963	Рентгеновский	300—1150	Чистота 99,9%, цилиндрическая проволока диаметром 0,04 см
[43], 1963	Кварцевый dilatометр	40—1250	Чистота 99,99%
[45], 1965	Интерференционный	10—300	Чистота 99,995%, основные примеси: Ag— $3 \cdot 10^{-5}\%$, Cu, Fe, Si— $1 \cdot 10^{-5}\%$ каждого, Al, Mg— $1 \cdot 10^{-5}\%$, отожжен в вакууме в течение 4 часов при 300 °C
[49, 68], 1968, 1969	Емкостной	5—15	Основные примеси: Cu— $3 \cdot 10^{-4}\%$, Ag— $3 \cdot 10^{-4}\%$, Se, Tl—следы

максимальный разброс увеличивается до 5%. Значения α золота в табл. 5 приведены на основании работ [43, 45, 49, 57, 66].

В работах [49, 68] было показано, что в области низких температур $T < 1/5 \theta$, $\sim 8^\circ \text{K}$, решеточная часть коэффициента расширения не подчиняется закону T^3 , как это принято считать обычно (гл. 1, § 3). α_L уменьшается с температурой быстрее, чем теплоемкость решетки, так как параметр Грюнайзена γ_L уменьшается на 15% при понижении температуры от 8 до 5°K . Эта аномалия коэффициента расширения вряд ли может быть объяснена влиянием примесей или электронными эффектами. По-видимому, она обуславливается особенностями фононного спектра золота.

В работе [69] исследовалось тепловое расширение пленок золота от комнатной температуры до 300°C . Коэффициент теплового расширения пленки совпадает с коэффициентом расширения массивных образцов до температур $\sim 250^\circ \text{C}$. При более высоких температурах наблюдалось уменьшение длины исследуемых образцов, что авторы работы связывают со структурными изменениями, происходящими в пленке.

Сравнивая коэффициенты теплового расширения меди, серебра и золота (табл. 5), легко заметить, что α серебра больше α меди во всем интервале температур, в то время как α золота при низких температурах имеет наибольшее значение, а при высоких — наименьшее из всех трех. Таким образом, в данном случае нет закономерности в изменении коэффициента расширения при увеличении атомного номера элемента, как это наблюдалось для щелочных элементов.

Расхождение теоретических [7] и экспериментальных значений коэффициентов расширения меди, серебра и золота (табл. 2) более чем на 15% свидетельствует о том, что потенциал Морзе (3.4) не является хорошим приближением для энергии взаимодействия атомов решетки этих элементов.

Прогрессивное увеличение коэффициентов расширения, начинающееся при $T > 2\theta$ (см. рис. 73, 75, 76), значительно превышает рост α , предсказанный теорией [10]. По-видимому, это связано с появлением тепловых вакансий при высоких температурах. Влияние вакансий на тепловое расширение рассматриваемых элементов было исследовано в работах [43, 70—72].

Из экспериментальных данных для теплового расширения, теплоемкости и сжимаемости можно вычислить параметр Грюнайзена в области температур

от 20 до 1200° К [43]. Параметр Грюнрайzenа довольно сложно зависит от температуры. При низких температурах до $T \sim 0,2\theta$ γ резко возрастает с увеличением температуры, в температурной области $\theta < T < 2\theta$ γ слабо зависит от температуры, а при $T > 2\theta$ вновь начинает прогрессивно расти, что согласуется с общими теоретическими представлениями (гл. 1, § 3). На рис. 77 показано отклонение γ_T (параметр Грюнрайzenа при температуре T) от параметра Грюнрайzenа γ , взятого при $T = \theta$, для температурной области $T < 0,5\theta$, характеризующее отклонение фонового спектра от дебаевского приближения. Для области температур $T > 2\theta$ интерес представляет параметр ϵ/γ , введенный в теории Юстербука ((1.36), гл. 1, § 2). Его температурная зависимость для меди, серебра и золота дана на рис. 78. Резкое возрастание ϵ/γ при $T > 2\theta$ связано, по-видимому, с появлением тепловых вакансий. Из рис 77, 78 видно, что ($\gamma - \gamma_T$) для области низких температур и ϵ/γ для области высоких температур в пределах ошибки эксперимента совпадают для всех трех элементов. На основании этого можно предполагать, что потенциал взаимодействия атомов решетки у меди, серебра и золота одинаков.

Теоретически решеточный параметр Грюнрайzenа для этих элементов был рассчитан в работах [32, 73—77]. Вопрос об электронном параметре Грюнрайzenа γ_e был рассмотрен в работах [44, 78]. На рис 79 показано изменение параметра Грюнрайzenа меди, серебра и золота в зависимости от температуры [39, 43, 44, 49]. Выделена решеточная часть параметра Грюнрайzenа меди и определен низкотемпературный предел: $\gamma_0 = \gamma_L = 1,72 \pm 0,03$. Значение электронного параметра Грюнрайzenа $\gamma_e = 0,63 \pm 0,06$ близко к значению параметра Грюнрайzenа для свободных электронов: γ_e (св. эл.) = $2/3$. Это означает, что для меди плотность состояний на границе поверхности

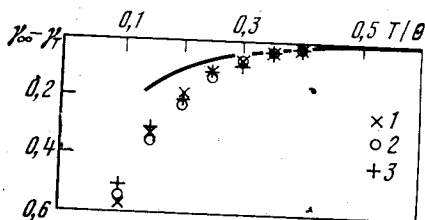


Рис. 77

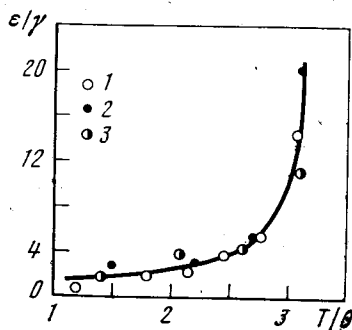


Рис. 78

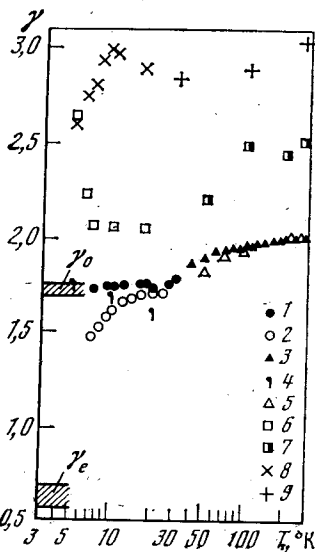


Рис. 79

Рис. 77. Отклонение γ_T от параметра Грюнрайzenа при $T = \theta$, (γ_∞)

Сплошная линия — теоретическая кривая (гл. 1, рис. 4): 1 — медь, 2 — серебро, 3 — золото

Рис. 78. Зависимость ϵ/γ от температуры [43]

1 — медь, 2 — серебро, 3 — золото

Рис. 79. Зависимость $\gamma = f(T)$

Для меди: 1 — γ_e , γ_0 , γ_L [44], 2 — [44], 3 — [39], 4 — [49], 5 — [43]; для серебра: 6 — [49], 7 — [43]; для золота: 8 — [49], 9 — [43]

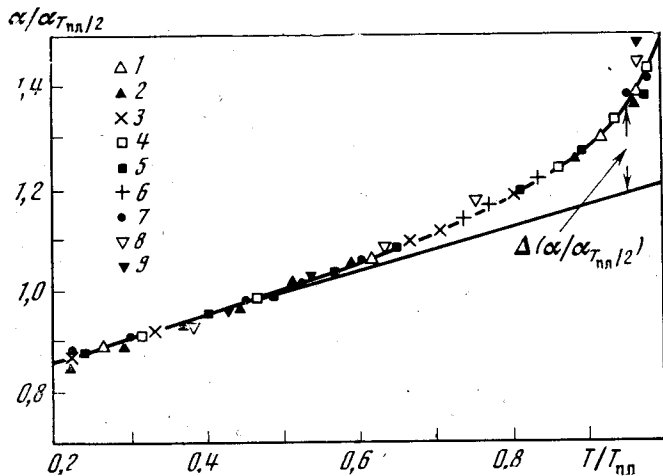


Рис. 80. Зависимость приведенного коэффициента расширения от приведенной температуры [50]

1, 2, 3 — медь,
4, 5, 6 — серебро,
7 — золото,
8, 9 — алюминий

Ферми практически не зависит от энергии и объема. Экспериментальных значений для электронного параметра Грюнайзена серебра и золота нет. Однако на основании теоретических оценок, сделанных в [44], можно полагать, что γ_e серебра будет близко к γ_e свободных электронов.

В работе [50] тепловое расширение металлов рассмотрено с точки зрения «закона приведенных состояний». В качестве приведенных параметров были взяты величины: $\alpha/\alpha_{T_{пл}/2}$ и $T/T_{пл}$, где $\alpha_{T_{пл}/2}$ — коэффициент расширения при температуре, равной половине температуры плавления. Значения коэффициентов теплового расширения меди, серебра и золота, представленные в этих координатах, довольно хорошо укладываются на одну кривую (рис. 80). В интервале $0,2 < T/T_{пл} < 0,45$ наблюдается линейная зависимость. Отклонение от линейности при более высоких температурах вызвано, по-видимому, образованием тепловых вакансий.

II группа

Элементы второй группы периодической таблицы делятся на две подгруппы: щелочноземельные металлы (кальций, стронций, барий, радий) и подгруппу цинка, в которую кроме цинка входят кадмий и ртуть. Бериллий по своим свойствам ближе к подгруппе цинка, а магний — к щелочноземельным металлам.

Бериллий. У бериллия известны две кристаллические модификации: низкотемпературная — гексагональная и высокотемпературная — кубическая объемноцентрированная. Температура полиморфного превращения равна 1527°K [79]. Исследования теплового расширения бериллия [80—88] проводились при температурах ниже полиморфного превращения. Полученные результаты относятся к гексагональной модификации. В табл. 8 дана краткая характеристика работ [80—88]. Экспериментальные данные для коэффициентов расширения приведены на рис. 81, а, б. В области низких температур результаты работ [83, 87] не согласуются между собой (рис. 81, а). Максимальное расхождение для α_{\perp} составляет 25%, для α_{\parallel} — 13%. На этом же рисунке показаны значения коэффициентов расширения, взятые из справочника [17], которые практически совпадают с результатами работы [83]. Максимальный разброс экспериментальных значений α в области высоких температур не превышает 10% (рис. 81, б). Результаты работы [80] на рисунке не показаны, так как в ней приводятся средние значения коэффициентов расширения в больших температурных интервалах от 20°C до температуры измерения. В табл. 9 приведены значения коэффициентов расширения в области $70\text{—}280^\circ \text{K}$ на основании результатов работы [83]; в области $300\text{—}1300^\circ \text{K}$ — усредненные по всем экспериментальным данным.

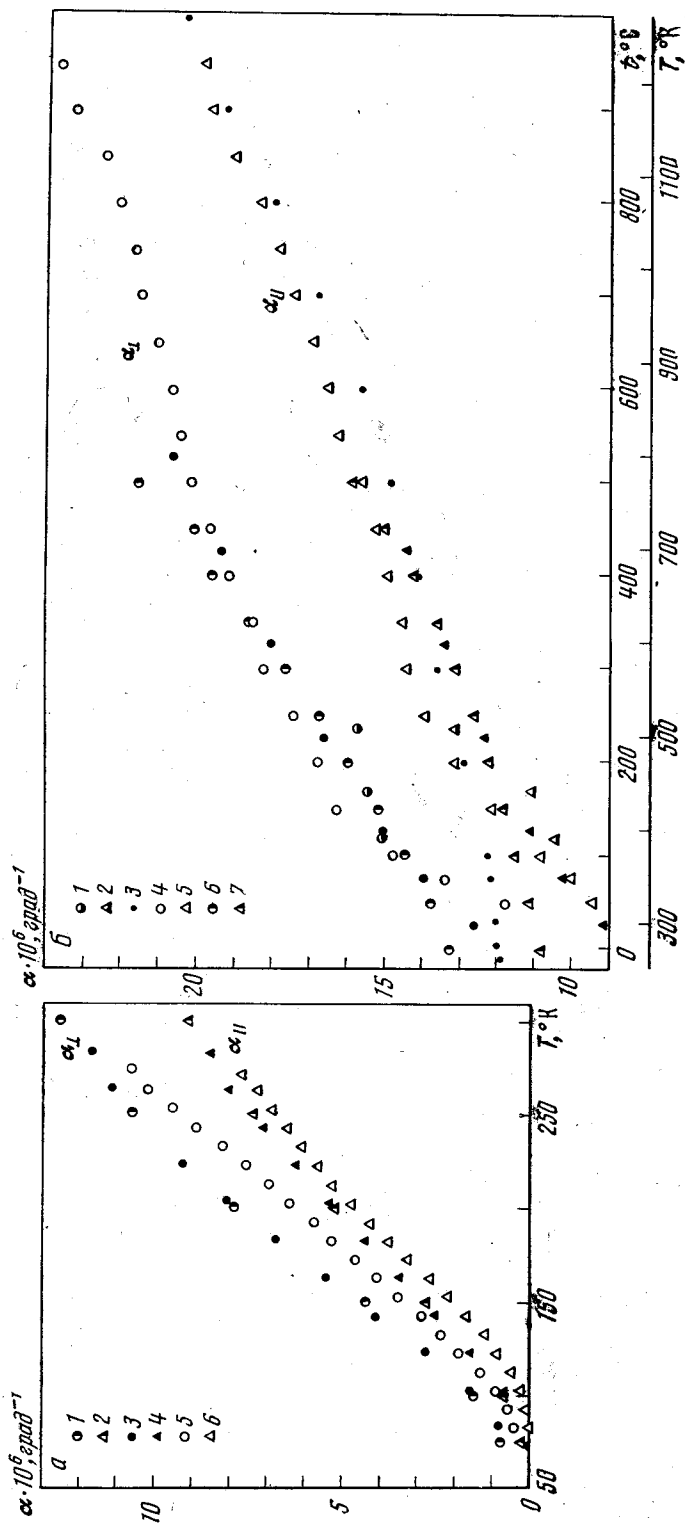


Рис. 81. Зависимость $\alpha = f(T)$ для бериллия

а — низкие температуры;

1, 2 — [17], 3, 4 — [83], 5, 6 — [87],

б — высокие температуры;

1, 2 — [81], 3 — [82], 4, 5 — [85], 6, 7 — [84]

Введение незначительной примеси в бериллий приводит к заметному изменению его коэффициентов расширения [88]. На рис. 82 приведены зависимости $\alpha = f(T)$ для образцов бериллия различной чистоты: 1—99,0%, 2—99,9%. Из рисунка видно, что коэффициент расширения чистого бериллия увеличивается в направлении, параллельном главной оси, и уменьшается в перпендикулярном направлении по сравнению с коэффициентом расширения грязного бериллия.

Как показано в работе [86], α_{\perp} отожженных образцов больше, а α_{\parallel} меньше, чем соответствующий коэффициент расширения у неотожженных образцов.

Электронная составляющая теплового расширения бериллия исследовалась в работе [56] и может быть представлена как

$$\alpha_e = (2,3 \pm 0,6) \cdot 10^{-10} T,$$

где T изменяется от 1,5 до 25° К.

Магний. Магний кристаллизуется в гексагональную решетку плотнейшей упаковки. В табл. 10 даны краткие характеристики работ, посвященных исследованию теплового расширения магния [37, 57, 66, 89—94]. На рис. 83 представлены полученные в них значения коэффициентов расширения. Все экспериментальные данные довольно хорошо согласуются между собой, за исключением данных работы [91]. В табл. 9 приведены значения

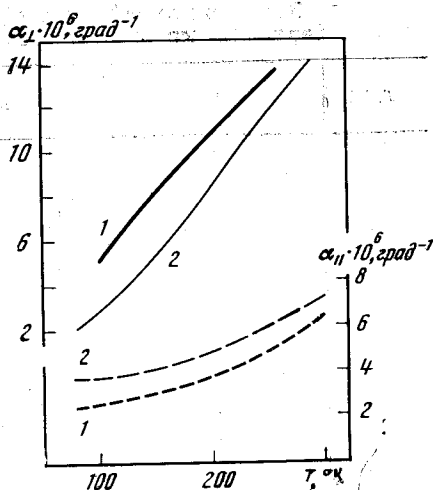


Рис. 82. Зависимость $\alpha = f(T)$ для бериллия различной чистоты

1 — чистота 99,0%,
2 — чистота 99,9%

Таблица 8

Характеристика работ по исследованию теплового расширения бериллия

Литературный источник	Метод исследования	Температурный интервал, ΔT , °К	Характеристика образца
[80], 1927	Компараторный	300—900	Чистота 98,9%, литой
[81], 1936	Рентгеновский	300—730	Чистота 98,41%, монокристалл; основные примеси: Fe—0,143%, Si—0,12%, Cu—0,62%, Mg—0,18%; Mn—0,24%, Al—следы
[82], 1936	Рентгеновский	273—773	Чистота 99,8%, отожжен в вакууме в течение 1,5 часов при 650 °С, монокристалл
[83], 1939	Интерференционный	70—300	Высокой чистоты, монокристалл
[84], 1939	Неизвестен	290—1500	Чистота 99,962%
[85], 1949	Рентгеновский	320—1220	Чистота 97%, содержание кислорода 2%, основные примеси: Fe—0,094%, Al—0,280%, Si—0,141%, Mg—0,580%, C—0,06%, Ca—0,07%, Cu < 0,01%, Mn—0,04%, Ni—0,01%
[86], 1950	Кварцевый dilatометр	300—1300	Чистота 99,28%, основные примеси: Fe—0,17%, Al—0,14%, Mg—0,014%, Si—0,086%, Cu—0,20%, Mn—0,020%, Ni—0,007%, Ca—0,0007%, C—0,080%, O—0,179%
[87], 1962	Кварцевый dilatометр	80—273	Чистота 99,5%, монокристалл
[88], 1968	Рентгеновский	80—300	Чистота 99,0% и 99,9%

Значения линейных коэффициентов теплового расширения бериллия, магния и щелочноземельных металлов ($\alpha \cdot 10^6 \text{ град}^{-1}$)

T, °K	Be		Mg		Ca	Sr	Ba	Ra
	α_{\perp}	α_{\parallel}	α_{\perp}	α_{\parallel}				
5	—	—	0,011	0,007 ₅	—	—	—	—
6	—	—	0,016	0,010	—	—	—	—
7	—	—	0,021	0,013	—	—	—	—
8	—	—	0,028	0,018	—	—	—	—
10	—	—	0,05	0,03 ₂	—	—	—	—
12	—	—	0,08 ₂	0,05 ₂	—	—	—	—
14	—	—	0,12 ₆	0,08 ₄	—	—	—	—
16	—	—	0,18	0,13 ₂	—	—	—	—
18	—	—	0,26	0,20	—	—	—	—
20	—	—	0,36	0,31	—	—	—	—
22	—	—	0,49	0,44	—	—	—	—
24	—	—	0,65	0,60	—	—	—	—
26	—	—	0,85	0,81	—	—	—	—
28	—	—	1,09	1,05	—	—	—	—
30	—	—	1,35	1,35	—	—	—	—
35	—	—	—	—	—	—	—	—
40	—	—	3,00	3,20	—	—	—	—
50	—	—	5,34	5,91	—	—	—	—
60	—	—	7,99	8,56	—	—	—	—
70	—	—	10,3	10,9	13,2	—	—	—
80	0,70	0,17	12,2	12,9	14,6	—	—	—
90	1,03	0,36	13,8	14,6	15,9	—	—	—
100	1,48	0,66	15,0	16,1	16,8	—	—	—
110	2,01	1,02	16,1	17,4	17,4	—	—	—
120	2,60	1,44	17,2	18,4	17,8	—	—	—
130	3,23	1,92	18,1	19,4	18,2	—	—	—
140	3,91	2,40	18,9	20,2	18,6	—	—	—
150	4,63	2,88	19,6	20,9	18,9	—	—	—
160	5,31	3,36	20,3	21,6	19,3	—	—	—
170	5,96	3,84	20,9	22,2	19,6	—	—	—
180	6,61	4,31	21,4	22,8	19,9	—	—	—
190	7,26	4,78	21,9	23,3	20,2	—	—	—
200	7,89	5,25	22,3	23,8	20,4	23,0	—	—
220	9,08	6,18	23,1	24,8	20,9	—	—	—
240	10,1	7,06	23,4	25,5	21,3	—	—	—
260	11,0	7,86	24,3	26,3	21,7	—	—	—
280	11,8	8,58	24,7	26,8	22,0	—	—	—
300	12,4	9,20	$\alpha_{\text{ср}}$ 25,8	—	22,4	—	16,4	(20,2)*
350	13,8	10,5	26,5	—	23,2	—	18,4	—
400	14,9	11,5	27,3	—	24,1	—	20,5	—
450	16,0	12,2	28,1	—	—	—	—	—
500	16,9	12,9	29,0	—	25,8	—	24,6	—
550	17,6	13,4	30,0	—	—	—	—	—
600	18,3	14,0	31,0	—	27,6	—	—	—
650	18,9	14,5	32,0	—	—	—	—	—
700	19,4	15,0	33,0	—	29,3	—	—	—
750	19,9	15,4	34,0	—	—	—	—	—

Таблица 9 (окончание)

T, °K	Be		Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
800	20,2	15,9	35,0	33,6	—	—	—
850	20,6	16,3	—	—	—	—	—
900	20,9	16,8	—	—	—	—	—
950	21,1	17,2	—	—	—	—	—
1000	21,4	17,6	—	—	—	—	—
1050	21,8	18,1	—	—	—	—	—
1100	22,2	18,5	—	—	—	—	—
1150	22,9	19,0	—	—	—	—	—
1200	23,4	19,5	—	—	—	—	—
1250	—	20,1	—	—	—	—	—

См. текст, стр. 115.

Таблица 10

Характеристика работ по исследованию теплового расширения магния

Литературный источник	Метод исследования	Температурный интервал, Δ T, °K	Характеристика образца
[57], 1928	Кварцевый dilatометр	48—323	Чистота не охарактеризована
[66], 1932	Интерференционный	273—773	Чистота 99,99%
[89], 1936	Компараторный	293—473	Чистота не охарактеризована, монокристалл
[90], 1937	Рентгеновский	323—523	Чистота не охарактеризована
[91], 1939	Рентгеновский	273—873	Чистота 99,98%
[37], 1941	Метод Шевенара	273—773	Чистота не охарактеризована
[92], 1961	Оптический	<10	Чистота не охарактеризована
[94], 1965	Емкостной	5—283	Чистота 99,98%, монокристалл

коэффициентов расширения, вычисленных на основе упомянутых экспериментальных исследований и работы [17]. Из рис. 83, а, 83, б и таблицы 9 видно, что анизотропия расширения магния незначительна. Однако она имеет некоторую особенность: при температурах ниже 30° K $\alpha_{\perp} > \alpha_{\parallel}$, а при $T > 30^{\circ}$ K $\alpha_{\perp} < \alpha_{\parallel}$. Поскольку анизотропия расширения магния определяется анизотропией упругих свойств, можно предположить, что упругие свойства в направлениях, перпендикулярном и параллельном главной оси, имеют разную температурную зависимость.

Предварительный отжиг образцов магния значительно изменяет величину коэффициента расширения (рис. 83, б) [66]. Для отожженных образцов $\alpha_{ср}$ меньше, чем для неотожженных. Из анализа рис. 83, б можно заключить, что в работе [91], по-видимому, исследовались неотожженные образцы, что привело к расхождению полученных значений $\alpha_{ср}$ с другими источниками.

Электронный вклад в тепловое расширение магния исследован в работах [92, 94, 95]. Для области температур ниже 10° K коэффициент расширения может быть представлен соотношениями [94]

$$\alpha_{\parallel} = 0,9_5 \cdot 10^{-9} T + 2,1 \cdot 10^{-11} T^3,$$

$$\alpha_{\perp} = 1,2_5 \cdot 10^{-9} T + 3,6 \cdot 10^{-11} T^3,$$

где первый член характеризует электронный вклад в расширение, а второй решеточный. Электронный параметр Грюнайзена равен $\gamma_e = 1,4$. Его значение близко к значению решеточного параметра Грюнайзена при этих тем-

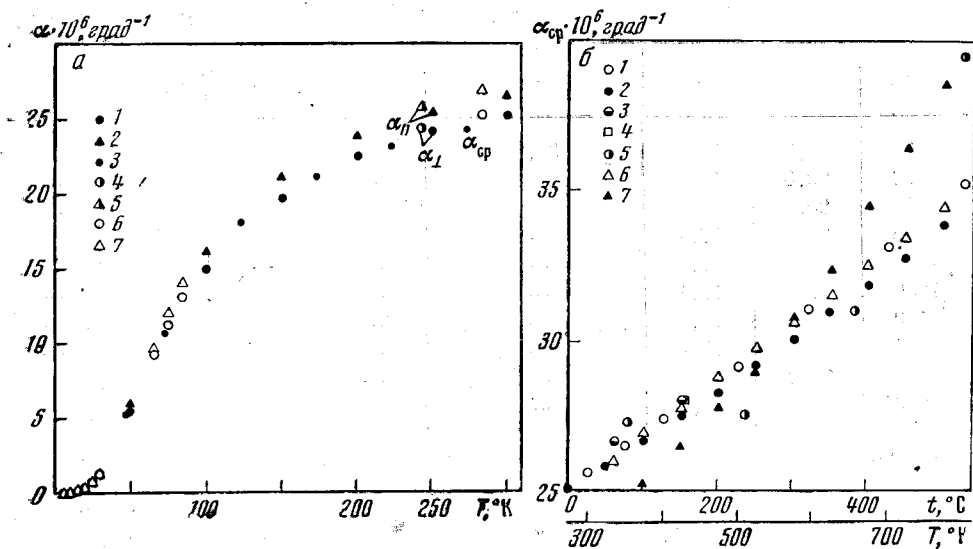


Рис. 83. Зависимость $\alpha = f(T)$ для магния

a — низкие температуры;

1, 2 — [17], 3 — [57], 4, 5 — [89], 6, 7 — [93, 94]

b — высокие температуры;

1 — [17], 2 — [37], 3 — [89], 4 — [90], 5 — [91], 6 — отожженный, 7 — неотожженный [66]

пературах ($\gamma_L = 1,5$). Близость электронного и решеточного параметров Грюнайзена свидетельствует о том, что параметры, характерные для фононов (частота колебаний) и электронов (плотность состояний) магния, одинаково чувствительны к изменению давления или объема при температурах ниже 10°K .

Щелочноземельные металлы

Тепловое расширение элементов кальция, стронция и бария, образующих группу щелочноземельных металлов, изучено очень мало. О тепловом расширении радия нет ни одной опубликованной работы. Кальций и стронций имеют две кристаллические модификации: низкотемпературную кубическую гранецентрированную и высокотемпературную кубическую объемноцентрированную. Температура превращения для кальция равна 737°K и для стронция 862°K [79]. Решетка бария остается объемноцентрированной кубической до температуры плавления. Возможно предположить, что радий также кристаллизуется в объемноцентрированную кубическую решетку [79].

Кальций. В области низких температур коэффициент теплового расширения α -кальция исследован в работе [96]. Для измерения использовался интерференционный метод. Исследуемый образец был предварительно высушен в атмосфере CO_2 и отожжен в вакууме при 400°C в течение часа. Чистота образца не указана. Значения коэффициента расширения в табл. 9 даны на основании экспериментальных данных этой работы. Коэффициент расширения при высоких температурах гранецентрированной модификации α -кальция исследовался в работах [97, 98]; объемноцентрированной β -кальция — в работе [97]. Образцы, используемые в этих работах, не охарактеризованы. Полученные значения коэффициентов расширения согласуются в пределах ошибки эксперимента, равной 1%. В табл. 9 даны значения α согласно этим работам и работе [17]. Сравнение экспериментальных и теоретических значений коэффициента расширения проведено в работе [7], табл. 2.

Стронций. Значение коэффициента расширения стронция, известное только при температуре 200° К [17], относится к его низкотемпературной модификации и дано в табл. 9.

Барий. Тепловое расширение бария в температурной области 273 ÷ ÷ 573° К изучалось в работе [98] с помощью дилатометра типа Хеннинга. Исследуемый образец не охарактеризован. Авторы считают, что коэффициент расширения зависит от тепловой обработки образца. Устойчивое значение α , данное в табл. 9, получено после двухчасового отжига при 400° С.

Радий. Оценочная величина коэффициента теплового расширения радия дана в работе [28] и равна $\alpha = 20,2 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$. Оценка проведена в предположении, что произведение коэффициента теплового расширения на температуру плавления $\alpha T_{\text{пл}}$ для металлов с объемноцентрированной кубической структурой равняется 0,0197.

Четкую зависимость между величиной коэффициента теплового расширения (при 300° К) щелочноземельных металлов и их атомным номером в периодической таблице установить нельзя, так как для стронция коэффициент расширения известен только при $T = 200^\circ \text{ К}$, а для радия значение α получено с помощью оценки.

Подгруппа цинка

Элементы подгруппы цинка: цинк, кадмий кристаллизуются в гексагональную решетку. Ртуть имеет две кристаллографические модификации [99]: гексагональную $\alpha\text{-Hg}$ и объемноцентрированную тетрагональную $\beta\text{-Hg}$, которая является стабильной ниже 79° К.

Цинк. Коэффициенты расширения цинка α_{\parallel} и α_{\perp} изучены достаточно хорошо [66, 87, 93, 94, 100—104]. Некоторые данные, характеризующие эти работы, сведены в табл. 11. Экспериментальные результаты представлены на рис. 84, а, б. В области низких температур данные всех работ хорошо согласуются между собой. Исключение составляют результаты работы [87]. Значения коэффициентов расширения, приведенные в ней, лежат ниже остальных на ~10%. В области высоких температур несовпадение α_{\parallel} составляет ~5%; α_{\perp} ~30%. Зависимость коэффициентов расширения от направления в кристалле подробно исследована в работе [104]. В таблице 12 приведены усредненные значения коэффициентов расширения.

Таблица 11

Характеристика работ по исследованию теплового расширения цинка

Литературный источник	Метод исследования	Температурный интервал, $\Delta T, ^\circ\text{К}$	Характеристика образца
[102], 1924	Кварцевый дилатометр	53—333	Не охарактеризован
[66], 1932	Интерференционный	273—573	Спектрально чистый
[103], 1934	Рентгеновский	273—683	Чистота 99,9%
[105], 1937	Кварцевый дилатометр	300—680	Чистота 99,99%, основные примеси: Pb—0,002%, Cu—0,008%, Fe—0,0005%, Cd—<0,0005%, Ga—0,0005%, монокристалл
[104], 1942	Оптический	300—373	Исследовались 16 образцов различной чистоты
[87], 1962	Кварцевый дилатометр	5—273	Чистота 99,9975%, монокристалл
[93, 94], 1964, 1965	Емкостной	4—283	Чистота 99,99%, монокристалл
[100], 1965	—	40—200	Не охарактеризован
[101], 1965	Интерференционный	20—270	Чистота 99,995%, монокристалл, отожжен в аргоне в течение 15 часов при $P=500 \text{ мм рт. ст.}$, $t=300^\circ \text{ С}$

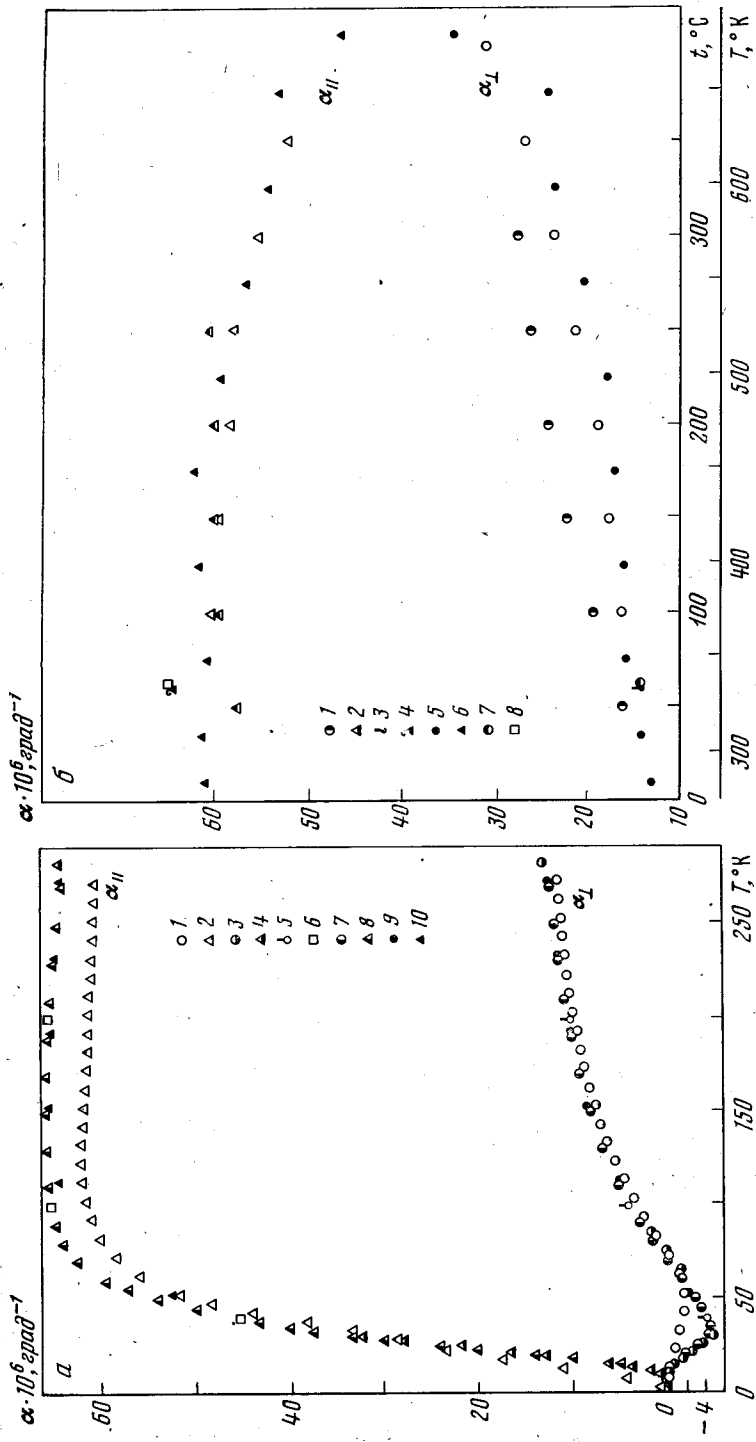


Рис. 84. Зависимость $\alpha = f(T)$ для цинка

a — низкие температуры: 1, 2 — [87], 3, 4 — [93, 94], 5, 6 — [100], 7, 8 — [101], 9, 10 — [102]

б — высокие температуры: 1, 2 — [66], 3, 4 — [102], 5, 6 — [103], 7, 8 — [104]

Значения линейных коэффициентов теплового расширения металлов группы цинка ($\alpha \cdot 10^6 \text{ град}^{-1}$)

T, °K	Zn		Cd		Hg	
	α_{\perp}	α_{\parallel}	α_{\perp}	α_{\parallel}	α_{\perp}	α_{\parallel}
3	—	—	+0,003 ₉	0,02	—	—
4	-0,003	0,03 ₄	+0,003 ₅	0,09	—	—
5	-0,001 ₅	0,05	-0,01	0,28	—	—
6	+0,001 ₅	0,07 ₅	-0,07	0,75	—	—
7	+0,003 ₂	0,12	-0,2	1,65	—	—
8	-0,002 ₅	0,23	-0,4	3,05	—	—
10	-0,06 ₃	0,76	-1,05	7,2	—	—
12	-0,2 ₃	1,9	-1,8	12,0	—	—
14	-0,5 ₂	3,8	-2,6	18,0	—	—
16	-0,9 ₇	6,35	-3,2	23,7	—	—
18	-1,5	9,4	-3,6	29,2	—	—
20	-2,0 ₅	12,9	-3,8 ₅	34,0	—	—
22	-2,6 ₅	16,5	-3,9	38,0	—	—
24	-3,2	20,0	-3,8	42,0	—	—
26	-3,7	24,0	-3,6 ₅	45,0	—	—
28	-4,1 ₅	28,0	-3,3 ₅	47,5	—	—
30	-4,3	33,4	-2,9 ₅	50,0	—	—
35	-4,5	40,1	-2,0	54,2	—	—
40	-4,2	45,4	-1,1 ₇	56,2	—	—
45	-3,6	50,1	1,2	57,7	—	—
50	-3,0	54,1	2,6	58,9	—	—
55	-2,3	57,3	3,9	59,9	—	—
60	-1,5	59,6	5,0	60,4	—	—
70	0,0	62,6	6,9	60,6	—	—
80	1,6	64,1	8,4	60,5	—	—
90	2,9	64,9	9,6	60,2	—	—
100	4,1	65,4	10,6	59,7	34,0	42,9
120	6,0	65,9	12,3	58,8	35,5	45,6
140	7,5	66,0	13,7	58,0	36,8	47,8
160	8,7	65,9	14,9	57,5	37,9	50,0
180	9,6	65,8	15,9	57,0	—	44,5*
200	10,4	65,6	16,7	56,5	—	47,6*
220	11,0	65,3	17,4	56,0	—	51,5*
240	11,6	64,9	18,1	55,5	—	—
260	12,2	64,5	18,7	55,0	—	—
280	12,8	64,0	19,2	54,5	—	—
300	13,2	63,5	19,6	54,0	—	—
350	14,5	62,1	22,0	52,6	—	—
400	15,7	61,0	25,8	50,5	—	—
450	16,7	60,2	30,5	47,3	—	—
500	17,7	58,9	37,0	43,4	—	—
550	19,7	57,6	—	—	—	—
600	23,3	54,8	—	—	—	—
650	27,9	50,3	—	—	—	—

* Значение $\alpha_{\text{ср}} = 1/3 (2\alpha_{\perp} + \alpha_{\parallel})$. В остальных таблицах $\alpha_{\text{ср}}$ вычисляется также для веществ с одноосными структурами.

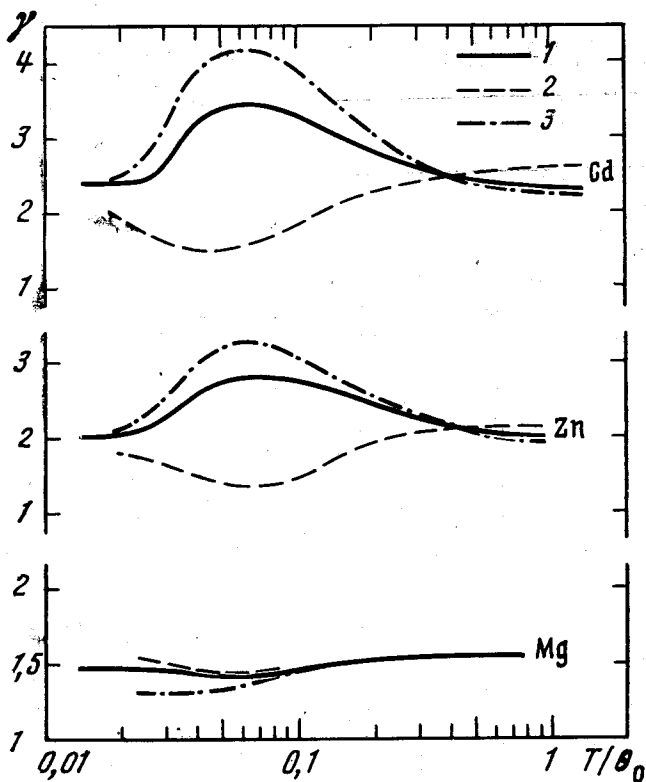


Рис. 85. Зависимость $\gamma = f(T)$ для магния, цинка и кадмия [94]

$$1 - \gamma = \frac{(\alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp})V}{\chi T C_v}$$

$$2 - \gamma_{\perp} = \gamma_1 = \gamma_2;$$

$$3 - \gamma_{\parallel} = \gamma_3$$

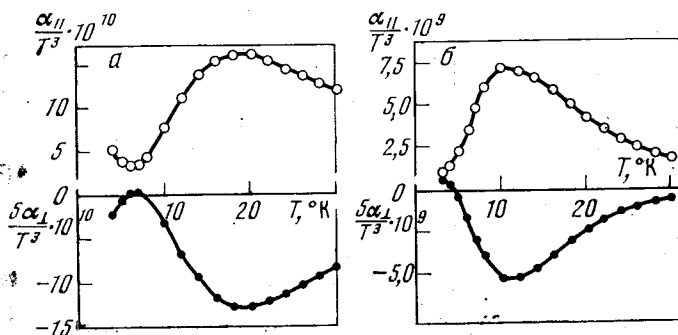


Рис. 86. Зависимость $5\alpha_{\perp}/T^3 = f(T); \frac{\alpha_{\parallel}}{T^3} = f(T)$

а — для цинка [106],
б — для кадмия [110]

Рисунки и данные таблицы показывают, что тепловое расширение цинка отличается большой анизотропией (α_{\parallel} больше α_{\perp} в ~ 6 раз), что свидетельствует об анизотропии сил, действующих в кристалле.

Взаимодействие атомов, расположенных в плоскостях, перпендикулярных оси шестого порядка, более сильное, чем взаимодействие между плоскостями. При повышении температуры разница между главными коэффициентами расширения уменьшается, что свидетельствует об уменьшении анизотропии поля действующих сил [105].

В области низких температур α_{\perp} принимает отрицательные значения, т. е. при нагревании от 8 до 70° К кристалл цинка расширяется в направлении оси шестого порядка и сжимается в перпендикулярном направлении. Ниже 8° К α_{\perp} еще дважды меняет знак. Появление области отрицательных значений α_{\perp} цинка нельзя объяснить особенностями фононного спектра. Это следует из того, что параметр Грюнайзена γ_{\perp} , который определяется фононным спектром, остается положительным в области температур 3—300° К (рис. 85). Теоретическое рассмотрение теплового расширения цинка

было проведено в работе [106]. Для гексагональных структур коэффициенты теплового расширения определяются из соотношений (гл. 1, § 7)

$$\alpha_{\perp} = \left(\frac{C_n}{V}\right) [c_{33}^T \gamma_{\perp} - c_{13}^T \gamma_{\parallel}] / [c_{33}^T (c_{11}^T + c_{12}^T) - 2(c_{13}^T)^2],$$

$$\alpha_{\parallel} = \left(\frac{C_n}{V}\right) [(c_{11}^T + c_{12}^T) \gamma_{\parallel} - 2c_{13}^T \gamma_{\perp}] / [c_{33}^T (c_{11}^T - c_{12}^T) - 2(c_{13}^T)^2]. \quad (3.8)$$

Условия механической стабильности системы требуют, чтобы знаменатель выражений (3.8) всегда оставался положительным. Тогда знак коэффициентов расширения определяется знаком числителя. α_{\perp} будет отрицательным в той температурной области, где $\gamma_{\perp} < 0,8\gamma_{\parallel}$. Отсюда следует, что осциляция α_{\perp} ниже 10° К появляется, если $\gamma_{\perp} > 0,8\gamma_{\parallel}$ в области температур $5,5-7,5^{\circ}$ К. Зависимость α_{\perp} от температуры не является более аномальной, чем зависимость α_{\parallel} . Это становится ясным при исследовании решеточного вклада в тепловое расширение с помощью функций α_{\perp}/T^3 и α_{\parallel}/T^3 (рис. 86, а) (электронный вклад при этих температурах еще достаточно мал). Кривые $\alpha_{\parallel}/T^3 = f(T)$ и $5\alpha_{\perp}/T^3 = f(T)$ зеркально отображены. Расширению в направлении главной оси соответствует сжатие в перпендикулярном направлении. Можно предположить, что резкий изгиб кривых при $T < 7^{\circ}$ К связан с появлением электронного эффекта. Электронный параметр Грюнайзена, вычисленный в соответствии с этим предположением, равен [106]

$$\gamma_{\perp}^e = 0,6 \pm 0,2; \quad \gamma_{\parallel}^e = 4,5 \pm 0,5.$$

Разделить точно электронный и решеточный вклад в тепловое расширение цинка пока не удастся.

Кадмий. Тепловое расширение кадмия изучено в работах [94, 95, 100, 102, 107, 108]. Их краткие характеристики даны в табл. 13, а экспериментальные значения коэффициентов расширения представлены на рис. 87, а, б.

Таблица 13

Характеристика работ по исследованию теплового расширения кадмия

Литературный источник	Метод исследования	Температурный интервал, ΔT , °К	Характеристика образца
[102], 1924	Кварцевый dilatометр	53—333	Не охарактеризован
[108], 1935	Рентгеновский	336—380	Чистота 99,946%, основные примеси: Fe—0,004%, Zn—0,04%, Pb—0,01%
[107], 1936	Рентгеновский	300—550	Чистота 99,9%
[94], 1965	Емкостной	3—283	Чистота 99,999%
[100], 1965	—	40—200	—

Данные различных авторов хорошо согласуются между собой во всем измеренном интервале температур. Наибольшее расхождение наблюдается для α_{\perp} при температуре $\approx 350^{\circ}$ К и составляет $\sim 20\%$. Аналогично цинку тепловое расширение кадмия крайне анизотропно. Коэффициент расширения в направлении, параллельном главной оси α_{\parallel} , при $T \sim 300^{\circ}$ К в три раза больше коэффициента расширения в перпендикулярном направлении. С повышением температуры анизотропия уменьшается и при $T \sim 520^{\circ}$ К $\alpha_{\parallel} \approx \alpha_{\perp}$. В области низких температур α_{\perp} становится отрицательным. Это означает, что при нагревании от 5 до 40° К кристалл кадмия сжимается в направлении, перпендикулярном главной оси. Анизотропия теплового расширения указывает на резкую анизотропию сил, действующих между атомами кристалла. При повышении температуры поле сил становится более симметричным, что приводит к сближению значений главных коэффициентов расширения (рис. 87, б). На рис. 85 показана зависимость параметра Грюнайзена от приведенной температуры [94]. Кривые $\gamma = f(T/\theta)$ для

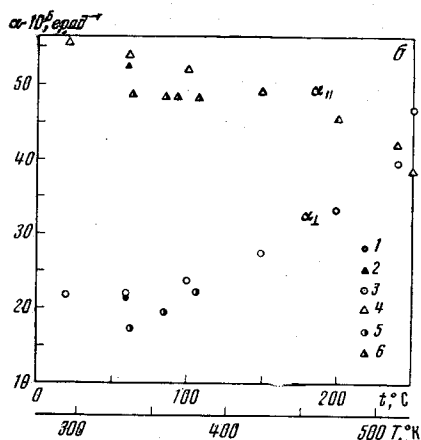
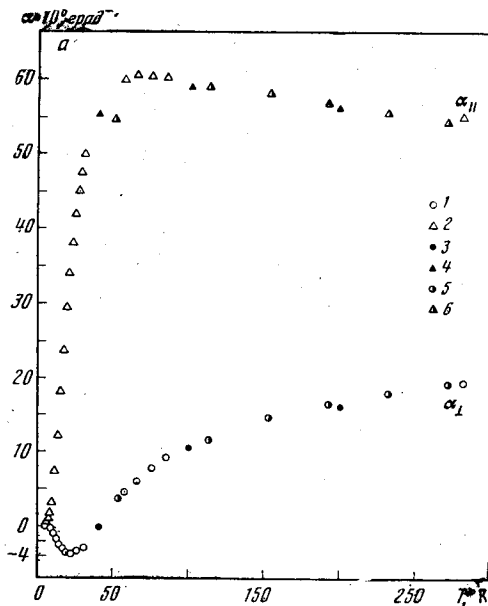


Рис. 87. Зависимость $\alpha = f(T)$ для кадмия

α — низкие температуры:
1, 2 — [94], 3, 4 — [100], 5, 6 — [102]
 β — высокие температуры:
1, 2 — [102], 3, 4 — [107], 5, 6 — [108]

кадмия и цинка очень похожи. Это дает основание предположить, что природа появления отрицательного коэффициента расширения в направлении, перпендикулярном оси шестого порядка, одинакова для обоих веществ. Воспользовавшись соотношениями (3.8) и данными для упругих постоянных кадмия из работы [109], получим, что α_{\perp} будет отрицательным при температурах, где выполняется неравенство $\gamma_{\perp} < 0,72\gamma_{\parallel}$.

Для температур ниже $3,5^{\circ}\text{K}$ объемный коэффициент расширения можно представить в виде аналитического выражения [94]

$$\beta = 3 \cdot 10^{-9}T + 1 \cdot 10^{-9}T^3,$$

где правый член характеризует электронный вклад, а второй — решеточный. Из приведенного соотношения следует, что даже при столь низких температурах решеточный вклад в тепловое расширение кадмия сравним с электронным.

Кривые $5\alpha_{\perp}/T^3 = f(T)$, $\alpha_{\parallel}/T^3 = f(T)$ для кадмия (рис. 86, б) имеют форму и симметрию, аналогичную соответствующим кривым для цинка (рис. 86, а).

Процесс образования тепловых вакансий и влияние его на тепловое расширение кадмия были изучены в работе [111].

Ртуть. Тепловое расширение твердой ртути до настоящего времени изучено очень слабо. По-видимому, это объясняется низкой температурой плавления ртути, равной 234°K , что, безусловно, затрудняет экспериментальные исследования твердой фазы. Известны три работы [112—114] по измерению теплового расширения α -модификации (гексагональной) ртути, краткие характеристики которых даны в табл. 14. Экспериментальные данные для коэффициентов расширения представлены на рис. 88, а. Выровненные значения приведены в табл. 12.

Электронный вклад в тепловое расширение был исследован в работе [115]. Обе модификации ртути при температурах ниже 4°K переходят в сверхпроводящее состояние. Появление сверхпроводящих электронов приводит к уменьшению теплового расширения, так как β_e^c (α -Hg) и β_e^c (β -Hg) имеют отрицательные значения (рис. 88, б). Отрицательный коэффициент расширения β_e^c свидетельствует о том, что для ртути температура перехода

Характеристика работ по исследованию теплового расширения ртути

Литературный источник	Метод исследования	Температурный интервал, $\Delta T, ^\circ\text{K}$	Характеристика образца
[112], 1931	Пикнометрический	183—234	Дистилляция в слабом потоке воздуха при $P=30$ мм рт. ст.
[113], 1934	Кварцевый dilatометр	85—200	Не охарактеризован
[114], 1935	Кварцевый dilatометр	158—98	Очистка разбавленным KOH и HNO ₃ и дистилляция в вакууме
Новикова, 1952	Кварцевый dilatометр	120—230	Высокой чистоты, дистилляция в вакууме

в сверхпроводящее состояние резко уменьшается при увеличении давления (см. гл. 1, § 5) (тепловое расширение жидкой ртути исследовано в работе [116]).

Из сравнения коэффициентов теплового расширения цинка, кадмия и ртути при 160° K следует, что расширение вдоль главной оси кристалла уменьшается при увеличении атомного номера элемента, а расширение в перпендикулярном направлении — увеличивается. Среднее значение коэффициента расширения уменьшается от цинка к кадмию и вновь увеличивается для ртути.

Из девяти элементов второй группы периодической системы пять (бериллий, магний, цинк, кадмий, ртуть) кристаллизуются в гексагональную решетку. Атомы в гексагональной решетке располагаются слоями, которые лежат перпендикулярно главной оси. Характерным параметром гексагональной структуры является отношение параметров решетки c/a . Для идеальной плотнейшей гексагональной упаковки это отношение равно 1,633. Значения c/a рассматриваемых металлов даны в табл. 15. Гексагональная структура приводит к анизотропии теплового расширения. Степень анизотропии расширения можно характеризовать отношением модуля разности главных коэффициентов теплового расширения к среднему коэффициенту

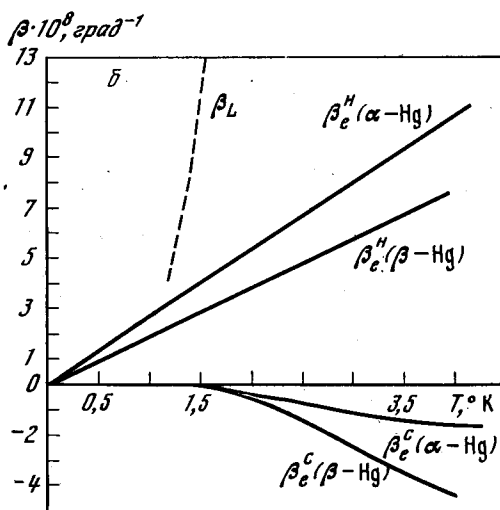
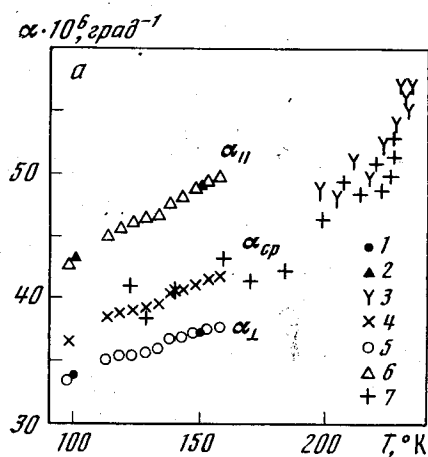


рис. 88. Зависимость $\alpha = f(T)$ для ртути

а — α -модификация, решеточный вклад

1, 2 — [17], 3 — [112], 4 — [113], 5, 6 — [114], 7 — Новикова

б — $\beta = f(T)$; α - и β -модификации, электронный вклад для нормального и сверхпроводящего состояния [113]

Анизотропия свойств металлов второй группы периодической системы, кристаллизующихся в гексагональной решетке

Вещество	c/a	$\frac{\chi_{\parallel}}{\chi_{\perp}} - T=300^{\circ}\text{K}$	$\frac{ \alpha_{\perp} - \alpha_{\parallel} }{ \alpha_{\text{ср}} }$ $T=300^{\circ}\text{K}$	Соотношение $\alpha_{\perp}, \alpha_{\parallel}$	Соотношение $\gamma_{\perp}; \gamma_{\parallel}$		$\theta, ^{\circ}\text{K}$
					$T < 0,1\theta$	$T \sim \theta$	
1	2	3	4	5	6		7
Be	1,57 [117]	0,91 [119]	0,28	$\alpha_{\perp} > \alpha_{\parallel}$	—	—	1000
Mg	1,62 [117]	1,06 [120]	0,08	$\alpha_{\perp} > \alpha_{\parallel}$ ($T < 30^{\circ}\text{K}$); $\alpha_{\perp} < \alpha_{\parallel}$ ($T > 30^{\circ}\text{K}$)	$\gamma_{\perp} > \gamma_{\parallel}$	$\gamma_{\perp} \approx \gamma_{\parallel}$	400
Zn	1,88 [117]	9,02 [121]	1,67	$\alpha_{\perp} < \alpha_{\parallel}$	$\gamma_{\perp} < \gamma_{\parallel}$	$\gamma_{\perp} > \gamma_{\parallel}$	320
Cd	1,86 [117]	3,83 [109]	1,11	$\alpha_{\perp} < \alpha_{\parallel}$	$\gamma_{\perp} < \gamma_{\parallel}$	$\gamma_{\perp} > \gamma_{\parallel}$	210
Hg	1,92 [118]	—	0,29 ($T=160^{\circ}\text{K}$)	$\alpha_{\perp} < \alpha_{\parallel}$	—	—	87

теплового расширения $|\alpha_{\perp} - \alpha_{\parallel}| / |\alpha_{\text{ср}}|$ (табл. 15). Появление анизотропии объясняется большой анизотропией упругих свойств, которая характеризуется отношением

$$\frac{\chi_{\parallel}^S}{\chi_{\perp}^S} = \frac{c_{11} + c_{12} - 2c_{13}}{c_{33} - c_{13}}$$

где $\chi_{\parallel}^S, \chi_{\perp}^S$ — адиабатическая линейная сжимаемость; c_{ij} — упругие постоянные. Наибольшим значениям $\chi_{\parallel} / \chi_{\perp}$ (цинк, кадмий) соответствует наибольшее значение $|\alpha_{\perp} - \alpha_{\parallel}| / |\alpha_{\text{ср}}|$ (табл. 15), т. е. наибольшая анизотропия теплового расширения. Сопоставим 2 и 5 колонки табл. 15. Отношение c/a для цинка, кадмия и ртути существенно больше, чем для идеального случая плотнейшей гексагональной упаковки. В то же время их коэффициенты расширения вдоль слоя α_{\perp} меньше, чем коэффициенты расширения, перпендикулярные слоям α_{\parallel} . Это свидетельствует о том, что связи, действующие между атомами, лежащими в слое, сильнее, чем связи, действующие между слоями.

Для бериллия c/a меньше идеального значения и $\alpha_{\perp} > \alpha_{\parallel}$. Следовательно, для бериллия расширение вдоль слоя больше, чем расширение в направлении, перпендикулярном слоям. Иными словами, взаимодействие между слоями в кристаллах бериллия более сильное, чем взаимодействие атомов, расположенных в одном слое, т. е. анизотропия межатомных сил в бериллии обратна по отношению к анизотропии в цинке, кадмии и ртути.

Магний занимает промежуточное положение между бериллием и элементами группы цинка. Значение c/a магния близко к идеальному значению. Разность $(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})$ меняет знак при $T = 30^{\circ}\text{K}$ (колонка 5 табл. 15). Это означает, что в температурной области ниже 30°K взаимодействие между слоями сильнее взаимодействия атомов в слое, как у бериллия; а при температурах более высоких взаимодействие между слоями ослабевает и становится меньше взаимодействия между атомами одного слоя, как у цинка, кадмия и ртути.

Теоретически тепловое расширение бериллия, магния, цинка и кадмия было рассмотрено в работах [106, 110, 122]. В [106, 110] параметры Грюнайзена, вычисленные в квазигармоническом приближении, хорошо согласуются с данными работы [94] (рис. 85). Большая анизотропия параметров Грюнайзена, полученная для цинка и кадмия, может быть объяснена следующим. При низких температурах частоты поперечных акустических колебаний зависят главным образом от параметра решетки c . Соответствующую

щие им γ_{λ}^i , обладая большим весовым фактором, дают основной вклад в параметр Грюнайзена (гл. 1, § 7), что приводит к соотношению $\gamma_{\parallel} > \gamma_{\perp}$. Для магния γ_{λ}^i , соответствующие различным частотам, и их весовые факторы почти одинаковы. В результате анизотропия параметра Грюнайзена уменьшается. Однако существующее все же различие весовых факторов γ_{λ}^i противоположно тому, что наблюдается для цинка, и соответственно $\gamma_{\parallel} < \gamma_{\perp}$. В области высоких температур происходит перераспределение весовых факторов γ_{λ}^i , и соотношение γ_{\parallel} и γ_{\perp} изменяется на обратное (см. колонку 6 табл. 15).

Теоретические значения параметров Грюнайзена, вычисленные в [122] для цинка, превышают экспериментальные в ~ 2 раза; для магния γ_{\parallel} теоретическое больше экспериментального на 10%; γ_{\perp} хорошо согласуется с экспериментальными данными. Теоретические кривые $\gamma_{\lambda} = f(T)$ при низких температурах даже качественно не согласуются с соответствующими кривыми работ [106, 110].

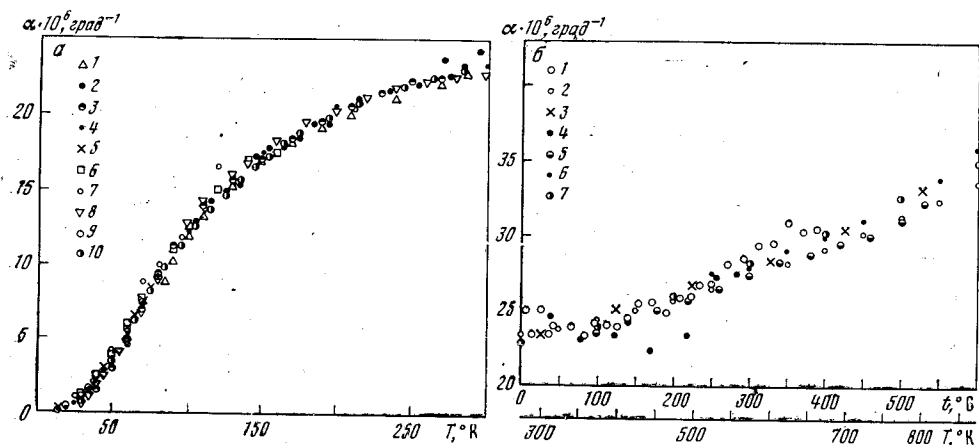
III группа

К третьей группе относятся бор, алюминий, элементы подгруппы скандия, которая включает в себя лантаноиды и актиноиды, и элементы подгруппы галлия.

Бор. Бор — первый неметаллический элемент периодической системы. Его тепловое расширение практически не изучено. В последних справочниках [17, 123] приводится значение коэффициента расширения бора при температуре $T = 658^{\circ}\text{K}$:

$$\alpha = 8,3 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}.$$

Алюминий. Алюминий кристаллизуется в гранцентрированную кубическую решетку. Исследованию теплового расширения алюминия посвящено большое число работ [34, 36, 37, 40, 45, 50, 54, 63, 92, 124—138]. Основные данные, характеризующие некоторые из этих работ, сведены в табл. 16. Экспериментальные значения коэффициентов расширения представлены на рис. 89, а, б. Данные различных авторов почти во всем интервале температур различаются не более чем на 8%. При $T < 50^{\circ}\text{K}$ это различие достигает 50%. Усредненные и выровненные значения коэффи-



ис. 89. Зависимость $\alpha = f(T)$ для алюминия

а — низкие температуры:

1 — [34], 2 — [36], 3 — [40], 4 — [45], 5 — [54], 6 — [63], 7 — [124], 8 — [125], 9 — [126, 127], 10 — [128]

б — высокие температуры:

2 — [36], 2 — [37], 3 — [50], 4 — [129], 5 — [130], 6 — [137], 7 — [138]

Характеристика работ по исследованию теплового расширения алюминия

Литературный источник	Метод исследования	Температурный интервал ΔT , °К	Характеристика образца
[34], 1926	Интерференционный	85—315	Не охарактеризован
[130], 1930	Интерференционный	370—800	Не охарактеризован
[36], 1941	Интерференционный	80—650	Чистота 99,997%
[37], 1941	Метод Шевенара	273—873	Не охарактеризован
[138], 1942	Рентгеновский	270—870	Чистота 99,99%, отожжен при $t > 600$ °С
[129], 1949	Рентгеновский	300—550	Высокой химической чистоты
[40], 1955	Емкостной	20—270	Чистота 99,994%
[124], 1956	Рентгеновский	20—298	Чистота 99,99%
[128], 1957	Кварцевый dilatометр	20—340	Чистота 99,99%
[125], 1958	Интерференционный	20—300	Чистота 99,99%, монокристалл
[126], 1960	Рентгеновский	10—80	Чистота 99,99%
[137], 1960	Рентгеновский	500—900	Чистота 99,995%, основные примеси: Cu — 0,003%, Fe — 0,001%, Si — 0,001%, отожжен при ~ 600 °С в атмосфере азота
[127], 1961	Оптический	15—100	Чистота 99,99%
[92], 1961	Оптический	1,5—10	Не охарактеризован
[45], 1965	Интерференционный	15—300	Чистота 99,99%, основные примеси: Fe, Mg — $2 \cdot 10^{-5}$ %, Cu, Si — $1 \cdot 10^{-5}$ %, отжигался 4 часа при 150 °С
[50], 1970	Кварцевый dilatометр	300—900	Чистота 99,999%
[63], 1971	Рентгеновский	40—160	Чистота 99,999%
[54], 1971	Емкостной	15—80	Чистота 99,999%, крупнозернистый поликристалл

коэффициента расширения даны в табл. 17. Теоретическое значение α , полученное в работе [7], меньше экспериментального на 26% (см. табл. 2).

Исследование теплового расширения ниже 10° К было проведено в работах [56, 92, 95, 131]. Для этой температурной области коэффициент расширения записывается в виде

$$\alpha = (9 \pm 1) \cdot 10^{-10} T + (2,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-11} T^3,$$

где первый член описывает электронный вклад в тепловое расширение, а второй — решеточный. Теоретическое рассмотрение электронной компоненты теплового расширения проведено в работе [132]. Оценка электронного параметра Грюнайзена $\gamma_e \simeq 40$ оказалась ошибочной. Экспериментальная величина электронного параметра Грюнайзена $\gamma_e = 1,8$ [133].

Тепловое расширение пленок толщиной 400—600 Å, полученных напылением в вакууме, не отличается от теплового расширения массивных образцов [64]. Однако коэффициент теплового расширения аэрозольных частиц алюминия диаметром 250 Å на 25% меньше коэффициента теплового расширения, данного в табл. 17 [134]. Значение α зависит от условий, в которых находятся частицы: предварительный отжиг или хранение в сухом воздухе понижают коэффициент расширения; влажный воздух или вода повышают его. Подобные явления, по-видимому, связаны со структурными превращениями окисной пленки частиц.

Влияние появления термических вакансий на тепловое расширение алюминия было исследовано в работах [72, 135, 137]. Заметное увеличение теплового расширения за счет вакансий начинается с температур $\sim 850^\circ$ К и составляет

$$(\Delta l/l_0 - \Delta a/a_0) = 1,0 \cdot 10^{-4},$$

Значение линейных коэффициентов теплового расширения бора, алюминия, скандия, иттрия ($\alpha \cdot 10^6 \text{ град}^{-1}$)

T, °K	B	Al	Sc		Y		T, °K	B	Al	Sc		Y	
			α_{\perp}	α_{\parallel}	α_{\perp}	α_{\parallel}				α_{\perp}	α_{\parallel}	α_{\perp}	α_{\parallel}
10	—	—	—	—	—	0,1	240	—	21,7	—	—	4,4	19,0
15	—	0,18	—	—	0,1	0,2	260	—	22,3	—	—	4,5	19,2
20	—	0,30	—	—	0,1	0,5	280	—	22,8	—	—	—	—
25	—	0,62	—	—	—	—	300	—	23,3	7,61	15,1	4,6	19,2
30	—	1,04	—	—	0,3	2,1	350	—	23,8	7,84	15,1	4,8	19,3
35	—	1,56	—	—	—	—	400	—	24,5	8,07	15,1	5,0	19,4
40	—	2,17	—	—	0,5	4,2	450	—	25,3	8,30	15,1	5,2	19,5
45	—	2,86	—	—	—	—	500	—	26,2	8,53	15,1	5,4	19,6
50	—	3,62	—	—	0,8	6,2	550	—	27,1	8,76	15,1	5,6	19,7
60	—	5,36	—	—	1,2	8,1	600	—	28,1	8,99	15,1	5,8	19,7
70	—	7,40	—	—	1,7	9,8	650	8,3	29,1	9,22	15,1	6,0	19,8
80	—	9,29	—	—	2,1	11,3	(658 °K)	—	—	—	—	—	—
90	—	10,9	—	—	2,5	12,6	700	—	30,2	9,45	15,2	6,2	19,9
100	—	12,3	—	—	2,9	13,7	750	—	31,3	9,69	15,3	6,4	20,0
110	—	13,5	—	—	3,2	14,6	800	—	32,6	9,93	15,4	6,7	20,1
120	—	14,6	—	—	3,4	15,3	850	—	34,0	10,2	15,5	7,2	20,3
130	—	15,6	—	—	3,6	15,9	900	—	—	10,4	15,7	7,8	20,7
140	—	16,5	—	—	3,8	16,4	950	—	—	10,9	15,9	8,5	21,2
150	—	17,3	—	—	3,9	16,8	1000	—	—	10,9	16,1	9,3	21,7
160	—	18,0	—	—	4,0	17,2	1050	—	—	11,2	16,3	10,1	22,3
170	—	18,6	—	—	4,1	17,6	1100	—	—	11,4	16,6	—	—
180	—	19,2	—	—	4,1	17,9	1150	—	—	11,6	16,9	—	—
190	—	19,7	—	—	4,2	18,2	1200	—	—	11,9	17,3	—	—
200	—	20,2	—	—	4,3	18,4	1250	—	—	12,1	17,7	—	—
220	—	21,0	—	—	4,3	18,7							

где $\Delta l/l_0$ — относительное удлинение образца, измеренное dilatометрическим методом; $\Delta a/a_0$ — относительное изменение периода решетки, измеренное рентгеновским методом.

В работе [50] тепловое расширение алюминия выражено в приведенных координатах (рис. 80). Данные для алюминия в пределах ошибки эксперимента ложатся на одну кривую с данными для меди, серебра и золота.

На рис. 90 представлена температурная зависимость параметра Грюнайзена. При $T < 40^\circ \text{K}$ наблюдается значительный разброс данных различных авторов. Однако все они указывают на рост γ при понижении температуры. На этот же рисунок нанесена теоретическая кривая $\gamma = f(T)$, вычисленная в работе [32], из упругих постоянных и их производных по давлению. Она почти не зависит от температуры и согласуется с экспериментальными данными только в узкой области $20 \div 40^\circ \text{K}$.

В работе [136] вычислены параметры Грюнайзена γ_i для различных частот акустических ветвей фононного спектра в направлениях [100], [110], [111]. Отмечена незначительная анизотропия. Все значения γ_i изменяются в интервале $1,0 \div 1,5$.

Подгруппа скандия

Скандий. Скандий имеет две кристаллографические модификации: плотнейшую гексагональную ниже 1608°K и объемноцентрированную кубическую при более высоких температурах [79]. Зависимость параметров решетки от температуры изучалась в работе [139] от 300 до 1280°K , т. е.

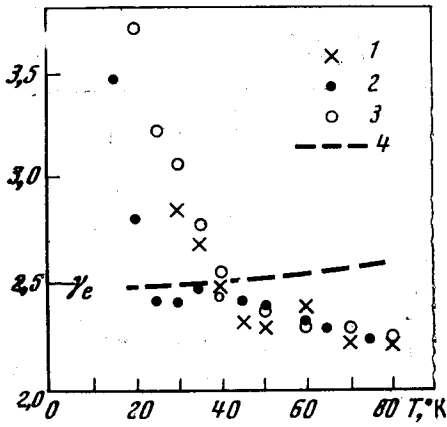


Рис. 90. Зависимость $\gamma = f(T)$ для алюминия
1 — [45], 2 — [54], 3 — [127], 4 — теоретическая кривая [32]

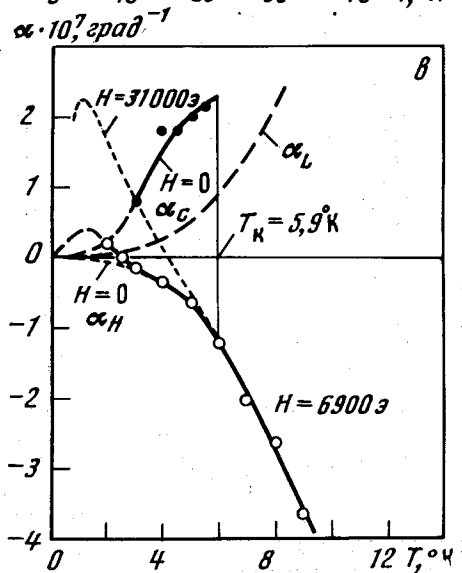
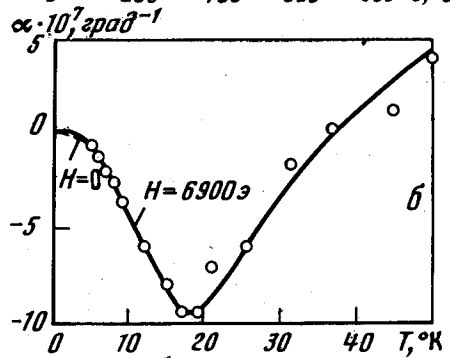
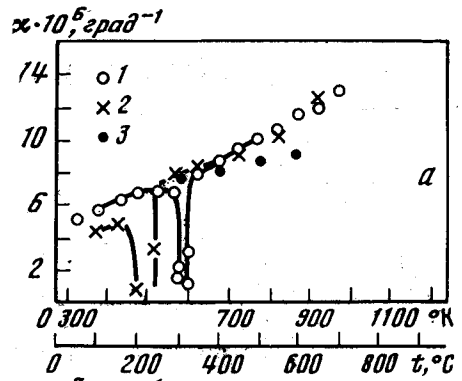


Рис. 91. Зависимость $\alpha = f(T)$ для лантана
а — высокие температуры:
1 — нагрев [142], 2 — охлаждение [142], 3 — [139]
б — низкие температуры [143]
в — фрагмент рис. «б» в увеличенном масштабе
Нормальная фаза α_H : $H=0$, получена экстраполяцией, $H=6900$ э, $H=31000$ э, сверхпроводящая фаза α_C , решеточный вклад (теоретическая кривая) α_L

в области существования гексагональной фазы. Чистота исследуемого образца была 99,889%. Основные примеси: другие редкоземельные элементы, Са, Mg, Si $< 0,01\%$, Та $< 0,1\%$, С — $(5 \div 25) \cdot 10^{-5}\%$, N — $(2 \div 45) \cdot 10^{-5}\%$. Значения коэффициентов расширения, вычисленные из данных для постоянных решетки, приведены в табл. 17.

Иттрий. Кристаллическая структура иттрия аналогична структуре скандия. Температура перехода гексагональной модификации в кубическую равна 1768° К [79]. Коэффициент теплового расширения в температурной области 10—273° К изучался на dilatометре типа Хеннинга [87]. Исследуемый образец чистотой 99,0% отжигался в танталовых ампулах в вакууме 24 часа при 1300° С. Значения коэффициента расширения для более высокой

температуры вычислялись из данных о температурной зависимости постоянных решетки [139]. Чистота образца, исследованного в этой работе, была 99,888%. Основные примеси: другие редкоземельные элементы; Ca, Mg, Si < 0,01%, Ta — 0,4%, C — $(5 \div 25) \cdot 10^{-5}\%$, N — $(2 \div 45) \cdot 10^{-5}\%$, H — $1,3 \cdot 10^{-4}\%$, O — $4,8 \cdot 10^{-4}\%$. Значения коэффициента расширения приведены в табл. 17.

По данным работы [140] α_{\parallel} проходит через максимум, а α_{\perp} через минимум, при $T \simeq 180^{\circ}\text{K}$. Появление экстремумов на кривых $\alpha = f(T)$ авторы объясняют изменением топологии поверхности Ферми. Однако этот результат не согласуется с данными других работ и требует, по-видимому, дополнительного исследования.

Лантаноиды

Группа лантаноидов состоит из 15 элементов. Их размещение в периодической системе дано в работе [79]. Тепловое расширение различных лантаноидов изучено не одинаково. Если тепловое расширение лантана, церия, гадолиния, диспрозия изучено сравнительно полно, то о тепловом расширении прометия ничего не известно.

Лантан. Тепловое расширение лантана исследовалось в работах [139, 141—144]. Краткие сведения, характеризующие эти работы, даны в табл. 18. Экспериментальные данные приведены на рис. 91, а. На графике видно, что лантан при $T \sim 560^{\circ}\text{K}$ имеет фазовый переход, который соответствует полиморфному превращению из низкотемпературной фазы гексагональной плотной упаковки $\alpha\text{-La}$ в высокотемпературную — гранецентрированную кубическую $\beta\text{-La}$. Фазовое превращение сопровождается большим гистерезисом. При нагревании переход происходит резко и соответствует температуре $\sim 580^{\circ}\text{K}$; при охлаждении превращение совершается плавно в температурной области $470\text{—}570^{\circ}\text{K}$. Значения коэффициента расширения даны в табл. 19.

Таблица 18

Характеристика работ по исследованию теплового расширения лантана

Литературный источник	Метод исследования	Температурный интервал, $\Delta T, ^{\circ}\text{K}$	Характеристика образца
[141], 1943	Компараторный	100—700	Чистота 99,2%
[144], 1953	Интерференционный	100—340	Чистота $\sim 99\%$
[142], 1957	Интерференционный	273—1000	Чистота 99,936%, основные примеси: C—0,02%, N—0,004%, Ca—0,04%
[139], 1961	Рентгеновский	320—900	Чистота 99,8%, основные примеси: другие редкоземельные элементы, Ca, Mg, Si < 0,01%, Ta < 0,1%, C— $5 \div 25 \cdot 10^{-5}\%$, N— $2 \div 45 \cdot 10^{-5}\%$
[143], 1968	Емкостной	1,5—37	Чистота 99,9%, основные примеси: Nd—0,2%, Ni—0,05%, Cr—0,02%, Mn—0,01%

При $5,95^{\circ}\text{K}$ $\beta\text{-La}$ переходит в сверхпроводящее состояние. Тепловое расширение $\beta\text{-La}$ в нормальном и сверхпроводящем состоянии было изучено в работе [143]. Коэффициент расширения нормальной фазы $\alpha^{\text{н}}$ измерялся в магнитном поле $H = 6900 \text{ э}$, при котором сверхпроводящее состояние полностью разрушается. В области температур $2\text{—}37^{\circ}\text{K}$ $\alpha^{\text{н}}$ имеет отрицательное значение (рис. 91, б). Большая магнитострикция ниже $6,5^{\circ}\text{K}$ искажает данные теплового расширения лантана, полученные в магнитном поле. В связи с этим была проведена экстраполяция α к 0°K при $H = 0$, которая показана на рис. 91, б, в. Зависимость электронного параметра Грюнайзена от температуры, вычисленная с помощью экстраполяционной кривой

Значения линейных коэффициентов теплового расширения лантаноидов ($\alpha \cdot 10^6 \text{ град}^{-1}$)

T, °K	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd		Tb
	α -фаза	β -фаза	α -фаза	α -фаза		α -фаза	α -фаза	α -фаза		α -фаза
	$\alpha_{\text{ср}}$	$\alpha_{\text{ср}}$	$\alpha_{\text{ср}}$	$\alpha_{\text{ср}}$	α	$\alpha_{\text{ср}}$	α	$\alpha_{\text{ср}}$		$\alpha_{\text{ср}}$
5	—	-4,0	—	—	—	—	—	—	—	—
10	—	-8,6	—	2,9	—	—	—	—	—	—
15	—	5,0	—	2,9	—	—	—	—	—	—
20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
40	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
60	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
70	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
80	2,2	—	—	—	—	—	—	—	—	—
90	2,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—
100	3,3	—	6,5	7,9	—	—	—	5	—	—
110	3,6	—	6,4	—	—	—	—	—	—	—
120	3,9	—	6,3	7,8	—	—	—	—	—	—
130	4,0	—	6,1	7,7	—	—	—	—	—	—
140	4,1	—	6,0	7,6	—	—	—	—	—	—
160	4,2	—	5,8	7,3	—	—	—	—	—	—
180	4,3	—	5,7	7,1	—	—	—	—	—	—
200	4,4	—	5,6	7,0	—	—	—	6	—	—
220	4,5	—	5,5	7,0	—	—	—	—	—	—
240	4,6	—	5,4	7,0	—	—	—	—	—	—
260	4,7	—	5,3	7,0	—	—	—	—	—	—
280	4,8	—	5,2	7,0	—	—	—	—	—	—
300	5,0	—	5,0	7,0	9,0*	10,4	34,2**	—	—	7,0
350	5,3	γ -фаза	5,0	7,0	—	—	29,6	—	—	8,0
400	5,7	6,2	5,0	7,0	—	—	25,7	6,6	—	8,6
450	6,2	6,2	5,1	7,1	—	—	22,6	7,3	—	9,1
500	6,8	6,2	5,2	7,2	—	—	20,5	7,8	—	9,5
550	β -фаза	6,2	5,4	7,4	—	—	19,4	8,2	—	9,8
600	—	6,2	5,7	7,6	—	—	19,4	α_{\perp} 6,3	α_{\parallel} 12,5	10,0
650	8,2	6,4	6,1	7,9	—	—	—	6,3	12,7	10,2
700	8,9	6,7	6,5	8,2	—	—	—	6,4	13,0	10,5
750	9,6	7,1	6,9	8,5	—	—	—	6,7	13,1	10,8
800	10,3	7,6	7,3	8,9	—	—	—	7,3	13,1	11,1
850	10,9	8,1	7,8	9,3	—	—	—	8,0	13,0	11,5
900	11,4	8,6	—	9,8	—	—	—	10,3	—	—
950	11,8	9,1	—	10,5	—	—	—	11,0	—	—
1000	12,1	—	—	11,3	—	—	—	11,9	—	—
1050	12,3	—	—	12,4	—	—	—	13,2	—	—
1100	—	—	—	13,4	—	—	—	14,6	—	—
1150	—	—	—	—	—	—	—	16,1	—	—

* См. текст, стр. 133. ** Получено интерполяцией.

для $\alpha_{H=0} = f(T)$, дана на рис. 92. При $T = 0^\circ \text{K}$ $\gamma_e^H = -1,2$. Появление отрицательного коэффициента расширения у β -La обусловливается электронным эффектом и может быть объяснено следующим образом. Волновые функции валентных электронов частично перекрываются волновыми функциями 4 f -состояний. При нагревании в результате возбуждения электроны из таких состояний переходят в состояния, более близкие к 5 d -состояниям, что сопровождается упрочнением связей. В результате объем уменьшается.

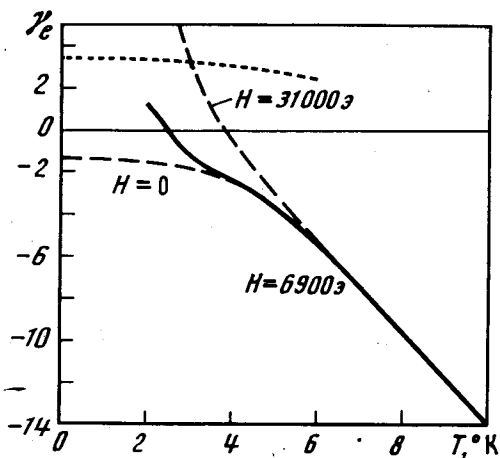


Рис. 92. Зависимость $\gamma_e = f(T)$ для лантана

Нормальная фаза [143]: при $H = 0$ (получена экстраполяцией), $H = 6900$ э, $H = 31000$ э; сверхпроводящая фаза — штриховая линия

Электронный параметр Грюнайзена для сверхпроводящего состояния можно вычислить из соотношения (гл. 1, § 5) [143]

$$\gamma_e^c = 1/3 (\gamma_e^H - 2z), \quad (3.9)$$

где

$$z = \frac{\partial \ln T_K}{\partial \ln V}.$$

Для определения z воспользуемся соотношением Эренфеста

$$\frac{\partial T_K}{\partial P} = \frac{V(\beta^H - \beta^c)}{\frac{1}{T}(C^H - C^c)}.$$

Зная скачок объема и теплоемкости в точке перехода и заменив $\frac{\partial}{\partial P}$ на $-\frac{\partial}{\partial V}$, получаем

$$z = \frac{\partial \ln T_K}{\partial \ln V} = (-6 \pm 0,5).$$

Подставив в (3.9) полученный результат для z и значения γ_e^H , взятые с графика рис. 92, можно вычислить γ_e^c . Результаты вычисления показаны на рис. 92 штриховой кривой. γ_e^c остается положительным во всей области существования сверхпроводящего состояния, что соответствует положительному коэффициенту расширения α_e^c (рис. 91, в).

Церий. Церий существует в нескольких кристаллографических модификациях [79]. При низких температурах устойчивыми являются α -фаза, имеющая гранецентрированную кубическую структуру, и β -фаза, имеющая структуру гексагональной плотнейшей упаковки [145]. В температурной области 263 — 998°K γ -фаза церия имеет гранецентрированную кубическую структуру, которая при более высоких температурах переходит в объемноцентрированную кубическую ε -фазу.

Полиморфные превращения происходят с большим гистерезисом. Изменение объема, которым сопровождается переход из одной модификации в другую, подробно изучено в работе [141] и показано на рис. 93. Тепловое расширение церия в широкой области температур исследовалось в работах [95, 139, 142, 146]. Сведения об этих работах даны в табл. 20. Экспериментальные результаты для коэффициента расширения γ -Ce показаны на рис. 94, а. Данные различных авторов практически совпадают. Значения α приведены в табл. 19.

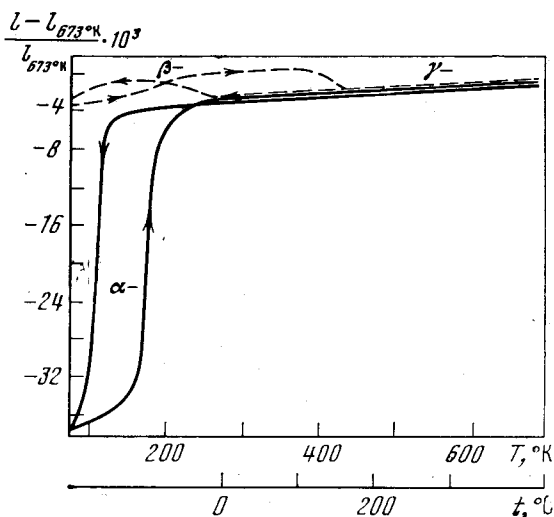


Рис. 93. Изменение относительного удлинения церия при фазовых превращениях (стрелками указаны нагрев и охлаждение) [141]

При 12,5° К в β -Ce происходит антиферромагнитное упорядочение спинов 4 f -электронов. Из рис. 94, б видно, что коэффициент расширения при $T \simeq 13^\circ$ К меняет знак, становясь отрицательным. По-видимому, изменение знака α связано с антиферромагнитным упорядочением [95, 146]. На основании этого предположения в работе [147] была сделана попытка теоретически рассчитать магнитный вклад в тепловое расширение (гл. 1, § 6). Расчеты сделаны в предположении, что электронный вклад мал по сравнению с магнитным. Было рассмотрено взаимодействие f -электронов различных атомов. Возможны два случая: 1) f -электроны образуют валентную зону, 2) f -электроны занимают виртуальные состояния. Температурная зависимость коэффициента расширения, вычисленная в предположении один и два показана на рис. 94, б. Кривая, рассчитанная в предположении 1), не согласуется с экспериментальной кривой ниже 14° К. Предположение 2) при-

Таблица 20

Характеристика работ по исследованию теплового расширения церия

Литературный источник	Метод исследования	Температурный интервал, ΔT , °С	Характеристика образца
[141], 1943 [142], 1957	Компараторный Интерференционный	78—673 273—1000	Чистота 99,6% Чистота 99,33%, основные примеси: С—0,02%, N—0,04%, Са—0,04%, La—0,05%, Nd—0,4%; Fe—0,04%, Si—0,03%, Pr—0,05%
[139], 1961	Рентгеновский	323—900	Чистота 99,8%, основные примеси: другие редкоземельные элементы; Са, Mg, Si < 0,01%, Та < 0,1%. С—5÷25·10 ⁻⁵ % N—(2÷45)·10 ⁻⁵ %
[95, 146], 1963	Оптический	1,5—14	Чистота 99,5%

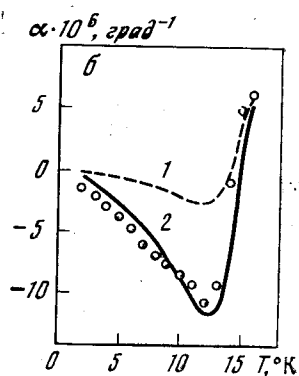
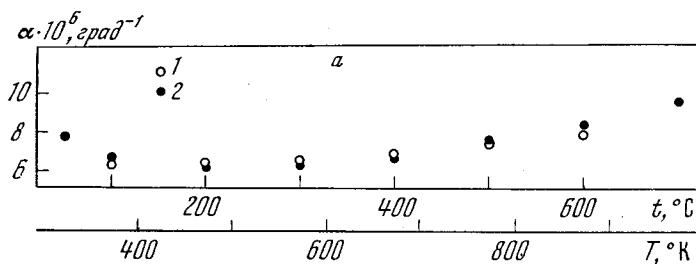


Рис. 94. Зависимость $\alpha = f(T)$ для
 а — γ -церия: 1 — [139], 2 — [142]; б — β -церия экспериментальные
 данные [95, 146]; 1, 2 — теоретические кривые [147]

водит к удовлетворительному согласованию теории и эксперимента. Отсюда следует, что f -электроны в церии занимают виртуальные состояния.

Ранее указывалось (гл. 1, § 4), что знак коэффициента расширения определяется знаком параметра Грюнрайzenа; в данном случае — «магнитным» параметром Грюнрайzenа γ_m , который для предположения 2) записывается в виде

$$\gamma_m = \frac{\partial \ln \Gamma}{\partial \ln V} - \frac{\partial \ln m^*}{\partial \ln V} + 1 - V \pi \operatorname{ctg}(n_+ \pi) \frac{\partial n_+}{\partial V},$$

где n_+ — число электронов на атом со спином, направленным вверх. При расчете принималось, что $\frac{\partial \ln \Gamma}{\partial \ln V} \sim 1,8$; $\frac{\partial \ln m^*}{\partial \ln V} = -0,6$. Следовательно, знак γ_m определяется знаком $\frac{\partial n_+}{\partial V}$. Поскольку γ_m отрицательно, то $\frac{\partial n_+}{\partial V} > 0$, т. е. число электронов со спином, направленным вверх, увеличивается при увеличении объема.

Празеодим. Празеодим имеет две модификации: низкотемпературную с гексагональной плотной упаковкой α -Pr и высокотемпературную с объемноцентрированной кубической β -Pr. Полиморфное превращение происходит при 1091°K с очень небольшим изменением объема $\sim 0,1\%$ [142]. Тепловое расширение изучено только для α -модификации. Исследования при высоких температурах проводились в работах [139, 142] рентгеновским и интерференционным методами. Чистота исследуемых образцов в первом случае была $99,8\%$; основные примеси: другие редкоземельные элементы, Ca, Mg, Si $< 0,01\%$, Ta $< 0,1\%$, C — $(5-25) \cdot 10^{-5}\%$, N — $(2-45) \cdot 10^{-5}\%$, H — $1 \cdot 10^{-5}\%$, O — $8 \cdot 10^{-4}\%$; во втором случае — $99,72\%$ (основные примеси: C — $0,03\%$, N — $0,05\%$, La — $0,01\%$, Nd — $0,02\%$, Fe — $0,006\%$, Si — $0,03\%$, Ta — $0,03\%$, Ce — $0,1\%$). Полученные результаты сравниваются на рис. 95. Расхождение значений коэффициентов расширения, по данным различных авторов, достигает 50% при $\sim 370^\circ \text{K}$. При низких температурах коэффициент расширения ведет себя несколько необычно, возрастая с понижением температуры (табл. 19) [144]. В табл. 19 даны значения коэффициентов расширения. Тепловое расширение α -Pr имеет значительную анизотропию. При 450°C $\alpha_{\parallel} = 11,2 \cdot 10^{-6} \text{ grad}^{-1}$, $\alpha_{\perp} = 4,5 \cdot 10^{-6} \text{ grad}^{-1}$ [139].

Неодим. Тепловое расширение неодима изучено в работах [95, 139, 142, 144, 146], характеристика которых дана в табл. 21. Полученные результаты относятся к низкотемпературной модификации неодима α -Nd, имеющей структуру гексагональной плотной упаковки, и представлены на рис. 96, а, б. При высоких температурах данные работ [139, 142] согласуются между собой до 700°K . При дальнейшем увеличении температуры коэффициент расширения, согласно [139], возрастает быстрее и при $T \sim 950^\circ \text{K}$ превышает значения α , по данным работы [142], в полтора раза. Тепловое расширение α -неодима крайне анизотропно. Расширение в направлении, параллельном

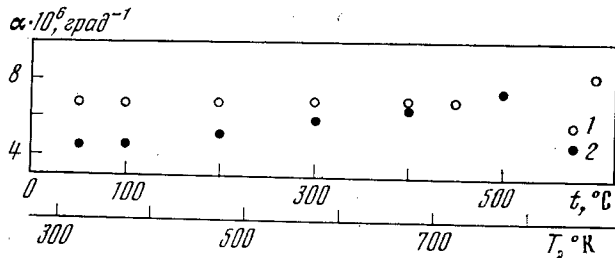
Характеристика работ по исследованию теплового расширения неодаима

Литературный источник	Метод исследования	Температурный интервал, ΔT , °K	Характеристика образца
[144], 1953	Интерференционный	100—340	Чистота 99%
[142], 1957	Интерференционный	300—1100	Чистота 99,73%, основные примеси: С—0,02%, N—0,06%, Ca—0,01%, Pr—0,08%, Fe—0,006%, Si—0,025%, Ta—0,05%, Sm—0,06%
[139], 1961	Рентгеновский	300—900	Чистота 99,8%, основные примеси: другие редкоземельные элементы Ca, Mg, Si < 0,01%, Ta < 0,1%, С— $5 \div 25 \cdot 10^{-5}\%$, N— $2 \div 45 \cdot 10^{-5}\%$, H— $4 \cdot 10^{-5}\%$, O— $1,9 \cdot 10^{-3}\%$
[95, 146], 1963	Оптический	1,5—14	Чистота лучше, чем 99,5%

оси «с», больше, чем в перпендикулярном. При 573°K $\alpha_{\parallel} = 11,0 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$, $\alpha_{\perp} = 5,8 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$. Значения средних коэффициентов расширения приведены в табл. 19.

При $\sim 7^\circ \text{K}$ коэффициент расширения скачком переходит в область отрицательных значений (рис. 96, б). По-видимому, это соответствует антиферромагнитному упорядочению спинов 4 *f*-электронов аналогично церию

Рис. 95. Зависимость $\alpha = f(T)$ для празеодима
1 — [139], 2 — [142]



[95, 146]. Однако теоретический расчет температурной зависимости коэффициента расширения по схеме, использованной для расчета коэффициента расширения β -церия, не дал удовлетворительных результатов [147]. Тепловое расширение в области $15 \div 100^\circ \text{K}$, к сожалению, не изучено.

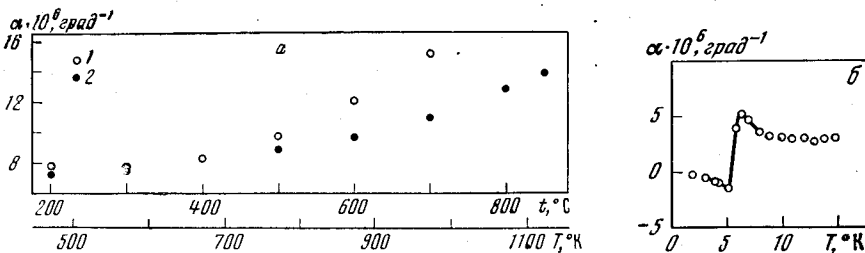


Рис. 96. Зависимость $\alpha = f(T)$ для неодаима

а — высокие температуры: 1 — [139], 2 — [142]; б — низкие температуры [146]

Переход в высокотемпературную объемноцентрированную кубическую модификацию β -Nd происходит при $T = 941^\circ \text{K}$ [139] и сопровождается незначительным изменением объема $\sim 0,1\%$ [142].

Прометий. Тепловое расширение прометия было оценено на основании линейной зависимости коэффициентов расширения редких земель от их атомного номера (рис. 105) [28]. Проведенная оценка дала значение: $\alpha = 9,0 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ при $T \approx 300^\circ \text{K}$.

Характеристика работ по исследованию теплового расширения гадолиния

Литературный источник	Метод исследования	Температурный интервал, ΔT , °С	Характеристика образца
[148], 1952	—	78—573	Чистота 99,8%
[144], 1953	Интерференционный	100—340	Чистота ~99,7%
[149], 1954	Рентгеновский	106—349	Чистота 99,8%, основные примеси: Ca—0,02%, Nd—0,05%, Sm—0,1%, Tb—0,02%, отожжен в вакууме 30 часов при 550 °С
[142], 1957	Интерференционный	78—1273	Чистота 99,63%, основные примеси: Ca—0,04%, Fe—0,01%, Si—0,01%, Ta—0,3%, Mg—0,01%
[150], 1960	Компараторный	78—750	Чистота 99,9%, основные примеси: Fe < 0,005%, другие редкоземельные элементы — 0,1%
[139], 1961	Рентгеновский	273—920	Чистота 99,89%, основные примеси: другие редкоземельные элементы, Ca, Mg, Si < 0,01%, Ta—0,1%, C— $5 \div 25 \cdot 10^{-5}\%$, N— $2 \div 45 \cdot 10^{-5}\%$
[151, 152], 1962, 1963	Емкостной	100—350	Металлические примеси < 0,2%, монокристалл
[153], 1963	Рентгеновский	100—350	Чистота 99,9%, основные примеси: другие редкоземельные элементы < 0,1%
[95, 146], 1964	Оптический	1,5—14	Чистота 99,5%
[154], 1965	Тензометрический	78—300	Монокристалл, чистота не охарактеризована

Самарий. Тепловое расширение α -самария (ромбическая решетка) было измерено Гшнейднером. Работа его не опубликована. Значение коэффициента расширения приведено в [28] и равно $\alpha_{cp} = 10,4 \cdot 10^{-8} \text{ град}^{-1} (T \approx 300^\circ \text{K})$

Европий. Коэффициент теплового расширения европия вычислен из температурной зависимости параметра решетки, которая была исследована в работе [139]. Чистота исследуемого образца была ~99,86%. Основные примеси: другие редкоземельные металлы, Ca, Mg, Si < 0,01%, Ta < 0,1%, C — $(5 \div 25) \cdot 10^{-5}\%$, N — $(2 \div 45) \cdot 10^{-5}$. Значения коэффициента расширения, приведенные в табл. 19, относятся к низкотемпературной объемноцентрированной кубической модификации.

Гадолиний. В широкой области температур гадолиний имеет гексагональную структуру (α -Gd). При $T = 1535^\circ \text{K}$ его решетка перестраивается в объемноцентрированную кубическую (β -Gd). Исследования теплового расширения относятся к гексагональной модификации α -гадолиния [139, 142, 144, 148—154]. Краткие сведения об этих работах даны в табл. 22. Экспериментальные значения коэффициента расширения для α_{cp} приведены на рис. 97, а. Для температур выше 400°K данные различных авторов отличаются не более чем на ~12%. Усредненные значения α приведены в табл. 19.

Гадолиний является ферромагнетиком с температурой Кюри 289°K . Вблизи этой температуры наблюдается аномалия коэффициента расширения (рис. 97, а, б), которая вызвана появлением спонтанной магнитострикции в ферромагнитном состоянии. Анизотропия магнитострикции приводит к тому, что α_{\perp} увеличивается, а α_{\parallel} резко уменьшается при 289°K . Изменение коэффициента расширения при температуре Кюри определяется соотношением [155]

$$\Delta\alpha = \left(\frac{\partial\lambda}{\partial H} \right)_T \left(\frac{\partial\sigma}{\partial T} \right)_H / \left(\frac{\partial\sigma}{\partial H} \right)_T, \quad (3.10)$$

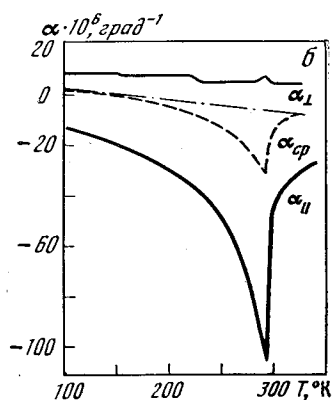
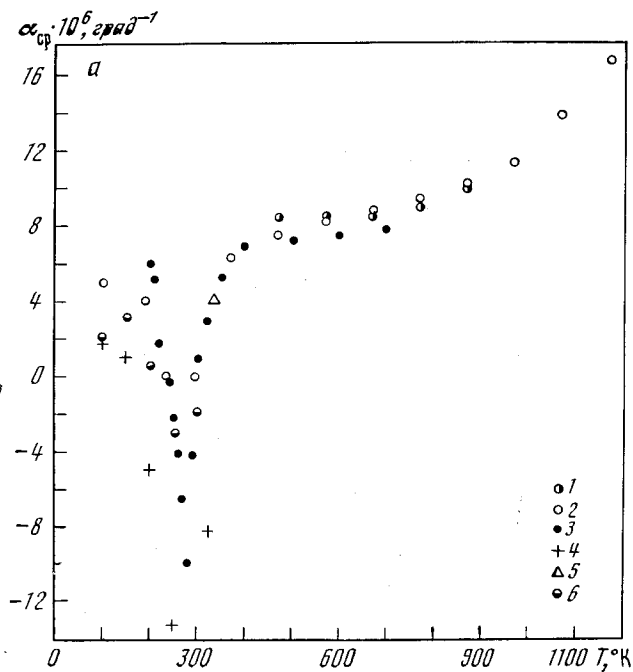


Рис. 97. Зависимость $\alpha = f(T)$ для гадолиния
 $a - 1 - [139], 2 - [142], 3 - [150], 4 - [152], 5 - [153], 6 - [154]$
 $b - [152], \text{монокристалл, штрихпунктир} - \text{теоретическая кривая без учета влияния магнитострикции}$

где σ — намагниченность вещества; λ — магнитострикция. В работе [152] показано, что $\left(\frac{\partial \lambda}{\partial H}\right)_T$ в направлении, параллельном оси «с», положительно, а в направлении, перпендикулярном оси «с», — отрицательно. Поскольку $\frac{\partial \sigma}{\partial T} / \frac{\partial \sigma}{\partial H} < 0$, из (3.10) следует, что α_{\parallel} будет уменьшаться, а α_{\perp} увеличиваться при переходе через точку Кюри. Полученный результат согласуется с экспериментальными данными (рис. 97, б). Таким образом, анизотропия теплового расширения вблизи точки Кюри обусловлена анизотропией спонтанных деформаций решетки, имеющих обменную природу [155]. Для поликристаллического образца $\Delta\alpha_{\text{расч.}} = -8,4 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$, $\Delta\alpha_{\text{эксп.}} = -14 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$. Изменение размера образца за счет спонтанной магнитострикции $(\Delta l/l)_{\text{м.ст.}}$ определяется площадью между экспериментальной кривой $\alpha_{\text{ср.}} = f(T)$ вблизи температуры перехода и кривой, рассчитанной из соотношения Грюнайзена для этой области температур [150] (штрихпунктирная кривая на рис. 97, б). Для гадолиния $(\Delta l/l)_{\text{м.ст.}} = 8,9 \cdot 10^{-4}$. Следовательно, при переходе гадолиния в ферромагнитное состояние происходит относительное увеличение объема $(\Delta V/V)_{\text{м.ст.}} = 26,7 \cdot 10^{-4}$.

Вторая нерегулярность, наблюдаемая на кривой $\alpha_{\perp} = f(T)$, относится к температуре $\sim 225^\circ \text{K}$, при которой направление легкого намагничивания внезапно смещается из плоскости, перпендикулярной оси «с» [150]. Несколько позже аналогичная нерегулярность была обнаружена для α_{\parallel} в работе [154].

Поскольку коэффициенты теплового расширения в направлениях, параллельном и перпендикулярном оси «с», имеют разные знаки, в кристалле должно быть направление, в котором $\alpha = 0$. Для гексагональной структуры угол между этим направлением и осью «с» определяется как [156] $\text{tg}^2 \varphi = -\alpha_{\parallel} / \alpha_{\perp}$. Температурная зависимость этого угла показана на рис. 98, кривая 2 [157]. Полученные результаты согласуются с магнитной структурой гадолиния, которая характеризуется направлением магнитных моментов. Выше 248°K магнитные моменты направлены вдоль оси «с». С понижением температуры направление магнитных моментов изменяется, образуя угол φ с осью «с», который проходит через максимум $\varphi_{\text{max}} = 75^\circ$ при 195°K

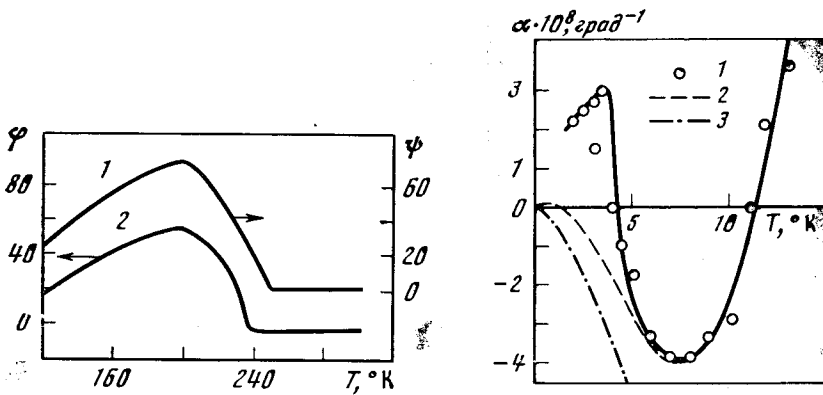


Рис. 98. Зависимость угла ψ (1) и угла φ (2) от температуры [157]

Рис. 99. Зависимость $\alpha = f(T)$ для гадолиния [95]

1 — экспериментальные значения; 2 — оценочная кривая для чистого гадолиния, 3 — магнитный вклад, α_m (теоретическая кривая)

(рис. 98, кривая 1) [158]. Ход кривых $\varphi = f(T)$ и $\psi = f(T)$ одинаков. Это означает, что кристаллическая структура вдоль направлений магнитных моментов стабильна ($\alpha = 0$).

В области низких температур коэффициент расширения гадолиния еще дважды меняет знак (рис. 99) при температурах, равных $\sim 11,5$ и $\sim 4,2^\circ \text{K}$ [95]. Максимум на кривой $\alpha = f(T)$ при $\sim 4^\circ \text{K}$ объясняется, по-видимому, наличием примесей в гадолинии, в частности Gd_2O_3 . Оценка показывает, что для чистого гадолиния максимум исчезает, и кривая становится более плавной (пунктирная кривая рис. 99).

В работе [159] было показано, что тепловое расширение гадолиния при низких температурах определяется в основном электронным и магнитным вкладом (гл. 1, § 5,6), т. е.

$$\alpha = AT + BT^{3/2} + \dots, \quad (3.11)$$

где AT — электронный вклад в коэффициент теплового расширения; $BT^{3/2}$ — магнитный вклад в коэффициент расширения.

Разделить эти два механизма можно, проводя исследование теплового расширения в умеренных магнитных полях. В магнитном поле магнитный член в (3.11) умножается на экспоненциальный множитель. Таким образом, влияние магнитного механизма подавляется, и тепловое расширение в основном определяется электронным вкладом.

Теоретически магнитный вклад в коэффициент расширения можно оценить, используя данные для объемной зависимости температуры Кюри. Из [159] известно, что $\frac{d \ln T_K}{d \ln V} = 1,6$, следовательно, $\gamma_m = -1,6$ (гл. 1, § 6). Вычисленная зависимость $\alpha_m = f(T)$ показана на рис. 99 штрихпунктирной линией.

Из всего сказанного следует, что область отрицательных значений коэффициента расширения при $T < 11^\circ \text{K}$ определяется магнитным вкладом в тепловое расширение гадолиния.

Тербий. Тербий имеет две кристаллографические модификации: низкотемпературную — гексагональную $\alpha\text{-Tb}$ и высокотемпературную — объемноцентрированную кубическую $\beta\text{-Tb}$. Температура полиморфного превращения равна 1589°K [79]. Данные о тепловом расширении есть только для гексагональной модификации [139, 142, 160]. Измерения проводились рентгеновским и интерференционным методами. Чистота исследуемых образцов в [139] $\sim 99,98\%$ (основные примеси: другие редкоземельные элементы,

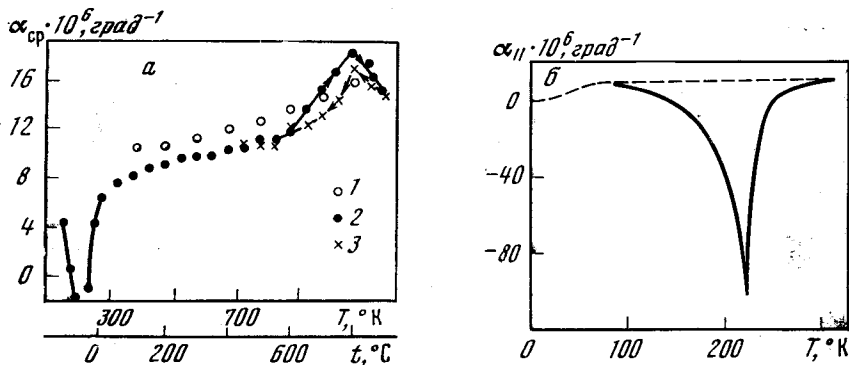


Рис. 100. Зависимость $\alpha = f(T)$ для тербия

a — высокие температуры:

1 — [139], 2, 3 — [142] (стрелками указаны нагрев и охлаждение)

b — низкие температуры [160]

Ca, Mg, Si < 0,01%, Ta < 0,1%, C — $(5 \div 25) \cdot 10^{-5}\%$, N — $(2 \div 45) \cdot 10^{-5}\%$; в [142] — 99,86% (основные примеси: Ca — 0,04%, Dy — 0,05%, Gd — 0,05%). Экспериментальные результаты показаны на рис. 100, *a*. Расхождение между данными различных авторов составляет $\sim 22\%$. Значения, приведенные в табл. 19, получены по наиболее достоверным данным. В работе [142] в области 970—1120° К на кривой $\alpha = f(T)$ наблюдалась некоторая аномалия, сопровождающаяся гистерезисом. Природа этой аномалии осталась невыясненной.

Тербий является ферромагнетиком с температурой Кюри $\sim 233^\circ$ К. Вблизи этой температуры коэффициент расширения резко падает, принимая отрицательные значения (рис. 100, *a*, *b*). Минимальное значение коэффициента расширения в направлении главной оси соответствует температуре 224° К и равно: $\alpha_{|| \text{ min}} = -104 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ [160]. Как и в случае гадолиния, аномалия коэффициента расширения вызвана спонтанной магнитострикцией, обусловленной действием обменных сил при магнитном упорядочении ниже 233° К. Отрицательные значения $\alpha_{||}$ согласуются с положительными значениями $\frac{d\lambda}{dH}$ в том же направлении (3.10) [160].

Таблица 23

Характеристика работ по исследованию теплового расширения диспрозия

Литературный источник	Метод исследования	Температурный интервал, $\Delta T, ^\circ\text{K}$	Характеристика образца
[161], 1952	—	180—570	Чистота $\sim 99,9\%$
[144], 1953	Интерференционный	100—340	Чистота $\sim 99\%$
[149], 1954	Рентгеновский	48—302	Чистота $\sim 99,92\%$; основные примеси: Ca — следы, Ho — 0,01%, Y — 0,07%, Fe, Ta, Mg — следы
[142], 1957	Интерференционный	100—1170	Чистота $\sim 99,09\%$; основные примеси: C — 0,01%, N — 0,003%, Ca — 0,2%, Fe — 0,005%, Si — 0,02%, Ta — 0,5%, Tb — 0,1%, Ho — 0,05%, Er — 0,02%
[139], 1961	Рентгеновский	273—950	Чистота $\sim 99,87\%$; основные примеси: другие редкоземельные элементы, Ca, Mg, Si < 0,01%, Ta < 0,1%, C — $5 \div 25 \cdot 10^{-5}\%$, N — $2 \div 45 \cdot 10^{-5}\%$
[153, 162], 1963	Рентгеновский	20—300	Чистота $\sim 99,9\%$; основные примеси: другие редкоземельные элементы — 0,1%

Диспрозий. В настоящее время известны три кристаллографические модификации диспрозия. Орторомбическая модификация является стабильной при температурах ниже 86°K [153]. Выше 86°K диспрозий имеет гексагональную структуру $\alpha\text{-Dy}$, которая переходит в объемноцентрированную кубическую $\beta\text{-Dy}$ при 1665°K [79]. Тепловое расширение диспрозия исследовано для двух модификаций: орторомбической и гексагональной [139, 142, 144, 149, 153, 161—163]. Краткие сведения об этих работах даны в табл. 23. Экспериментальные значения $\alpha_{\text{ср}}$ для $\alpha\text{-Dy}$ приведены на рис. 101. Расхождения между данными различных авторов $\sim 12\%$. Коэффициент расширения в области температур $920\text{—}1170^\circ \text{K}$ имеет несколько необычную петлю гистерезиса, происхождение которой до сих пор остается неясным. Значения коэффициента расширения даны в табл. 19. Тепловое расширение орторомбической модификации диспрозия характеризуется значительной анизотропией (см. табл. 19). При нагревании кристалл резко сжимается в направлении оси «а» и расширяется в направлении оси «b», т. е. нагревание сопровождается значительной деформацией кристалла. Анизотропия расширения гексагональной модификации $\alpha\text{-Dy}$ несколько меньше и возрастает с повышением температуры (см. табл. 19).

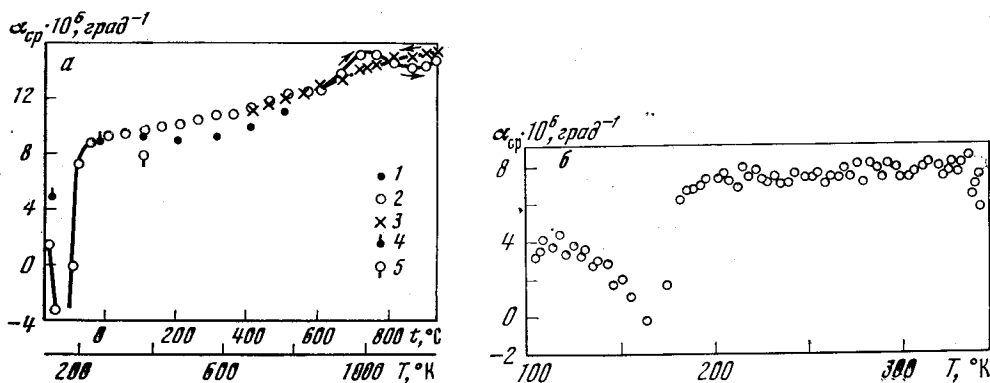


Рис. 101. Зависимость $\alpha = f(T)$ для α -диспрозия

a — высокие температуры

1 — [139], 2, 3 — [142], 4 — [149], 5 — [161] (стрелками указаны нагрев и охлаждение)

б — низкие температуры [144]

Известно, что α -диспрозий имеет два магнитных перехода [155]: ферромагнетик \rightarrow антиферромагнетик с температурой Кюри 85°K ; антиферромагнетик \rightarrow парамагнетик с температурой Нееля 179°K . На кривой $\alpha = f(T)$ (рис. 101, *a*) эти переходы не разрешены. Коэффициент расширения резко падает в области $80\text{—}200^\circ \text{K}$, принимая отрицательные значения. По-видимому, левая ниспадающая ветвь относится к превращению ферромагнетик \rightarrow антиферромагнетик, а правая возрастающая — к превращению антиферромагнетик \rightarrow парамагнетик. Рис. 101, *б* иллюстрирует изменение коэффициента расширения при переходе антиферромагнетик \rightarrow парамагнетик [144]. Анизотропия коэффициентов расширения диспрозия вызвана, по-видимому, анизотропной спонтанной деформацией решетки, которая является в результате действия обменных сил. Влияние магнитострикции на расширение диспрозия в области магнитных переходов подробно исследовано в [163].

Гольмий. Гольмий имеет две кристаллографические модификации: гексагональную $\alpha\text{-Ho}$ и объемноцентрированную кубическую $\beta\text{-Ho}$. Температура полиморфного превращения 1715°K [79]. Сведения о тепловом расширении гольмия относятся к гексагональной модификации [139, 153, 164, 165]. Характеристика этих работ дана в табл. 24. Значения коэффициен-

Характеристика работ по исследованию теплового расширения гольмия

Литературный источник	Метод исследования	Температурный интервал, $\Delta T, ^\circ\text{K}$	Характеристика образца
[139], 1961	Рентгеновский	400—1000	Основные примеси: другие редкоземельные элементы, Са, Mg. Si < 0,01%, Ta < 0,1%, C — $5 \div 25 \cdot 10^{-5}\%$, N — $2 \div 45 \cdot 10^{-5}\%$ Основные примеси: другие редкоземельные элементы — 0,1%. Монокристалл, чистота не охарактеризована Чистота 99,5%, отожжен в вакууме 10^{-6} мм рт. ст. в течение 10 час при $t=1000^\circ\text{C}$
[153], 1963	Рентгеновский	20—300	
[164], 1967	Тензометрический	4 — 300	
[165], 1970	Рентгеновский	77—300	

тов расширения, приведенные в табл. 19, вычислены из данных о температурной зависимости параметров решетки.

Известно, что гольмий имеет два магнитных превращения: ферромагнетик \rightarrow антиферромагнетик с температурой перехода 20°K и антиферромагнетик \rightarrow парамагнетик с температурой перехода 133°K [155]. Изменение главных коэффициентов расширения вблизи температуры фазовых переходов показано на рис. 102 [164]. Приведенные кривые дают, по-видимому, только качественное изменение $\alpha = f(T)$, так как абсолютные значения α

Рис. 102. Зависимость $\alpha = f(T)$ для гольмия [164]

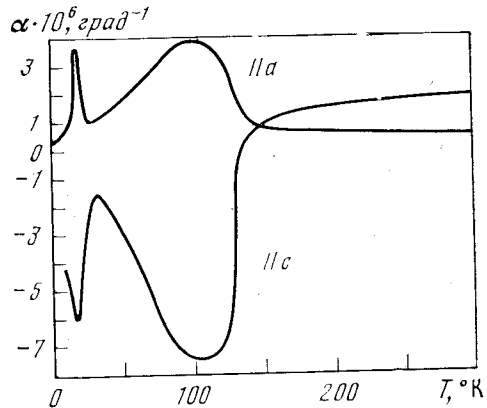
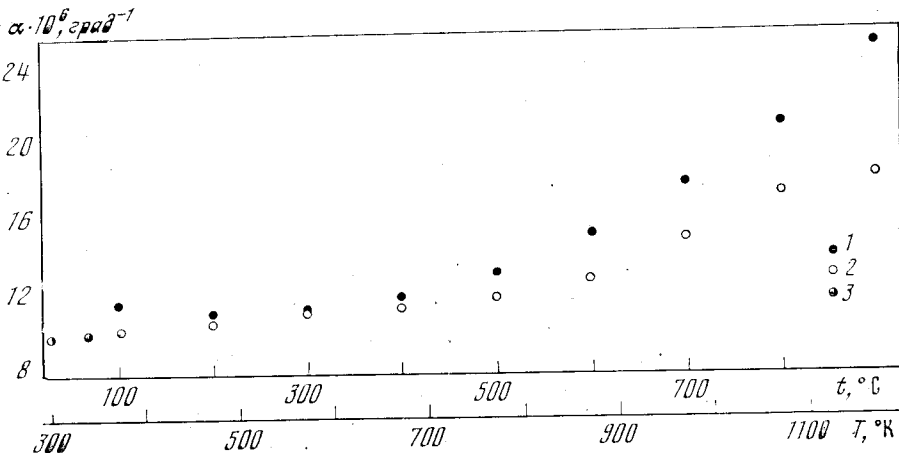


Рис. 103. Зависимость $\alpha = f(T)$ для эрбия
1 — [139], 2 — [142], 3 — [144]



Характеристика работ по исследованию теплового расширения эрбия

Литературный источник	Метод исследования	Температурный интервал, ΔT , °К	Характеристика образца
[144], 1953 [149], 1954	Интерференционный Рентгеновский	100—340 40—300	Чистота ~99% Чистота 99,96%; основные примеси: Ho < 0,02%, Y < 0,02%, Ca, Fe, Mg, Si — следы
[142], 1954	Интерференционный	273—1173	Чистота 99,81%; основные примеси: С—0,01%, N—0,01%, Ca—0,07%, Fe—0,03%, Si—0,04%, Dy—0,05%, Ho—0,01%, Tm—0,002%, Yb—0,01%
[139], 1961	Рентгеновский	273—1200	Чистота 99,87%; основные примеси: другие редкоземельные элементы, Ca, Mg, Si < 0,01%, Ta—0,1%, С— $5 \div 25 \cdot 10^{-5}\%$, N— $2 \div 45 \cdot 10^{-5}\%$
[167], 1963	Рентгеновский	20—300	Чистота 99,9%; основные примеси: другие редкоземельные элементы
[165], 1970	Рентгеновский	77—300	Чистота 99,4%, отожжен в вакууме $\sim 10^{-6}$ мм рт. ст. в течение 10 час при 1000 °С

не совпадают с данными других авторов по порядку величины¹. Переход из парамагнитного в антиферромагнитное состояние сопровождается скачком коэффициентов расширения: $\Delta\alpha_{\perp} = 12,9 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$; $\Delta\alpha_{\parallel} = -53,3 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ [165]. Согласно соотношению Эренфеста [13, гл. 1], из приведенных значений следует, что одноосные напряжения, приложенные вдоль главной оси кристалла, приводят к понижению температуры фазового перехода, в то время как напряжения в перпендикулярном направлении — к повышению. Приложение гидростатического давления сопровождается понижением температуры фазового перехода.

Эрбий. Тепловое расширение гексагональной модификации эрбия, которая является устойчивой до 2053° К [79], исследовано в работах [139, 142, 144, 149, 165, 167]. Краткая характеристика этих работ дана в табл. 25. Экспериментальные результаты для $\alpha_{\text{ср}}$ приведены на рис. 103. Данные различных авторов согласуются только в области средних температур. Значения $\alpha_{\text{ср}}$ даны в табл. 19 согласно работам [142, 144]. Для теплового расширения α -Er характерна значительная анизотропия. При $T = 300^\circ \text{К}$ $\alpha_{\parallel} = 19,3 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$, $\alpha_{\perp} = 6,6 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$.

При температуре фазового превращения из парамагнитного в антиферромагнитное состояние $\sim 84^\circ \text{К}$ коэффициенты расширения эрбия изменяются скачком [165]: $\Delta\alpha_{\perp} = 12,3 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$, $\Delta\alpha_{\parallel} = -29,7 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$. Следовательно, так же как в случае гольмия, одноосные напряжения в направлениях, перпендикулярном и параллельном главной оси кристалла, приводят к понижению или к повышению температуры фазового перехода соответственно.

Тулий. Тулий имеет две кристаллографические модификации: гексагональную α -Tm и объемноцентрированную кубическую β -Tm. Температура перехода равна 2123° К [79]. Значения коэффициентов теплового расширения, относящиеся к гексагональной модификации α -Tm, даны в табл. 19. Они вычислены из температурной зависимости параметров решетки, исследованной в работе [139]. Используемый для исследования образец содержал 99,86% основного вещества. Основные примеси: другие редкоземельные элементы, Ca, Mg, Si < 0,01%, Ta < 0,1%, С — $(5 \div 25) \cdot 10^{-5}\%$, N — $(2 \div 45) \cdot 10^{-5}\%$.

¹ Возможно, при вычислении коэффициента расширения в работе [164] вкралась опечатка, так как пересчитанные нами по их данным значения α имеют порядок величины несколько единиц $\cdot 10^{-5}$, что согласуется с данными других авторов.

Характеристика работ по исследованию теплового расширения иттербия

Литературный источник	Метод исследования	Температурный интервал ΔT , °К	Характеристика образца
[142], 1957	Интерференционный	273—900	Чистота 99,28%; основные примеси: С—0,06%, N—0,01%, Са—0,5%, Fe—0,05%, Si—0,05%, Та—0,03%, Cr—0,01%, Тm—0,01%, Lu—0,005%, Си — следы
[139], 1961	Рентгеновский	273—870	Чистота 99,87%; основные примеси: другие редкоземельные элементы, Са, Mg, Si < 0,01%, Та < 0,1%, С— $2 \div 25 \cdot 10^{-6}\%$, N— $2 \div 45 \cdot 10^{-6}\%$
[95, 146], 1963	Оптический	1,5—14	Чистота 99,5%

Иттербий. Низкотемпературная гранецентрированная кубическая модификация иттербия α -Yb переходит в высокотемпературную объемноцентрированную кубическую β -Yb при 1005°К [139]. Исследования теплового расширения относятся к низкотемпературной модификации α -Yb [95, 139, 142, 146]. Краткие сведения об этих работах приведены в табл. 26. Экспериментальные данные показаны на рис. 104, а. Данные различных авторов даже качественно не согласуются между собой. Полученные ими коэффициенты

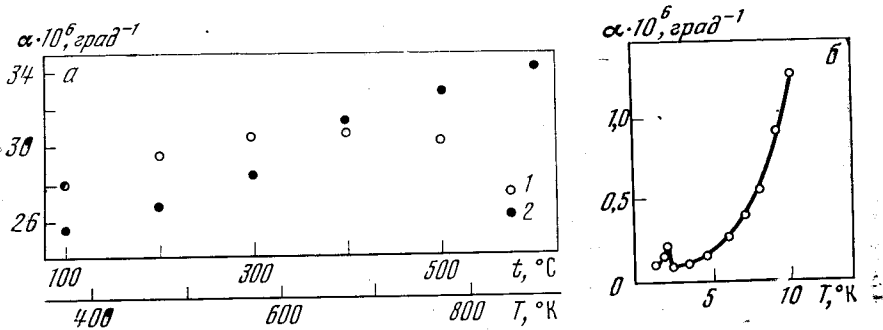


Рис. 104. Зависимость $\alpha = f(T)$ для α -иттербия

а — высокие температуры:

1 — [139], 2 — [142]; б — низкие температуры [95, 146]

расширения имеют различную температурную зависимость. Значения коэффициента расширения в табл. 19 приведены согласно работе [142]. Тепловое расширение ниже 12° К изучалось в работах [95, 146]. На кривой зависимости $\alpha = f(T)$ (рис. 104, б) при $T = 2,3^\circ$ К наблюдается небольшая аномалия, которая, по-видимому, объясняется наличием примесей в образце, например Yb_2O_3 [168]. При 1,5—2,5° К происходит антиферромагнитное упрочнение ионов Yb^{+3} в Yb_2O_3 . Присутствие $\sim 1,1\%$ ионов иттербия в металлическом иттербии достаточно, чтобы вызвать упомянутую аномалию на кривой температурной зависимости коэффициента теплового расширения. Регулярная часть кривой может быть описана выражением

$$\alpha = (-0,7 \pm 1,0) \cdot 10^{-8} T + (1,37 \pm 0,1) \cdot 10^{-9} T^3,$$

где первый член характеризует электронный вклад в тепловое расширение, а второй — решеточный.

Лютеций. Значения коэффициента теплового расширения лютеция (табл. 19) относятся к его гексагональной модификации α -Lu, которая

Значения линейных коэффициентов теплового расширения актиноидов ($\alpha \cdot 10^6 \text{ град}^{-1}$)

T, °K	Ac	Th	Pa		U		
					α-фаза		
			α_{\perp}	α_{\parallel}	α_a	α_b	α_c
36	—	—	—	—	-136,0	-28,2	52,1
70	—	7,3	—	—	—	—	—
80	—	8,2	—	—	—	—	—
90	—	8,7	—	—	23,9	2,9	10,9
100	—	9,0	—	—	—	—	—
120	—	9,4	—	—	—	—	—
140	—	9,8	—	—	—	—	—
150	—	9,9	—	—	24,5	2,2	13,0
160	—	10,0	—	—	—	—	—
180	—	10,2	—	—	—	—	—
200	—	10,3	—	—	25,7	1,6	15,0
220	—	10,5	—	—	—	—	—
260	—	10,8	—	—	—	—	—
300	14,9	11,2	—	—	26	0,4	18,0
350	—	11,8	—	—	—	-0,2	19,8
400	—	12,3	—	—	26,2	-0,8	21,6
415	—	—	—	—	—	—	—
450	—	12,7	—	—	28,0	-1,6	23,6
500	—	13,1	—	—	30,2	-2,5	25,8
550	—	13,4	21,4*	4,4*	32,6	-3,8	28,2
600	—	13,7	—	—	35,1	-5,6	30,7
650	—	14,0	—	—	37,6	-7,8	33,3
700	—	14,3	—	—	40,2	-10,5	35,9
750	—	14,6	—	—	43,2	-13,7	38,7
800	—	14,8	—	—	46,6	-17,2	41,6
850	—	15,0	—	—	50,3	-21	44,4
900	—	—	—	—	54,7	-25	47,2
						β-фаза	
1000	—	—	—	—	α_{\perp}		α_{\parallel}
1050	—	—	85,0**	-21,7**	22,6***		5,46***
						γ-фаза	
						α	
1100	—	—	—	—		21,49***	

* Вычислена как средняя в температурном интервале 291—810 °K.

** Вычислена как средняя в температурном интервале 810—1338 °K.

*** Вычислена как средняя в температурном интервале существования фазы.

является стабильной до 1680° К. Значения коэффициентов расширения при низких температурах даны согласно [169]; при высоких температурах вычислены из температурной зависимости параметров решетки [139]. В работе [169] исследовался образец, содержащий следующие примеси (в %): N — $8 \cdot 10^{-6}$, C — $1 \cdot 10^{-4}$, N — $17 \cdot 10^{-6}$, O — $22 \cdot 10^{-5}$, F — $5 \cdot 10^{-6}$, Mg — $3 \cdot 10^{-7}$, Al — $5 \cdot 10^{-7}$, Si — $1 \cdot 10^{-6}$, Ca — $2 \cdot 10^{-6}$, Sc — $2 \cdot 10^{-6}$, Mn — $9 \cdot 10^{-8}$, Fe — $43 \cdot 10^{-6}$, Ni — $3 \cdot 10^{-6}$, Cu — $7 \cdot 10^{-6}$, Y — $1 \cdot 10^{-5}$, La — $1 \cdot 10^{-5}$, Ce — $2 \cdot 10^{-6}$, Pr — $7 \cdot 10^{-7}$, Nd — $1 \cdot 10^{-5}$, Gd — $6 \cdot 10^{-5}$, Tb — $1 \cdot 10^{-5}$, Dy — $5 \cdot 10^{-6}$, Ho — $3 \cdot 10^{-6}$, Er — $8 \cdot 10^{-6}$, Tm — $3 \cdot 10^{-7}$, Ta — $15 \cdot 10^{-5}$. В [139] исследовались образцы с примесями: другие редкоземельные элементы, Ca, Mg, Si < 0,01%, Ta — 1%, C — $(5 \div 25) \cdot 10^{-5}\%$, N — $(2 \div 45) \cdot 10^{-5}\%$.

Тепловое расширение редкоземельных элементов закономерно зависит от их положения в периодической системе. Коэффициент теплового расширения линейно возрастает с увеличением атомного номера (рис. 105). Ано-

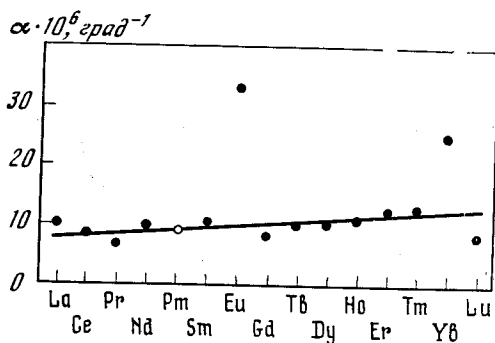


Рис. 105. Линейные коэффициенты теплового расширения редкоземельных элементов ($T = 300^\circ \text{K}$)

(○ — значение, полученное с помощью оценки, стр. 133)

мально большая величина α европия и иттербия — проявление их двухвалентности в противоположность трехвалентности остальных редкоземельных элементов [28].

Актиноиды

В группу актиноидов, кроме самого актиния, входит 14 элементов. Тепловое расширение изучено только для 6 из них.

Актиний. Коэффициент теплового расширения актиния можно оценить из предположения, что $\alpha T_{пл} = 0,0197$ [28]. Из этого соотношения величина коэффициента расширения $\alpha = 14,9 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$.

Торий. Торий имеет две кристаллографические модификации: низкотемпературную гранецентрированную кубическую, которая переходит при 1673° К в объемноцентрированную кубическую. Тепловое расширение тория ниже 300° К было исследовано интерференционным методом [96]; выше 300° К — компараторным [170]. Чистота исследуемых образцов была ~ 99,9%. Значения коэффициента расширения приведены в табл. 27.

Протактиний. Протактиний имеет тетрагональную структуру. Известна только одна работа, в которой исследовалось его тепловое расширение [171]. Метод исследований рентгеновский. Чистота образца не охарактеризована. Значения коэффициента теплового расширения приведены в табл. 27.

Уран. Уран имеет три кристаллографические модификации: ромбическую α -U, тетрагональную β -U и объемноцентрированную кубическую γ -U. Температуры превращения равны: $\alpha \rightleftharpoons \beta$ 933, $\beta \rightleftharpoons \gamma$ 1043° К [79]. Тепловое расширение исследовано в работах [172—179]. Краткие характеристики этих работ приведены в табл. 28. Экспериментальные значения коэффициентов расширения α -U показаны на рис. 106, а, б. Значения коэффициентов расширения даны в табл. 27. Как видно из таблицы и рисунков, тепловое расширение α -урана крайне анизотропно. Причем с повышением температуры анизотропия увеличивается. Решетка деформируется, сжимаясь по оси «b». Из анализа, сделанного в работе [180], следует, что ани-

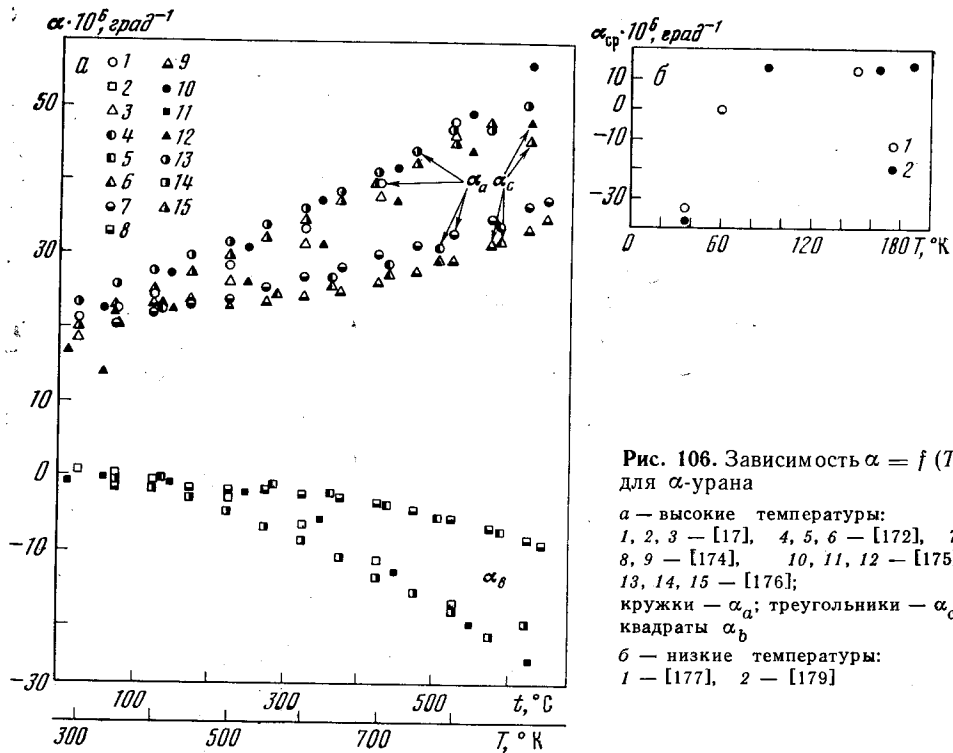


Рис. 106. Зависимость $\alpha = f(T)$ для α -урана
 α — высокие температуры:
 1, 2, 3 — [17], 4, 5, 6 — [172], 7, 8, 9 — [174], 10, 11, 12 — [175], 13, 14, 15 — [176];
 кружки — α_a ; треугольники — α_c ; квадраты — α_b
 β — низкие температуры:
 1 — [177], 2 — [179]

зотропия теплового расширения урана вызвана неравномерным распределением ковалентных связей по осям. При высоких температурах данные различных авторов не согласуются между собой (рис. 106, а). Все результаты довольно четко разделяются на две группы. Причем меньшим значениям α_a и α_c соответствуют большие значения α_b [172, 174]. В результате различие между значениями среднего линейного коэффициента расширения $\alpha_{ср} = 1/3 (\alpha_a + \alpha_b + \alpha_c)$ уменьшается. Полученное расхождение, скорее всего, объясняется наличием различных примесей, которые содержатся в исследуемых образцах. Значения коэффициентов расширения в табл. 27

Таблица 28

Характеристика работ по исследованию теплового расширения урана

Литературный источник	Метод исследования	Температурный интервал $\Delta T, ^\circ\text{K}$	Характеристика образца
[177], 1952	Компараторный	20—300	Неохарактеризован, отожжен в течение 6 час β -фазе
[172], 1955	Метод Шевенара	300—700	Монокристалл неохарактеризованной чистоты
[174], 1957	Рентгеновский	20—910	Неохарактеризован
[175], 1959	Рентгеновский	273—1373	Чистота 99,999%; основные примеси: C— $3,5 \cdot 10^{-5}\%$, H— $4 \cdot 10^{-6}\%$, Al— $2 \cdot 10^{-5}\%$, Cr— $2 \cdot 10^{-6}\%$, Fe— $1,8 \cdot 10^{-5}\%$, Mg— $5 \cdot 10^{-5}\%$, Mn— $1 \cdot 10^{-5}\%$, Ni— $1 \cdot 10^{-5}\%$, Pb— $5 \cdot 10^{-6}\%$, Si— $2,2 \cdot 10^{-5}\%$
[176], 1961	Кварцевый дифференциальный dilatометр	273—923	Неохарактеризован
[179], 1963	Рентгеновский	32—298	Монокристалл высокой чистоты
[178], 1968	Кварцевый dilatометр	4—100	Чистота $\sim 99,9997\%$; отожжен в вакууме в течение 10 мин при 600°C

даны на основании работы [175], так как в ней исследовались наиболее чистые образцы.

В области низких температур средний коэффициент расширения α -U меняет знак (рис. 106, б). Возможность появления отрицательного коэффициента расширения α -урана была рассмотрена в работе [181] (гл. 1, § 5). В этом случае плотность состояний вблизи поверхности Ферми должна значительно изменяться при изменении объема или энергии, причем знак производных должен быть определенным: $\left(\frac{\partial n}{\partial V}\right)_{E_F} < 0$; $\left(\frac{\partial n}{\partial E_F}\right)_V > 0$. В работах [182, 183] было показано, что увеличение объема при понижении температуры может быть связано с появлением электронов в $5f$ -зоне из $6d - 7sp$. В результате отрицательного коэффициента расширения объем единичной ячейки при понижении температуры от 50 до 4,2° К увеличивается на $\sim 0,27\%$. Общее уменьшение объема при изменении температуры от 300 до 4,2° К на 0,44% меньше по сравнению с тем, что можно было бы ожидать при нормальном изменении $\alpha_{ср}$ с температурой. Это соответствует переходу 0,04 эл/ат в $5f$ -зону. В работе [178] было показано, что вид $\alpha-f(T)$ в этой области температуры зависит от термической обработки образца.

Нептуний. Нептуний имеет три кристаллографические модификации: ромбическую α -Np до 551° К, тетрагональную β -Np до 843° К и объемноцентрированную кубическую γ -Np до 946° К [79]. Тепловое расширение изучено для двух модификаций: α -Np и β -Np [180, 184]. Авторы пользовались рентгеновским методом. Чистота образцов не охарактеризована.

Значения коэффициентов расширения приведены в табл. 27. Для β -Np характерна большая анизотропия теплового расширения, которая приводит к относительному сокращению кристалла в направлении главной оси (c/a уменьшается в температурном интервале 555—698° К).

Плутоний. Для плутония в настоящее время известны шесть кристаллографических модификаций: α -Pu имеет моноклинную структуру, β -Pu имеет моноклинную объемноцентрированную структуру, γ -Pu — ромбическую, δ -Pu — гранецентрированную кубическую, η -Pu (или δ' -Pu) — объемноцентрированную тетрагональную и ϵ -Pu — объемноцентрированную кубическую. Температуры превращения $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma \rightarrow \delta \rightarrow \eta \rightarrow \epsilon$ -модификаций 392, 491, 583, 724, 758° К соответственно [79, 185]. Тепловое расширение плутония изучено достаточно хорошо [180, 185—190]. Краткая характеристика этих работ приведена в табл. 29. Значения коэффициентов теплового расширения даны в табл. 27. Тепловое расширение α - и β -модификаций можно характеризовать тремя коэффициентами расширения, если они измерены в направлениях, параллельных главным осям тензора расширения (гл. 1, § 7). Но при этом необходимо указывать угол, определяющий положение главных осей тензора относительно кристаллографических осей. На рис. 107 даны значения коэффициентов расширения α -плутония в зависимости от температуры [180, 189, 190]. Расхождение между данными различных авторов обуславливается, по-видимому, тем, что измерения коэффициента расширения проводились в больших температурных интервалах. В этой связи и точность значений, приведенных в табл. 27, невелика, $\sim 10\%$. При 50° К

Таблица 29

Характеристика работ по исследованию теплового расширения плутония

Литературный источник	Метод исследования	Температурный интервал ΔT , °К	Характеристика образца
[186], 1955	Рентгеновский	480—580	Чистота 99,97%
[185], 1956	Рентгеновский	593—823	Чистота 99,97%
[190], 1958	Рентгеновский	300—650	Не охарактеризован
[187], 1959	Рентгеновский	360—460	Чистота 99,97%
[180, 188, 189], 1959	Рентгеновский	77—300	Не охарактеризован

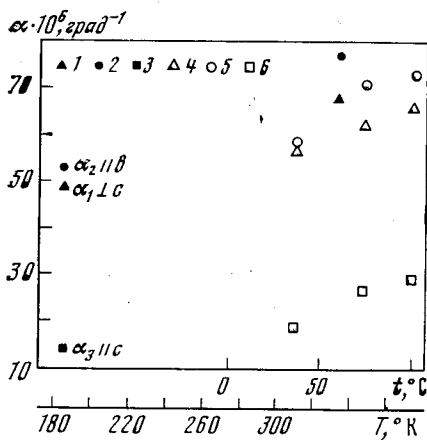


Рис. 107. Зависимость $\alpha = f(T)$ для α -плутония
1, 2, 3 — [180], [189], 4, 5, 6 — [190]

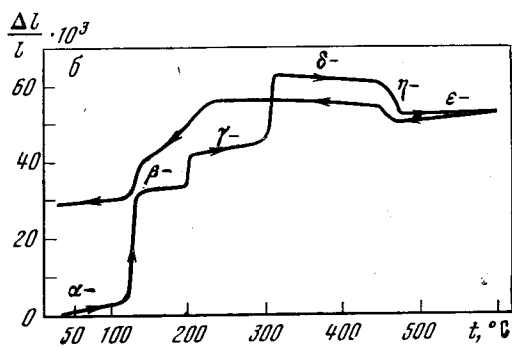
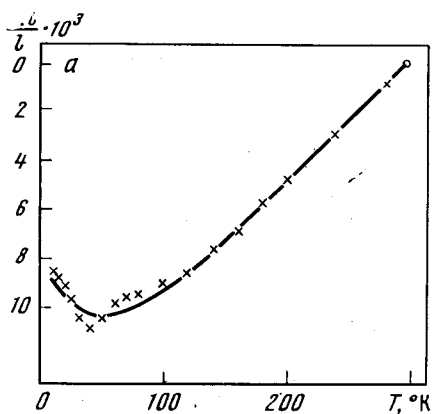


Рис. 108. Зависимость $\Delta l/l = f(T)$ для плутония

a — низкие температуры [191];
 b — высокие температуры [194].
стрелками указаны нагрев и охлаждение

коэффициент расширения α -плутония меняет знак, переходя в область отрицательных значений. В результате относительное удлинение $\Delta l/l$ возрастает при понижении температуры (рис. 108, a). Аномальное изменение коэффициента расширения при изменении температуры связано, по-видимому, с антиферромагнитным переходом [191].

При исследовании теплового расширения β -Pu была выбрана следующая ориентация главных осей тензора: α_1 составляет угол φ с кристаллографической осью « a »; α_2 параллелен оси « b »; α_3 перпендикулярен плоскости $(10\bar{1})$ [187]. В табл. 27 приведены значения α как для главных направлений тензора расширения, так и для направлений, параллельных кристаллографическим осям.

Тепловое расширение γ -Pu характеризуется тремя коэффициентами расширения в направлениях, параллельных осям второго порядка. Данные работ [180, 186] практически совпадают (значения α — см. табл. 27).

Из табл. 27 и рис. 107 следует, что анизотропия теплового расширения, незначительная для α -Pu, возрастает для β -Pu, а для γ -Pu приводит к отрицательному коэффициенту расширения в направлении оси « a ». Это изменение связано, по-видимому, с тем фактом, что равномерное распределение ковалентных связей вдоль кристаллографических осей, характерное для α -плутония, при повышении температуры нарушается [180].

Для δ -Pu достаточно знать коэффициент расширения в одном любом направлении. Значения α даны в табл. 27 согласно работе [185]. Во всей области существования δ -фазы коэффициент теплового расширения δ -плутония отрицательный, т. е. при повышении температуры объем уменьшается.

Тепловое расширение η -Pu характеризуется двумя коэффициентами расширения, измеренными в направлениях, параллельном и перпендикулярном главной оси. α_{\parallel} имеет большое отрицательное значение, α_{\perp} — большое положительное (табл. 27). В результате анизотропии теплового расширения кристалл при нагревании сжимается по оси «с». Это сжатие столь велико, что приводит к общему уменьшению объема.

ϵ -Pu имеет положительный коэффициент расширения во всей области существования этой модификации (табл. 27) [185].

На рис. 108, б показано изменение относительного удлинения как в результате полиморфных превращений, так и в областях существования фаз при изменении температуры [192]. Низкотемпературные фазовые превращения $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma \rightarrow \delta$ происходят с увеличением объема и сопровождаются большим гистерезисом. Значения средних коэффициентов расширения α -, β - и γ -Pu положительны. При полиморфных превращениях $\delta \rightarrow \eta \rightarrow \epsilon$ объем уменьшается. Средние коэффициенты теплового расширения δ - и η -Pu имеют отрицательные значения.

Причины уменьшения объема при фазовых переходах $\delta \rightarrow \eta \rightarrow \epsilon$ и появления отрицательных коэффициентов расширения для δ - и η -плутония были рассмотрены в работе [193]. Согласно этой работе, наблюдаемые аномалии связаны с изменением доли ковалентной составляющей в межатомных связях.

В работах [183, 190, 194] аномальное расширение δ -, η -плутония объясняется перестройкой зонной структуры. В области δ -фазы при повышении температуры происходит переход электронов из $5f$ -зоны в валентную зону ($0,1 \text{ эл/ат}$), что приводит к упрочнению связей, т. е. к уменьшению объема. $\eta \rightarrow \epsilon$ -превращение сопровождается дополнительным переходом электронов из $5f$ -зоны в валентную зону ($\sim 0,1 \text{ эл/ат}$), а следовательно, и дополнительным уменьшением объема. Аналогично можно объяснить отрицательный коэффициент расширения η -фазы.

Введение одной из примесей $\text{Al} > 3\%$, $\text{Zn} > 3\%$; $\text{Zr} \sim 10\%$, $\text{In} \sim 3\%$, $\text{Ce} \sim 8\%$ приводит к тому, что коэффициент расширения δ -фазы становится положительным [194, 195].

Америций. Америций имеет две кристаллографические модификации: низкотемпературную гексагональную и высокотемпературную объемноцентрированную кубическую [79]. Его тепловое расширение исследовано рентгеновским методом в работе [196]. Исследуемый образец содержал следующие примеси: $\text{Ca} - 0,075 \text{ ат.}\%$, $\text{Mg} - 0,25 \text{ ат.}\%$. Значения коэффициентов теплового расширения даны в табл. 27. Кубическая модификация америция получалась методом возгонки. Точность приведенных данных для гексагональной модификации $\pm 5\%$, для кубической $\sim 30\%$.

Подгруппа галлия

Галлий. Галлий имеет ромбическую гранецентрированную структуру. Известна только одна работа по исследованию его теплового расширения [197]. Для измерений использовался пикнометрический метод. Образец был электролитически чистым. Объемный коэффициент теплового расширения в температурной области $0,10-29,65^\circ \text{C}$ равен $\beta = 55 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$. В [17] приводятся значения главных коэффициентов расширения, соответствующих направлениям, параллельным кристаллографическим осям второго порядка: при $T = 300^\circ \text{K}$ $\alpha_a = 16,2 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$, $\alpha_b = 11,1 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$, $\alpha_c = 30,2 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$. Объемный коэффициент расширения, вычисленный из этих значений, превышает значение, полученное в [197], на $2,5\%$.

Индий. Индий имеет объемноцентрированную тетрагональную решетку, которую можно рассматривать как искаженную гранецентрированную кубическую. В работах [198—206] исследовалось тепловое расширение индия. Краткая характеристика работ приведена в табл. 30. На рис. 109, а, б приведены экспериментальные значения коэффициентов расширения. Дан-

Характеристика работ по исследованию теплового расширения индия

Литературный источник	Метод исследования	Температурный интервал, $\Delta T, ^\circ\text{K}$	Характеристика образца
[198], 1953	Интерференционный	300—400	Чистота 99,98%
[199], 1955	Компараторный	12—300	Чистота 99,9%
[203], 1955	Рентгеновский	90—400	Чистота 99,97%
[200], 1956	Рентгеновский	300—400	Чистый
[201], 1964	Рентгеновский	100—300	Чистота: № 1—99,9999%, № 2—99,999%, № 3—99,97%
[205], 1964	Емкостной	20—280	Спектрально чистый
[202], 1967	Емкостной	1,5—273	Чистота 99,99%
[204], 1969	Рентгеновский	293—380	Чистый
[206], 1971	Рентгеновский	280—330	Чистота 99,999%

ные различных авторов значительно отличаются друг от друга. По-видимому, это можно объяснить различной чистотой и недостаточно точной ориентацией исследуемых образцов. Значения коэффициентов теплового расширения приведены в табл. 31 на основании данных для наиболее чистого индия. Из рис. 109 видно, что тепловое расширение индия крайне анизотропно, а температурная зависимость коэффициентов расширения носит сложный характер. α_{\perp} имеет необычный максимум при 7°K , при дальнейшем

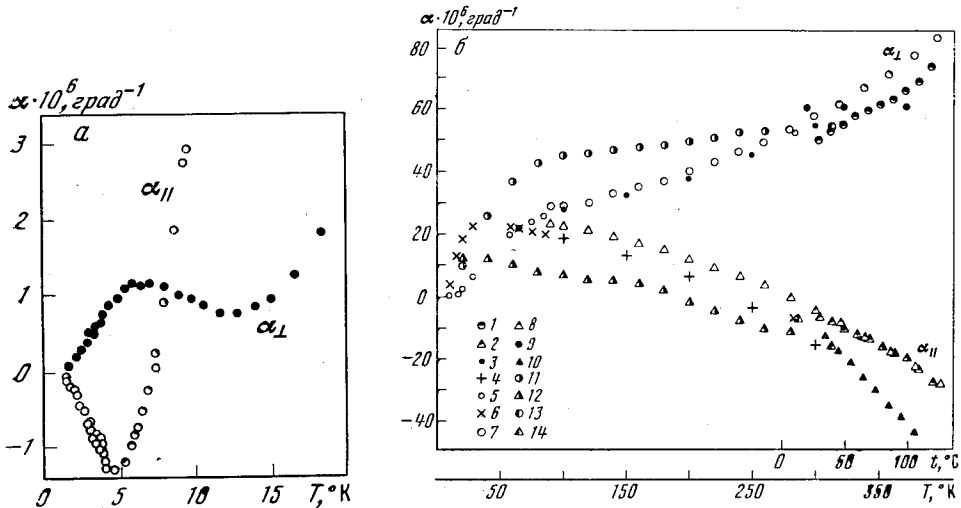
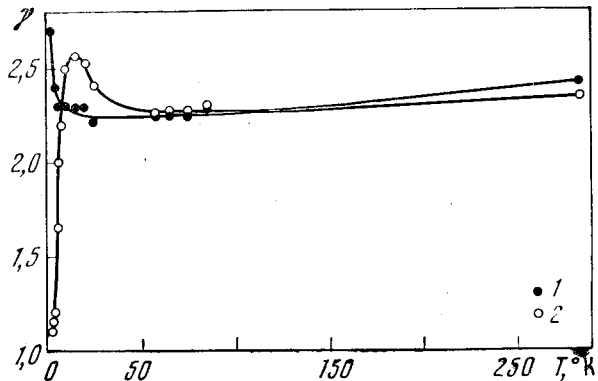


Рис. 109. Зависимость $\alpha = f(T)$ для индия
 а — низкие температуры [202];
 б — высокие температуры
 1, 2 — [198], 3, 4 — [201], 5, 6 — [202], 7, 8 — [203], 9, 10 — [204],
 11, 12 — [205], 13, 14 — [206]

Рис. 110. Зависимость $\gamma = f(T)$ для индия
 1 — γ_{\perp} , 2 — γ_{II} [202]



Значения линейных коэффициентов теплового расширения металлов группы галлия ($\alpha \cdot 10^6 \text{ град}^{-1}$)

T, °K	Ga		In		Tl α-фаза		T, °K	Ga		In		Tl α-фаза	
	α _{ср}	α _⊥	α _∥	α _⊥	α _∥	α _{ср}		α _⊥	α _∥	α _⊥	α _∥		
2	—	0,13	—0,20	0,3	1,4	110	—	29,2	17,0	—	—	—	—
3	—	0,38	—0,60	—	—	120	—	30,1	16,0	23,6	30,4	—	—
4	—	0,70	—1,05	—	—	130	—	30,9	15,0	—	—	—	—
5	—	0,99	—1,26	—	—	140	—	31,6	14,0	24,0	31,4	—	—
6	—	1,15	—0,99	—	—	150	—	32,4	12,9	—	—	—	—
7	—	1,18	—0,32	1,3	5,3	160	—	33,3	11,7	24,4	32,3	—	—
8	—	1,12	0,77	—	—	170	—	34,3	10,4	—	—	—	—
10	—	0,94	4,01	—	—	180	—	35,4	9,0	24,7	33,1	—	—
12	—	0,77	7,30	2,5	11,7	190	—	36,6	7,5	—	—	—	—
14	—	0,81	10,5	—	—	200	—	37,9	5,9	25,0	33,9	—	—
15	—	0,92	12,0	—	—	220	—	40,7	2,0	25,3	34,6	—	—
20	—	2,36	18,1	5,1	17,0	240	—	43,7	—2,1	25,6	35,3	—	—
25	—	4,82	21,4	8,4	19,0	260	—	46,9	—6,2	25,9	36,0	—	—
30	—	7,2	23,0	14,2	20,6	280	—	50,3	—11,2	26,2	36,6	—	—
35	—	9,8	24,0	18,8	21,9								
40	—	12,4	24,0	20,3	22,9								
50	—	17,0	23,0	21,5	24,6	300	18,3*	53,9	—16,2	α _{ср}		29,6	
60	—	20,7	22,0	22,1	25,9	350	—	65,9	(—29,0)**			29,9	
70	—	23,3	21,0	22,5	26,9	400	—	79,5	(—42,0)**			30,3	
80	—	25,2	20,0	22,8	27,7	450	—	—	—			31,0	
90	—	26,8	19,0	23,0	28,4	485	—	—	—			31,6	
100	—	28,1	18,0	23,2	29,3							β-фаза	
						530	—	—	—			41,5	

* В температурном интервале 273—303 °K.

** Получены интерполяцией.

нагреве до 13° K коэффициент расширения убывает, после чего начинает монотонно возрастать. α_{\parallel} проходит через минимум при 5° K в области отрицательных значений, при ~7° K меняет знак, достигает максимума при 35—40° K, после чего начинает убывать и при ~230° K вновь переходит в область отрицательных значений. Для объяснения столь необычной температурной зависимости главных коэффициентов расширения рассмотрим соотношения, связывающие различные свойства кристаллов [202, 207]. Для тетрагональной сингонии главные коэффициенты расширения выражаются через упругие модули (s_{ij}) соотношениями (гл. 1, § 7)

$$\alpha_{\perp} = [(s_{11} + s_{12}) \gamma_{\perp} + s_{13} \gamma_{\parallel}] \frac{C_v}{V},$$

$$\alpha_{\parallel} = [s_{33} \gamma_{\parallel} + 2s_{13} \gamma_{\perp}] \frac{C_v}{V}. \quad (3.12)$$

Для индия s_{13} имеет значение, почти равное по величине и противоположное по знаку значениям ($s_{11} + s_{12}$) и $1/2 s_{33}$ [208]. Следовательно, согласно (3.12), величина и знак α_{\perp} и α_{\parallel} очень чувствительны к малейшим изменениям γ_{\perp} и γ_{\parallel} , так как в данном случае их соотношение полностью определяет значения коэффициентов расширения. Расчет показывает, что γ_{\perp} медленно возрастает при изменении температуры от 85 до 2° K, в то время как γ_{\parallel} уменьшается более чем в 2 раза (рис. 110) [202]. Из сказанного следует, что тепловое расширение индия крайне чувствительно к малейшим изменениям

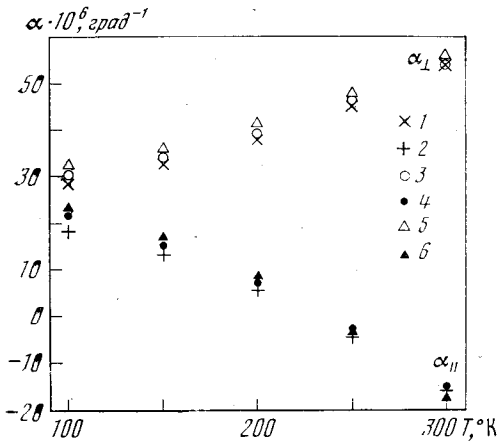
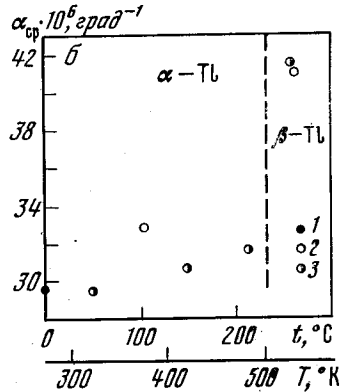
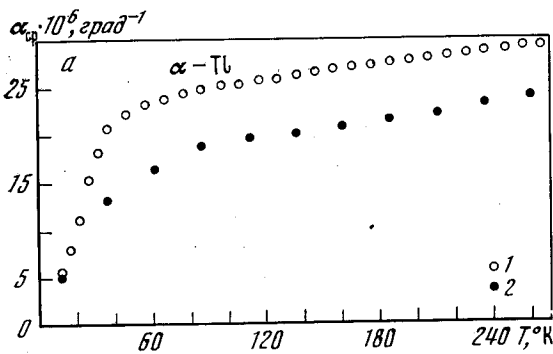


Рис. 111. Зависимость $\alpha = f(T)$ для индия различной чистоты [201]

№ 1: 1, 2 — 99,9999%. № 2: 3, 4 — 99,999%. № 3: 5, 6 — 99,97%

Рис. 112. Зависимость $\alpha = f(T)$ для таллия

a — низкие температуры:
1 — [87], 2 — [199]
 b — высокие температуры:
1 — [87], 2 — [200], 3 — [210]



фононного спектра $\gamma_i = -\frac{d \ln \nu_i}{d \ln V}$. По-видимому, этим объясняется тот факт, что изменение чистоты индия менее чем на 0,03% приводит к значительному изменению коэффициентов расширения: при $T = 100^\circ \text{K}$ α_{\parallel} изменяется на $\sim 30\%$, α_{\perp} на 14% (рис. 111). Из общего хода кривых $\alpha = f(T)$ следует, что с понижением температуры это расхождение будет увеличиваться. Влияние небольших добавок таллия, кремния, олова и свинца на тепловое расширение индия изучено в работе [201].

При $T \simeq 3,5^\circ \text{K}$ индий переходит в сверхпроводящее состояние. Тепловое расширение нормальной и сверхпроводящей фаз изучалось в работах [202, 209]. Вблизи температуры перехода, согласно [202]:

$$(\alpha_e^{\text{H}} - \alpha_e^{\text{C}})_{\parallel} \simeq (13,3 \pm 0,5) \cdot 10^{-8} \text{ град}^{-1},$$

$$(\alpha_e^{\text{H}} - \alpha_e^{\text{C}})_{\perp} \simeq -(2,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-8} \text{ град}^{-1}.$$

Таллий. Таллий имеет две кристаллографические модификации: низкотемпературную гексагональную $\alpha\text{-Tl}$, которая при 507°K переходит в объемноцентрированную кубическую $\beta\text{-Tl}$ [79]. Тепловое расширение таллия изучено в работах [83, 87, 199, 200, 210]. Краткие характеристики этих работ даны в табл. 32; экспериментальные значения приведены на рис. 112, a, b . Кривые $\alpha_{\text{ср}}$ для α -таллия, по данным различных авторов, в температурном интервале $40\text{--}270^\circ \text{K}$ идут практически параллельно, отличаясь на $6 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$, что соответствует $\sim 30\%$ от величины коэффициента расширения (рис. 112, a). Значения коэффициентов расширения, приведенные в табл. 31, соответствуют в основном данным работы [87], так как они хорошо «сши-

Характеристика работ по исследованию теплового расширения таллия

Литературный источник	Метод исследования	Температурный интервал ΔT , °К	Характеристика образца
[210], 1930	Кварцевый дилатометр	273—550	Чистота 99,4%; основные примеси: Pb—0,5%, Zn—0,1%, As—0,02%. Ga—0,01%
[83], 1939	Интерференционный	70—300	Остаточное сопротивление $\rho_{195,27^\circ\text{C}} = 0,241$
[199], 1955	Компараторный	12—290	Чистота 99,9%
[200], 1956	Рентгеновский	300—550	Чистый
[87], 1962	Кварцевый дилатометр	4,2—273	Чистота 99,95%, отожжен в вакууме в течение 72—168 час при 215 °С

ваются» с высокотемпературными значениями коэффициента расширения [210]. Анизотропия теплового расширения α -таллия незначительна. Значения коэффициентов расширения для β -таллия, по данным работ [200, 210], хорошо согласуются между собой.

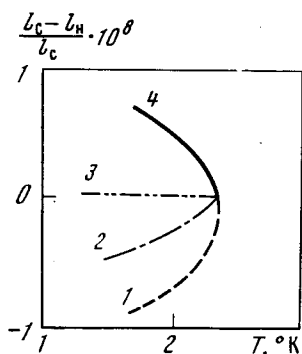


Рис. 113. Температурная зависимость изменения длины сверхпроводящей фазы таллия различной чистоты [209]

1 — $\rho_{273^\circ\text{K}} = 1,80 \cdot 10^{-5}$ ом·см; 2 — $\rho_{273^\circ\text{K}} = 1,63 \cdot 10^{-5}$ ом·см; 3 — $\rho_{273^\circ\text{K}} = 1,55 \cdot 10^{-5}$ ом·см, 4 — $\rho_{273^\circ\text{K}} = 1,46 \cdot 10^{-5}$ ом·см

При $T \approx 2,3^\circ\text{K}$ α -таллий переходит в сверхпроводящее состояние. Разность расширения нормальной и сверхпроводящей фаз, характеризующаяся величиной $l_c - l_n/l_c$, показана на рис. 113 [209]. На рис. 113 видно, что $l_c - l_n/l_c$ меняет знак в зависимости от чистоты образца. Для наименее чистого образца 1 расширение сверхпроводящей фазы меньше расширения нормальной. Чем чище образец, тем больше расширение сверхпроводящей фазы. И для самого чистого образца 4 расширение сверхпроводящей фазы становится больше расширения нормальной.

IV группа

Подгруппа титана

К подгруппе титана относятся титан, цирконий и гафний. Они имеют две кристаллографические модификации: низкотемпературную гексагональную (α -модификация) и высокотемпературную объемноцентрированную кубическую (β -модификация). Температура полиморфного превращения для титана 1155°K , для циркония 1140°K , для гафния 1963°K [79].

Титан. Тепловое расширение титана исследовано довольно подробно в работах [11, 96, 206, 211—216], краткая характеристика которых дана в табл. 33. Усредненные и выравненные значения коэффициентов расширения приведены в табл. 34. Экспериментальные значения коэффициентов расширения даны на рис. 114, а, 114, б. В области низких температур значения

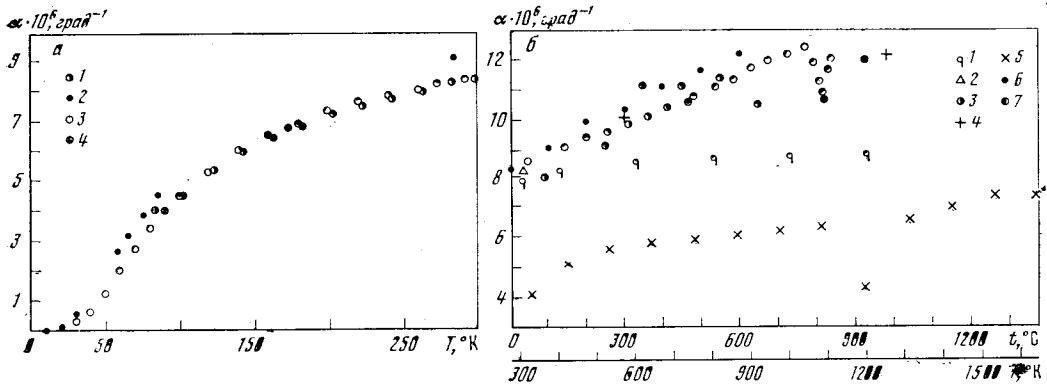


Рис. 114. Зависимость $\alpha = f(T)$ для титана

а — низкие температуры: 1 — [96], 2 — [213], 3 — [214], 4 — [216]

б — высокие температуры: 1 — [111], 2 — [96], 3 — [206], 4 — [211], 5 — [212], 6 — [216],

7 — Лексина

$\alpha_{\text{ср}}$ для α -титана, полученные различными авторами, довольно хорошо согласуются между собой при $T > 90^\circ \text{K}$, при более низких температурах расхождение составляет $\sim 5\%$. При высоких температурах (см. рис. 114) согласование хуже. Данные работы [212] значительно ниже остальных для обеих модификаций титана. Результаты работы [11] занимают промежуточное положение. Подобное расхождение в значениях коэффициента расширения для α -титана можно, по-видимому, объяснить следующим образом. При получении титана частично осуществляется направленная кристаллизация. В связи с этим полученные значения коэффициентов расширения соответствуют не $\alpha_{\text{ср}}$, а некоторому промежуточному значению между α_{\parallel} и α_{\perp} , которые отличаются почти в 2 раза [215]. Из табл. 32 видно, что $\alpha_{\parallel} < \alpha_{\perp}$. Это связано с тем, что для α -титана отношение $c/a = 1,588$ меньше отношения $c/a = 1,633$ для идеальной гексагональной структуры, т. е. атомы, лежащие в одном слое, несколько раздвинуты, и их взаимодействие ослаб-

Таблица 33

Характеристика работ по исследованию теплового расширения титана

Литературный источник	Метод исследования	Температурный интервал $\Delta T, ^\circ\text{K}$	Характеристика образца
[216], 1934	Компараторный	173—873	Чистота 97,2%; основные примеси: С—0,22%, Mn—0,01%, Si—1,05%, V—0,17%, Fe—1,11%, Nb—0,2%, Cu—0,01
[218], 1939	Компараторный	300—1000	Чистота 99,9%
[96], 1942	Интерференционный	80—300	Не охарактеризован
[214], 1954	Интерференционный	100—300	Не охарактеризован
Лексина,* 1957	Кварцевый	300—1100	Иодидный
[211], 1959	Рентгеновский	300—1300	Основные примеси: N, O—0,2—0,5%
[212], 1961	Компараторный	320—1750	Высокой чистоты
[213], 1968	Емкостной	10—283	№ 1 — чистота лучше 99,95% № 2 — иодидный, отожжен в вакууме
[215], 1968	Рентгеновский	300—430	Не охарактеризован, монокристалл
[11], 1969	Емкостной	77—1200	Чистота 99,999%

* Частное сообщение.

Значения линейных коэффициентов теплового расширения титана, циркония и гафния ($\alpha \cdot 10^6 \text{ град}^{-1}$)

T, °K	Ti			T, °K	Ti			Zr			Hf		
	α-фаза				α-фаза			α-фаза			α-фаза		
	α _{ср}		α _{ср}		α _{ср}		α _⊥	α	α _{ср}		α _{ср}		
10	0,03 ₅		0,01 ₃	350	8,56		5,05	7,78			—		
12	0,04 ₉		0,03 ₇	400	8,82		5,09	8,20			—		
16	0,09 ₂		0,11	450	9,08		5,13	8,63			—		
20	0,1		0,25	500	9,34		5,16	9,07			—		
30	0,5		0,75	550	9,60		5,18	9,52			—		
40	1,1		1,30	600	9,86		5,20	9,97			—		
50	1,76		1,90	650	10,12		—	—			—		
60	2,51		2,45	700	10,39		5,21	10,89			—		
70	3,16		2,95	750	10,67		—	—			—		
80	3,71		3,39	800	10,96		5,19	11,84			—		
90	4,18		3,77	850	11,25		—	—			—		
100	4,59		4,09	900	11,54		5,14	12,82			—		
110	4,96		4,36	950	11,84		—	—			—		
120	5,30		4,58	1000	12,08		5,05	13,83			—		
130	5,61		4,76	1100	—		4,94	14,87			—		
140	5,90		4,91		β-фаза								
150	6,17		5,04										
160	6,42		5,15										
170	6,65		5,25	1150	11,91								
			α _⊥ α				β-фаза						
180	6,86		4,84 5,40	1200	11,95		9,7*				—		
190	7,05		— —	1250	12,00		—				—		
200	7,23		4,87 6,55										
220	7,55		4,90 6,70								α _⊥ α		
240	7,81		4,93 6,86	1900	—		—				9,8** 11,6**		
260	8,02		4,95 7,02										
280	8,18		4,97 7,19								β-фаза		
	α _⊥ α			2100							25,8		
300	9,6 5,7		4,99 7,36	6,0									

* Значение α в интервале 1140—1600° К.

** Значение α в интервале 1673—2223° К.

лено. Подобный случай был рассмотрен ранее для бериллия. На кривой $\alpha = f(T)$ при $T \sim 1100^\circ \text{ К}$ наблюдается аномалия, имеющая вид перевернутой λ (см. рис. 114, б). По-видимому, она соответствует полиморфному превращению ($\alpha \rightarrow \beta$)-модификаций. Вид аномалии свидетельствует о том, что при фазовом переходе изменение объема замедляется.

Ниже 10° К тепловое расширение титана исследовалось в работах [95, 217]. Коэффициент теплового расширения может быть записан в виде

$$\alpha = (4,8 \pm 0,6) \cdot 10^{-9} T + (3,2 \pm 1) \cdot 10^{-11} T^3,$$

где первый член описывает электронный, а второй — решеточный вклад в тепловое расширение.

Цирконий. Работы о тепловом расширении циркония относятся к его α-модификации [83, 96, 213, 218—224]. Краткая характеристика этих работ дана в табл. 35. Значения коэффициентов теплового расширения приведены

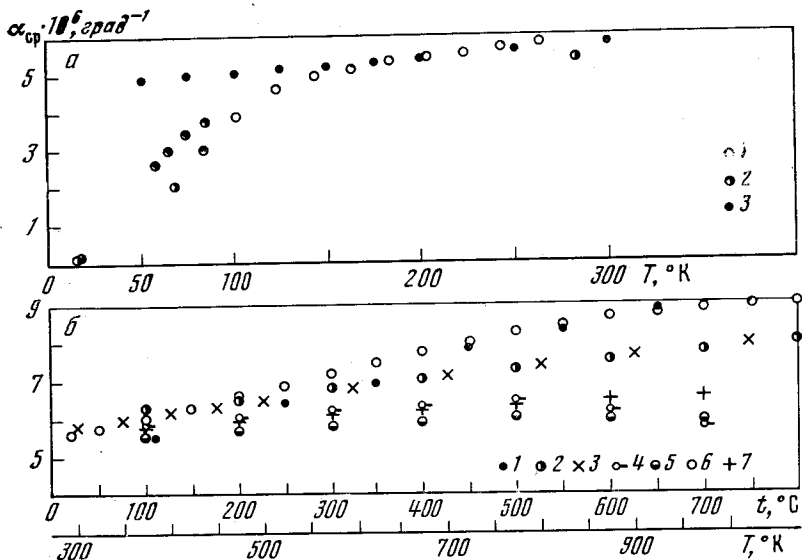


Рис. 115. Зависимость $\alpha = f(T)$ для α -циркония

a — низкие температуры; 1 — [83, 96], 2 — [213], 3 — [221]

b — высокие температуры; 1 — [218], 2 — [220], 3 — [221]; 4, 5 — [222], 6 — [223], 7 — [224]

в табл. 34 в основном согласно работе [221] (для β -Zr значение коэффициента взято из [219]). На рис. 115, *a*, *b* представлены экспериментальные значения α для α -циркония по данным работ различных авторов. Значительное расхождение наблюдается при температурах ниже 140 и выше 500° К. По-

Таблица 35

Характеристика работ по исследованию теплового расширения циркония

Литературный источник	Метод исследования	Температурный интервал ΔT , °К	Характеристика образца
[83, 96], 1939, 1942	Интерференционный	70—300	Остаточное сопротивление $\rho_{-183^\circ\text{C}} = 0,252$
[218], 1939	Компараторный	20—700	Чистота не охарактеризована
[219], 1953	Рентгеновский Компараторный	950—1600	Иодидный, основная примесь Hf — ~ 2%.
[220], 1964	Контактный	300—1050	Иодидный
[221], 1966	Рентгеновский Интерференционный	4,2—300 300—1130	Монокристалл, чистота 99,998%
[222], 1966	Компараторный	370—970	Чистота 99,999%
[213], 1968	Емкостной	10—283	Чистота 99%
[223], 1969	Компараторный	300—1120	Основные примеси: Al— $5 \div 6 \times 10^{-5}\%$, Ca— $1,7 \cdot 10^{-5}\%$, Ni— $< 1 \times 10^{-5}\%$, H— $3,5 \cdot 10^{-6}\%$, B— $2 \times 10^{-6}\%$, Fe— $1 \cdot 10^{-4}\%$, Pb— $1 \times 10^{-5}\%$, N— $1 \cdot 10^{-5}\%$, C— $< 1 \times 10^{-4}\%$, Mg— $1,10 \cdot 10^{-5}\%$, S— $4,5 \times 10^{-5}\%$, O— $(5,2 \div 7,0) \cdot 10^{-4}\%$, Cr— $3,5 \cdot 10^{-5}\%$, Mn— $1,8 \cdot 10^{-5}\%$, Ti— $2,0 \cdot 10^{-5}\%$
[224], 1971	Компараторный	370—970	Иодидный, чистота 99,8%; основные примеси: Hf—0,03%, Fe, Ni, Cr—0,05%, O—0,02%, C—0,02%. отожжен в течение 2 час при 700 °С

видимому, оно объясняется, так же как и для титана, преимущественной ориентацией исследуемых образцов. Отношение параметров решетки $c/a = 1,59$ для α -циркония несколько больше, чем для α -титана, но меньше, чем для идеальной гексагональной решетки. Кажется бы, коэффициент расширения в плоскости слоя, α_{\perp} , должен быть больше, чем в перпендикулярном направлении, α_{\parallel} , аналогично титану. Однако для циркония наблюдается обратная картина: $\alpha_{\perp} < \alpha_{\parallel}$ (см. табл. 34). Причина этого остается невыясненной из-за недостатка экспериментальных данных.

Полиморфное превращение из низкотемпературной гексагональной модификации в высокотемпературную кубическую происходит с уменьшением объема на $\sim 0,66\%$ [219].

Гафний. О тепловом расширении гафния почти ничего не известно. В работе [225] приводится значение коэффициента расширения в температурном интервале $0-100^{\circ}\text{C}$ $\alpha_{\text{ср}} = 6,0 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$. В [226] исследовалась температурная зависимость параметров решетки гафния в интервале $1400-2300^{\circ}\text{C}$. Чистота используемого материала была 97% . Значения коэффициентов расширения, вычисленные из графиков $a = f(T)$ и $c = f(T)$, приведены в табл. 34. Тепловое расширение гафния, содержащего $2,1\%$ циркония, исследовано в работе [227].

Подгруппа углерода

К этой подгруппе относятся углерод, кремний, германий, олово и свинец. В ряду углерод — свинец происходит изменение характера сил связи от ковалентных к металлическим, что приводит к значительному изменению их свойств. В результате тепловое расширение этих элементов существенно различается.

Углерод. Углерод относится к веществам, которые в разных условиях образуют кристаллы, разные по симметрии, т. е. ему свойственно явление полиморфизма. Углерод имеет две полиморфные модификации с резко различными свойствами: графит и алмаз. Графит имеет гексагональную структуру и является типичным представителем слоистых кристаллов. Слои расположены перпендикулярно главной кристаллографической оси. Алмаз обладает кубической структурой, которую можно представить как две гранецентрированные кубические решетки, сдвинутые друг относительно друга по пространственной диагонали на $1/4$ ее длины. В результате половина атомов образует гранецентрированную кубическую решетку, а половина

Таблица 36

Характеристика работ по исследованию теплового расширения графита

Литературный источник	Метод исследования	Температурный интервал ΔT , $^{\circ}\text{K}$	Характеристика образца
[231], 1945	Рентгеновский	300—1100	Природный цейлонский, зольность 4%
[232], 1962	Кварцевый	77—973	Пиролитический, очень точно ориентированный
[229], 1963	Компараторный	400—900	Природный и пиролитический
[233], 1970	Интерференционный	20—273	Пиролитический, хорошо ориентированный
[234], 1960	Рентгеновский	80—1500	Природный ($p=0$)*, искусственный ($p=0,75$)
[235], 1964	Рентгеновский	77—3300	Пиролитический ориентированный ($p=0,1$); спектрально чистый ($p=0,2$)
[236], 1971	Рентгеновский	8—2900	Искусственный ($p \sim 0,1$; $p=0,2$; $p \sim 0,9$)

* p — степень разупорядочения или доля разориентированных слоев атомов углерода

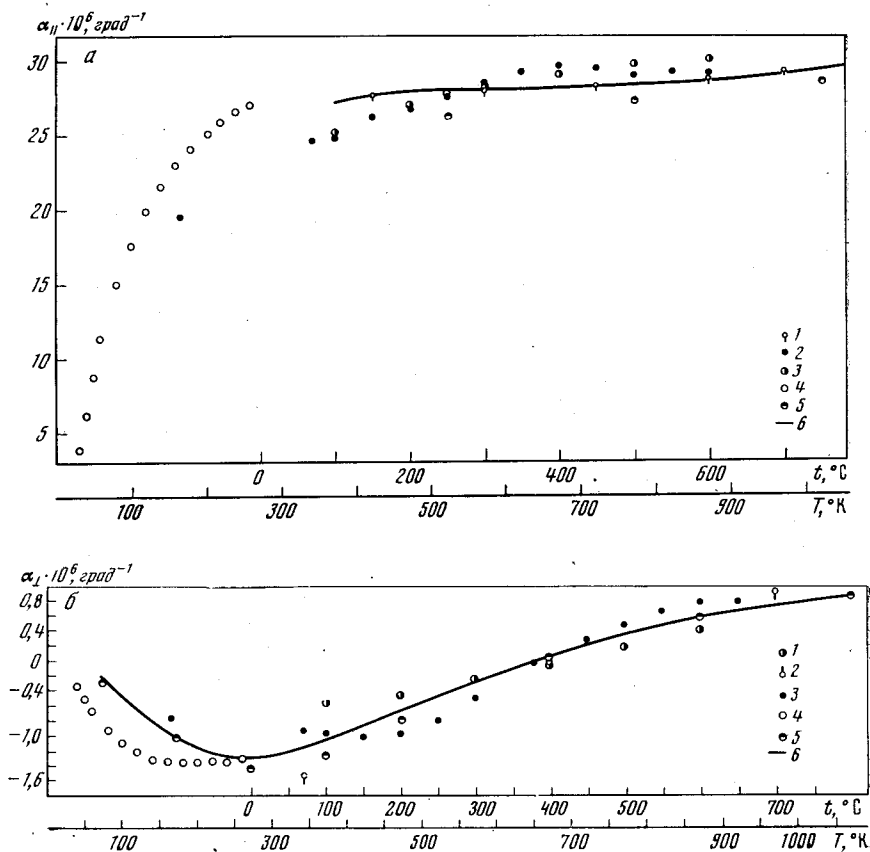


Рис. 116. Зависимость $\alpha = f(T)$ для графита

$a - \alpha_{\parallel}$:

1 — [231], 2 — [232], 3 — [299], 4 — [233], 5 — [236], 6 — теоретическая кривая [237]

$b - \alpha_{\perp}$:

1 — [229], 2 — [231], 3 — [232], 4 — [233], 5 — [235], 6 — теоретическая кривая [237]

занимает тетраэдрические пустоты (4 из 8 в каждой элементарной ячейке) — см. рис. 169.

Графит. Тепловое расширение графита было изучено в работах [228—247]. Сведения о некоторых из этих работ даны в табл. 36. Значения главных коэффициентов расширения приведены в табл. 37. Экспериментальные результаты, показанные на рис. 116, *a*, *b*, свидетельствуют о большой анизотропии теплового расширения графита. α_{\perp} много меньше α_{\parallel} и становится отрицательным при $T < 650^{\circ}\text{K}$. Этот факт свидетельствует о том, что силы, действующие между атомами, лежащими в слое, много больше, чем силы, действующие между слоями. Большой разброс экспериментальных данных, полученных разными авторами, можно объяснить недостаточно точной ориентировкой исследуемых образцов. Кроме того, графит часто бывает структурно несовершенным. Несовершенство проявляется в неправильном чередовании слоев углерода, что приводит к отсутствию строгой периодичности в структуре. Это состояние характеризуется степенью разупорядочения p , или, точнее, относительным числом разориентированных слоев атомов углерода. Для природных графитов хорошего качества, например цейлонских, $p \simeq 0$; для искусственных графитов p может равняться единице. В [234, 236] исследовалась зависимость величины коэффициента теплового расширения в направлении, перпендикулярном слоям углерода, от параметра « p ». При температурах выше 1000°C графит с более совершенной структурой

Значения линейных коэффициентов теплового расширения элементов подгруппы углерода ($\alpha \cdot 10^6 \text{ град}^{-1}$)

T, °K	C			Si	Ge	Sn			Pb	
	графит	алмаз				α -фаза	β -фаза		нормальная фаза	сверхпроводящая фаза
							α_{\perp}	α_{\parallel}		
2	—	—	—	0,00007	0,000062	—	—	—	—	—
4	—	—	—	0,00056	0,0005	—	-0,01	0,07 ₅	0,11	0,08
6	—	—	—	0,00019	0,0016 ₈	—	-0,04	0,28	0,48	0,44
8	—	—	—	0,00045	0,004	—	-0,07	0,84	1,44	0,88 (7°K)
10	—	—	—	0,00088	0,0045	—	-0,10	1,65	3,02	—
-12	—	—	—	0,00152	0,006	—	—	—	4,20	—
14	—	—	—	0,00242	0,002 ₅	—	—	—	5,72	—
16	—	—	—	0,0032	-0,004 ₅	—	-0,15 (15°K)	4,75 (15°K)	6,63 (15°K)	—
18	—	—	—	0,0018	-0,013	—	—	—	—	—
20	—	—	—	-0,004	-0,023	—	-0,03 ₇	8,4	11,0	—
25	—	—	—	-0,02	-0,053	—	0,43	11,5	14,7	—
30	—	3,8	—	-0,052	-0,071	-0,82	1,2	13,7	17,0	—
35	—	—	—	-0,09	-0,062	-0,63	—	—	18,7	—
40	-0,32	6,0	—	-0,13	-0,024	-0,37	3,0	16,5	19,9	—
50	-0,50	8,7	—	-0,24	0,12	0,38	4,9	18,5	21,8	—
60	-0,66	11,3	—	-0,39	0,45	1,25	6,9	20,0	23,2	—
70	—	—	—	-0,50	0,89	1,92	8,6	21,1	24,1	—
80	-0,89	14,9	—	-0,50	1,36	2,50	10,1	21,9	24,7	—
90	—	—	—	-0,44	1,84	3,02	11,1	22,6	25,1	—
100	-1,07	17,6	0,05	-0,34	2,29	3,48	11,8	23,2	25,4	—
110	—	—	0,09	-0,21	2,71	3,88	12,3	23,7	25,7	—
120	-1,19	19,8	0,13	0,00	3,09	4,22	12,7	24,1	25,9	—
130	—	—	0,17	0,16	3,43	4,50	13,1	24,4	26,2	—
140	-1,28	21,5	0,21	0,33	3,73	4,72	13,4	24,7	26,4	—
150	—	—	0,25	0,50	4,00	4,88	13,7	25,0	26,6	—
160	-1,32	22,9	0,29	0,67	4,24	4,99	14,0	25,3	26,7	—
170	—	—	0,33	0,85	4,45	5,06	14,2	25,6	26,9	—
180	-1,34	24,1	0,37	1,04	4,63	5,11	14,4	25,9	27,1	—
190	—	—	0,41	1,23	4,79	5,15	14,6	26,2	27,2	—
200	-1,33	24,9	0,45	1,43	4,93	5,18	14,8	26,5	27,3	—
220	-1,32	25,5	0,53	1,75	5,18	5,21	15,2	27,2	27,6	—
240	-1,31	25,9	0,62	2,01	5,39	—	15,5	28,0	27,8	—
260	-1,28	26,2	0,72	2,22	5,56	—	15,7	29,0	28,1	—
280	—	26,5	0,81	2,38	5,71	—	15,9	30,2	28,3	—
300	-1,22	26,7	1,00	2,54	5,82	—	16,0	31,4	28,5	—
350	-1,10	27,1	1,40	2,83	6,05	—	17,4	34,3	28,99	—
400	-0,91	27,5	1,80	3,05	6,28	—	18,6	37,2	29,63	—
450	-0,72	27,8	2,18	3,23	6,50	—	19,6	39,7	30,48	—
500	-0,53	28,1	2,53	3,39	6,71	—	20,3	41,4	31,73	—
550	-0,35	28,3	2,83	3,54	6,92	—	—	—	33,30	—
600	-0,18	28,5	3,09	3,68	7,12	—	—	—	—	—
650	-0,02	28,6	3,32	3,82	7,31	—	—	—	—	—
700	0,13	28,7	3,52	3,95	7,49	—	—	—	—	—
750	0,27	28,8	3,69	4,07	7,66	—	—	—	—	—
800	0,39	28,9	3,83	4,19	7,83	—	—	—	—	—

Таблица 37 (окончание)

T, °K	C		Si	Ge	Sn			Pb	
	графит	ал-маз			α-фаза	β-фаза	нормальная фаза	сверх-прозрачная фаза	
850	0,50	29,0	3,95	4,31	7,99	—	—	—	—
900	0,59	29,1	4,07	4,43	8,15	—	—	—	—
950	0,66	29,2	4,20	4,54	8,31	—	—	—	—
1000	—	—	4,32	4,65	8,46	—	—	—	—
1050	—	—	4,45	4,75	8,60	—	—	—	—
1100	—	—	4,57	—	8,73	—	—	—	—
1150	—	—	4,70	—	—	—	—	—	—

имеет большой коэффициент расширения, при $T < 1000^\circ\text{C}$ наблюдается обратная картина (рис. 117). Коэффициент расширения в плоскости слоя, по-видимому, слабо зависит от совершенства кристалла [235].

При сравнении результатов различных авторов следует особое внимание обращать на степень разупорядочения « p » исследуемых образцов.

Теория теплового расширения графита была построена в работах [237, 238]. Температурная зависимость коэффициентов расширения, вычисленная теоретически (рис. 116, *a, б*, сплошные линии), довольно хорошо согласуется с экспериментальными данными. Необычный температурный ход коэффициента расширения качественно можно объяснить следующим образом.

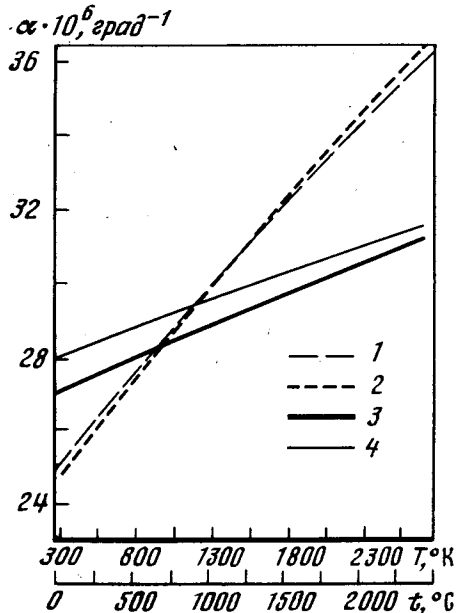


Рис. 117. Зависимость $\alpha = f(T)$ для монокристаллов графита с разной степенью разупорядочения слоев углерода [236]

1 — $p = 0,1$ (природный и пиролизный), 2 — $p = 0,2$ (искусственный); 3 — $p = 0,85$ (пиролизный), 4 — $p = 0,9$ (искусственный)

Ковалентные связи атомов, расположенных в слое, столь велики, что каждый слой можно рассматривать как жесткую пластину. Между слоями действуют слабые силы Ван-дер-Ваальса. Поэтому вначале при нагревании колебания в основном возбуждаются в направлении оси «с», что соответствует расширению кристалла в этом направлении. Возникшее расширение сопровождается боковым сжатием, которое оказывается больше расширения в плоскости слоя. В результате наблюдаемый коэффициент расширения в плоскости слоя, т. е. в направлении, перпендикулярном оси «с», имеет

отрицательные значения в довольно широкой области температур. При некоторой температуре расширение в плоскости слоя становится сравнимым с боковым сжатием, коэффициент расширения обращается в нуль и при дальнейшем повышении температуры становится положительным. При расчете теоретической кривой $\alpha_{\parallel} = f(T)$ при низких температурах, до 300°K , учитываются только поперечные акустические колебания, поляризованные перпендикулярно слоям углерода. При более высоких температурах становится существенным вклад в тепловое расширение, обусловленный поперечными и продольными акустическими колебаниями, поляризованными в плоскости слоя, а также оптическими колебаниями, поляризованными в перпендикулярном направлении [238]. Суммарный вклад от этих колебаний при 300°K составляет $\sim 7\%$, при 1000°K $\sim 20\%$.

Теория теплового расширения графита с несовершенной кристаллографической структурой изложена в [239].

Коэффициент теплового расширения поликристаллического графита нельзя вычислить обычным способом из главных коэффициентов теплового расширения монокристалла. Это обстоятельство связано с тем фактом, что в поликристаллическом графите отдельные зерна имеют преимущественную ориентацию. В настоящее время в промышленности часто используют искусственный поликристаллический графит. Структура искусственного графита менее совершенна по сравнению со структурой природного графита и существенно зависит от природы исходных материалов. Обычно искусственный графит получают из нефтяного кокса высокой чистоты, являющегося наполнителем, и каменноугольного пека, который служит связующим. Графитизация, которая проводится при температуре $\sim 2800^{\circ}\text{C}$, улучшает свойства искусственного графита и способствует упорядочению атомов углерода. Тепловое расширение поликристаллического графита анизотропно. Анизотропия теплового расширения зависит от способа получения графита. При получении графита методом экструзии слои углерода располагаются преимущественно параллельно направлению экструзии; при получении графита методом прессования слои углерода стремятся расположиться перпендикулярно направлению давления. В результате в первом случае $\alpha_{\parallel \text{экстр}} < \alpha_{\perp \text{экстр}}$; во втором $\alpha_{\parallel \text{давл}} > \alpha_{\perp \text{давл}}$ [240]. Коэффициент расширения в направлении, параллельном экструзии, в ~ 2 раза меньше коэффициента расширения в перпендикулярном направлении. При получении образцов методом прессования анизотропия не превышает 15% . Кроме того, величина коэффициентов теплового расширения зависит от пористости материала. Таким образом, тепловое расширение поликристаллического графита определяется следующими факторами: 1) тепловым расширением кристаллической решетки, которое крайне анизотропно; 2) степенью преимущественной ориентации углеродных слоев; 3) относительной пористостью материала. Учитывая эти факторы, можно получить соотношение между коэффициентами теплового расширения поликристаллического графита и главными коэффициентами расширения [241]

$$\begin{aligned}\alpha_{\parallel \text{экстр}} &= K_1 \gamma \alpha_{\parallel} + K_2 \delta \alpha_{\perp}, \\ \alpha_{\perp \text{экстр}} &= K_3 \gamma \alpha_{\parallel} + K_4 \delta \alpha_{\perp},\end{aligned}\tag{3.13}^*$$

где K_1, K_2, K_3, K_4 — текстурные коэффициенты, учитывающие фактор 2; γ, δ — коэффициенты аккомодации, учитывающие фактор 3. Текстурные коэффициенты не являются независимыми и могут быть выражены через один ориентационный параметр x :

$$\begin{aligned}K_1 &= 1/3(1 - x), & K_3 &= 1/3(1 + 1/2x), \\ K_2 &= 1/3(2 + x), & K_4 &= 1/3(2 - 1/2x).\end{aligned}\tag{3.14}$$

* Эти соотношения справедливы и для $\alpha_{\parallel \text{давл}}, \alpha_{\perp \text{давл}}$.

Для графита, полученного методом экструзии, x изменяется от 0 до +1; для графита, полученного методом прессований, — от 0 до -2. В работе [241] было показано, что эффект аккомодации проявляется в основном в направлении «с», поскольку пористость графита обуславливается в значительной мере микротрещинами, образующимися преимущественно по плоскостям спайности. Коэффициент аккомодации γ су естественно зависит от концентрации закрытых пор; мало чувствителен к появлению открытых пор и может изменяться от $\sim 0,2$ до 1 [242]. Аккомодация в направлении, перпендикулярном «с», незначительна. Коэффициент аккомодации δ можно

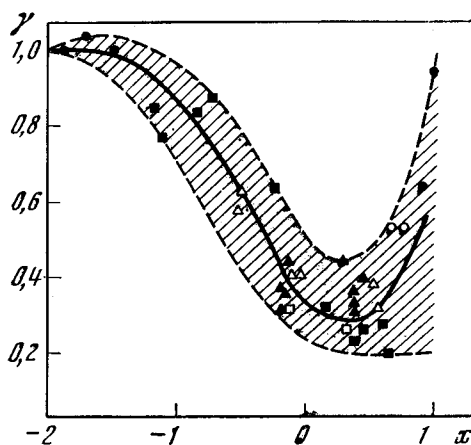


Рис. 118. Зависимость коэффициента аккомодации γ от ориентационного параметра для искусственного поликристаллического графита для различных образцов

принять равным единице. Ориентационный параметр x и аккомодационный коэффициент γ легко определить из соотношений (3.13), (3.14), используя экспериментальные данные для коэффициентов расширения $\alpha_{\parallel \text{экстр}}$, $\alpha_{\perp \text{экстр}}$, α_{\parallel} при 400°C (α_{\perp} при этой температуре равно нулю). Изменение коэффициента γ при изменении ориентационного параметра x представлено на рис. 118.

Зависимость теплового расширения искусственного поликристаллического графита от природы наполнителя и связующего и от технологии изготовления подробно исследована в работах [228, 230, 243—245]. Влияние термообработки на тепловое расширение изучено в [228, 230, 244—247].

Алмаз. Тепловое расширение алмаза исследовать чрезвычайно сложно, так как его коэффициент расширения имеет малую величину $\sim 3 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ при высоких температурах. Краткие сведения о работах [248—252], в которых изучался коэффициент расширения алмаза, приведены в табл. 38. Экспериментальные значения коэффициента расширения, по данным различных авторов, приведены на рис. 119, а. Минимум $\alpha = f(T)$, наблюдавшийся в работе [250] для технического алмаза в интервале $240\text{—}320^\circ\text{K}$, в

Таблица 38

«Характеристика работ» по исследованию теплового расширения алмаза

Литературный источник	Метод исследования	Температурный интервал ΔT , °K	Характеристика образца
[248], 1946	Рентгеновский	300—878	Из личной коллекции Рамана
[249], 1951	Рентгеновский	290—320	Промышленный алмаз и драгоценный алмаз
[250], 1956	Рентгеновский	120—1230	Технический алмаз и драгоценный алмаз
[252], 1960	Кварцевый dilatометр	90—700	Природный кристалл
[251], 1965	Рентгеновский	300—1270	Алмазная пыль

других работах обнаружен не был. По-видимому, появление его вызвано примесями, имеющимися в кристалле. Значения коэффициентов расширения даны в табл. 37.

В работе [254] рентгеновским методом проводилось сравнительное исследование теплового расширения природного и синтетического алмазов. Их коэффициенты расширения в зависимости от температуры показаны на рис. 119, б. Максимальное расхождение коэффициентов расширения природного и синтетического алмазов $\sim 10\%$, что находится в пределах ошибки эксперимента. Значения α , приведенные на рис. 119, б, превышают значения табл. 37 на $\sim 0,3 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$, что связано, по-видимому, с систематической ошибкой исследования.

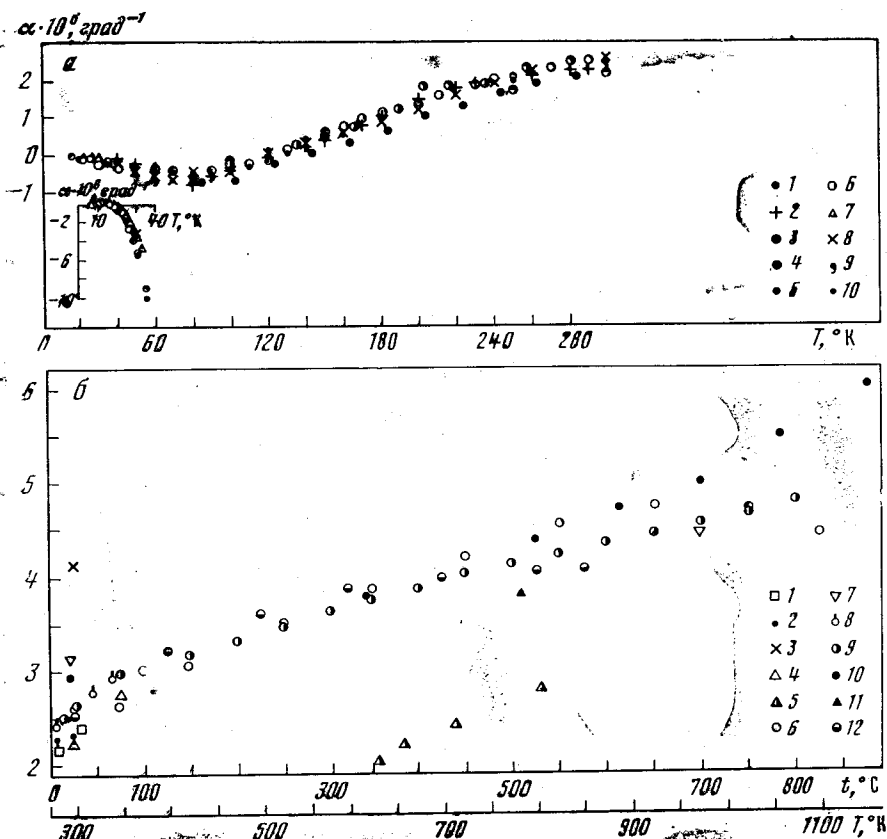
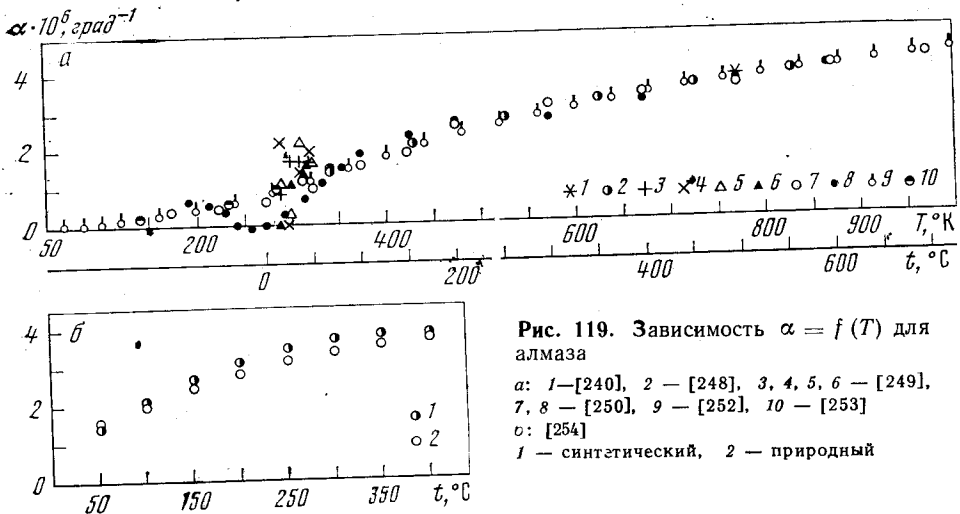
Кремний. Кремний кристаллизуется в структуру типа алмаза. Первое исследование теплового расширения кремния относится к 1915 г. [255]. Авторы этой работы обнаружили, что в области низких температур коэффициент расширения становится отрицательным. Теоретическое объяснение столь необычной температурной зависимости коэффициента расширения было дано только в конце 50-х годов (см. гл. 1, § 4). В настоящее время тепловое расширение кремния изучено достаточно хорошо в широком интервале температур [96, 125, 256—270]. Характеристика этих работ дана в табл. 39. Значения коэффициента расширения приведены в табл. 37. Экспериментальные данные показаны на рис. 120, а, б. В области низких тем-

Таблица 39

Характеристика работ по исследованию теплового расширения кремния

Литературный источник	Метод исследования	Температурный интервал ΔT , °К	Характеристика образца
[255], 1915	Интерференционный	100—280	От Simens & Halske
[96], 1942	Интерференционный	84—308	Не охарактеризован
[256], 1952	Рентгеновский	283—323	Чистота 99,97%; металлические примеси $\leq 0,001\%$, C $< 0,03\%$
[125], 1952	Интерференционный	40—300	Монокристалл, $\parallel [100]$, $\parallel [111]$, $n \sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$; $O \sim 9 \cdot 10^{17} \text{ ат} \cdot \text{см}^{-3}$; $\parallel [100]$ $n \sim 2 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$, $O < 10^{15} \text{ ат} \cdot \text{см}^{-3}$
[257], 1953	Компараторный	100—350	Не охарактеризован
[258], 1959	Рентгеновский	300—500	n -тип; $\rho \sim 20\text{--}30 \text{ ом} \cdot \text{см}$
[263], 1959	Кварцевый dilatометр	20—340	Монокристалл p -тип; $\rho \sim 10^{14} \text{ см}^{-3}$
[259], 1960	Оптического рычага	320—1100	Монокристалл неохарактеризованной чистоты
[260], 1960	Оптического рычага	77—400	Монокристалл чистый
[261], 1961	Рентгеновский	300—1000	Не охарактеризован
[265], 1962	Рентгеновский	300—1100	Не охарактеризован
Жданова*, 1963	Кварцевый dilatометр	300—1100	Не охарактеризован
[267], 1964	Рентгеновский	30—320	n -тип, $\rho \sim 20 \text{ ом} \cdot \text{см}$
[262], 1965	Емкостной	12—280	Монокристалл $\parallel [111]$, n -тип, $\rho = 100 \div 150 \text{ ом} \cdot \text{см}$
[266], 1967	Индукционный	2—32	$\rho = 150 \text{ ом} \cdot \text{см}$, $n \sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$
[270], 1969	Емкостной, Интерференционный	20—850	$\rho = 2000 \text{ ом} \cdot \text{см}$, плотность дислокаций 10^8 см^{-2}
[268], 1970	Кварцевый dilatометр	300—1270	Монокристалл и поликристалл, полученные водородным восстановлением трихлорсилана при 1050 и 1150 °С и тетрахлорида
[269], 1972	Рентгеновский	50—160	Чистота 99,999%

* Частное сообщение.



ператур результаты различных авторов, за исключением работы [96], укладываются на ленту шириной $4 \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$. На рисунке видно, что коэффициент расширения кремния дважды меняет знак при $T = 120^\circ \text{ K}$ и $T = 18^\circ \text{ K}$. Значения коэффициента расширения, согласно работе [265], при $T > 800^\circ \text{ K}$ значительно больше остальных. Данные работы [258] идут параллельно данным других авторов, но значительно ниже (на $\sim 1,8 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$). Столь большие расхождения, видимо, нельзя объяснить различным содержанием примесей в образце. Скорее всего, это систематическая ошибка методов исследования.

Легирование кремния активными примесями приводит к уменьшению коэффициента расширения [260, 271], что особенно заметно в окрестности

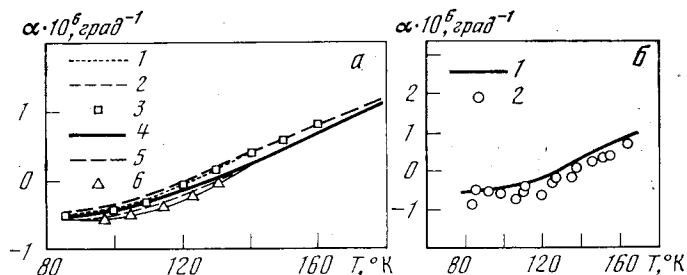


Рис. 121. Зависимость $\alpha = f(T)$ для кремния

a — образцы с различной концентрацией носителей и плотностью дислокаций:

1 — $p = 10^{12} \text{ см}^{-3}$; $N = 10^4 \text{ см}^{-2}$; 2 — $p = 10^{14} \text{ см}^{-3}$, $N = 10^5 \text{ см}^{-2}$; 3 — $n = 10^{14} \text{ см}^{-3}$, бездислокационный; 4 — $p = 10^{14} \text{ см}^{-3}$, $N = 10^7 \text{ см}^{-2}$; 5 — $p = 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (легирован бором), $N = 10^1 \text{ см}^{-2}$; 6 — $n = 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (легирован мышьяком), $N = 10^1 \text{ см}^{-2}$

b — для необлученного (1) и облученного (2) образцов:

температуры, при которой α меняет знак (рис. 121, *a*). Величина, на которую уменьшается коэффициент расширения, равна $\sim (1 \div 4) \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$, что согласуется с теоретическим расчетом (гл. 1, § 9). Увеличение плотности дислокаций действует так же, как увеличение концентрации активных примесей, — уменьшает коэффициент расширения. Повышение концентрации нейтральных примесей в исследуемых образцах не влияет заметно на тепловое расширение кремния [272].

На рис. 121, *b* приведены экспериментальные данные коэффициента расширения кремния, предварительно облученного медленными нейтронами. На рисунке видно, что значения коэффициента расширения для облученного кремния лежат ниже кривой $\alpha = f(T)$, полученной для необлученного кремния, на $(3 \div 4) \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$.

Германий. Германий кристаллизуется в структуру типа алмаза. Его тепловое расширение исследовано в работах [125, 256, 262, 266, 273—279]. Краткие сведения об этих работах даны в табл. 40. Значения коэффициентов расширения приведены в табл. 37. На рис. 122, *a, б* представлены экспериментальные результаты, полученные в различных работах. При низких температурах все они укладываются на полосу шириной $3 \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$; при высоких температурах максимальное расхождение $1,2 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$. При $T \sim 40^\circ \text{ K}$ коэффициент расширения меняет знак, становясь отрицательным, а при $T \sim 15^\circ \text{ K}$ вновь переходит в область положительных значений (теория дана в гл. 1, § 4).

Влияние легирования активными примесями на тепловое расширение германия было изучено в работе [279]. На рис. 123 видно, что при возрастании концентрации носителей от $1,15 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ до $5,2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ коэффициент расширения возрастает на $\sim 5 \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$ (см. гл. 1, § 9). При понижении температуры кривые $\alpha = f(T)$ для различных образцов сближаются и при $T \sim 80^\circ \text{ K}$ имеют тенденцию к пересечению. По-видимому, в области низких температур коэффициент расширения легированного германия будет меньше коэффициента расширения нелегированного, как это наблюдалось

Характеристика работ по исследованию теплового расширения германия

Литературный источник	Метод исследования	Температурный интервал ΔT , °K	Характеристика образца
[275], 1937	Рентгеновский	300—1000	Монокристалл, чистота 99,9%; основные примеси: Sn^2+ —0,05%, Pb—0,01%
[256], 1952	Рентгеновский	283—323	Чистота 99,999%; основные примеси: Ca—0,00024%, Mg—0,00005%, Cu—0,000047%, Si—0,00002%
[273], 1953	Компараторный	98—523	Монокристалл $\parallel [111]$; $\parallel [100]$, чистота 99,99%
[125], 1958	Интерференционный	10—300	Монокристалл $\parallel [100]$, $n \sim 10^{14} \text{ см}^{-3}$
[274], 1959	Рентгеновский	300—500	n -тип, $\rho = 1,3 \text{ ом}\cdot\text{см}$
[277], 1960	Кварцевый dilatометр	20—340	Монокристалл, n -тип, $n \sim 10^{14} \text{ см}^{-3}$
[279], 1963	Кварцевый dilatометр	77—340	Монокристаллы $\parallel [111]$, p -тип, $\rho = 1,15 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, $1,9 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$, $5,2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$
[276], 1965	Рентгеновский	273—1173	Чистота 99,9999%
[262], 1965	Емкостной	8—250	n -тип, $\rho = 1 \text{ ом}\cdot\text{см}$, $n < 2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$
[266], 1967	Индуктивный	2—34	$\rho = 48 \text{ ом}\cdot\text{см}$, $n < 10^{17} \text{ см}^{-3}$
[278], 1968	Рентгеновский	300—1085	Спектрально чистый

для кремния (рис. 121). К сожалению, экспериментально этот вопрос до настоящего времени не исследован.

Влияние вакансий на тепловое расширение германия изучено в работе [72].

Олово. Олово имеет две кристаллографические модификации. Низкотемпературная α -Sn кристаллизуется в структуру типа алмаза; высокотемпературная β -Sn имеет объемноцентрированную тетрагональную решетку. Превращение происходит очень медленно при 286°K и сопровождается увеличением объема при переходе в α -модификацию [280]. β -модификация может существовать длительное время при температурах ниже температуры перехода. Тепловое расширение β -олова изучено сравнительно хорошо [81, 83, 93, 130, 281—283]; для α -олова известны только две работы [284, 285]. Их характеристики даны в табл. 41. Значения коэффициентов расширения

Таблица 41

Характеристика работ по исследованию теплового расширения олова

Литературный источник	Метод исследования	Температурный интервал ΔT , °K	Характеристика образца
[285], 1954	Рентгеновский	140—300	Чистота 99,99%; основные примеси Pb, Sb, α -модификация
[284], 1960	Кварцевый dilatометр	20—200	Чистота 99,999%, α -модификация
[130], 1930	Интерференционный	350—460	Не охарактеризован, β -модификация
[81], 1936	Рентгеновский	300—320	Монокристалл, β -модификация
[83], 1939	Интерференционный	70—280	Монокристалл, β -модификация, остаточное сопротивление $\rho_{-195^\circ \text{C}} = 0,201$
[281], 1950	Интерференционный	300—500	Монокристалл, β -модификация
[282, 283], 1960, 1961	Рентгеновский	300—420	β -модификация, охлажден в течение 16 час при 150°C
[93], 1964	Емкостной	4—283	Монокристалл, β -модификация

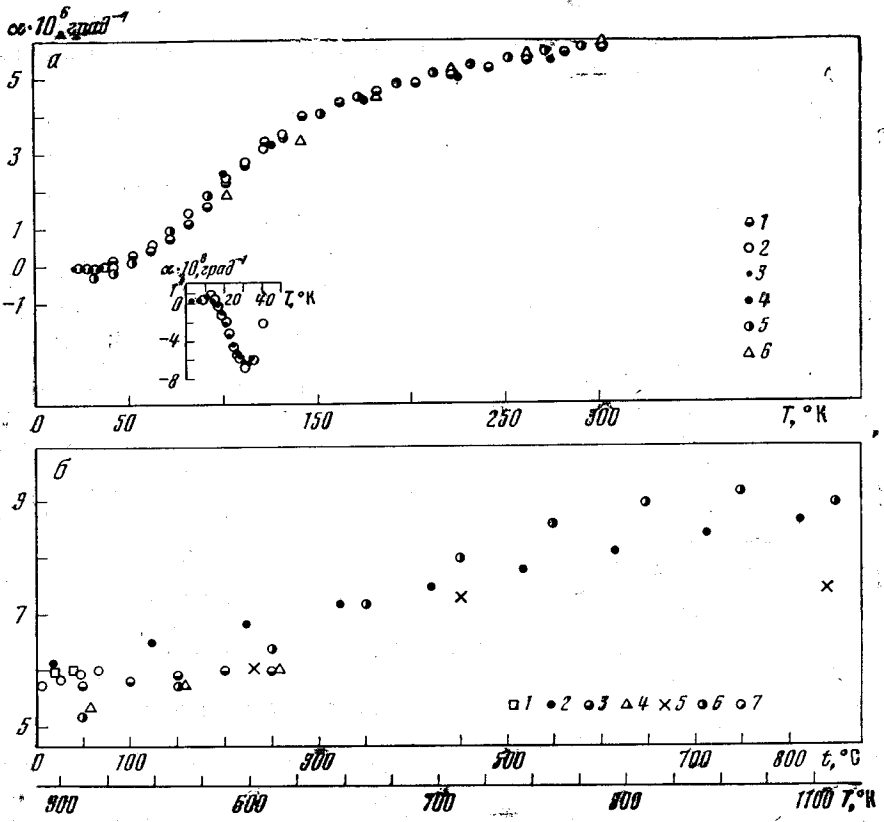


Рис. 122. Зависимость $\alpha = f(T)$ для германия

а — низкие температуры:

1 — [125], 2 — [262], 3 — [266], 4 — [273], 5 — [277], 6 — [279],

б — высокие температуры:

1 — [256], 2 — [278], 3 — [273], 4 — [274], 5 — [275], 6 — [276], 7 — [277]

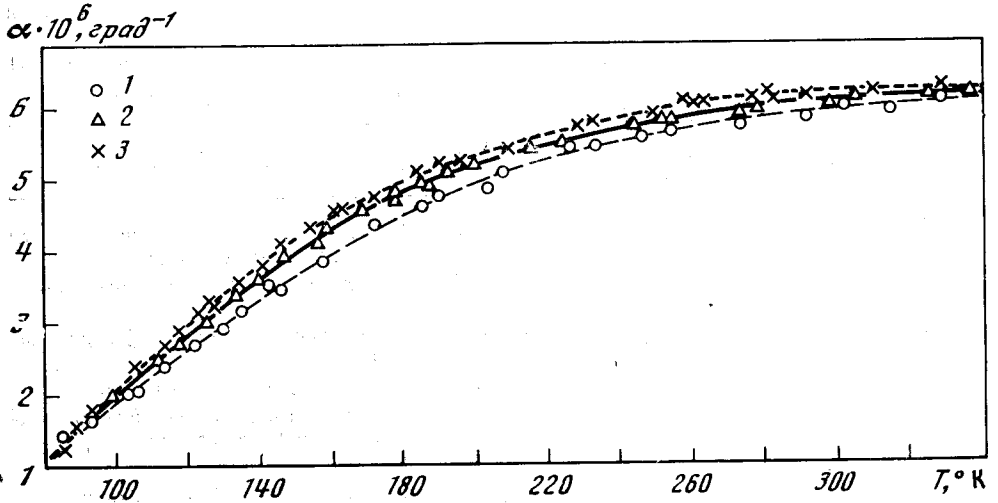


Рис. 123. Зависимость $\alpha = f(T)$ для германия с различной концентрацией носителей тока [279]

1 — $1,15 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, 2 — $1,19 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, 3 — $5,2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$

приведены в табл. 37. Данные работы [284, 285] для α -Sn отличаются на $\sim 6\%$ при 220°K , что, видимо, вызвано различным содержанием β -фазы в исследуемых образцах. Из табл. 37 видно, что коэффициент расширения α -фазы становится отрицательным при $T \sim 40^\circ\text{K}$.

Тепловое расширение β -олова, по данным различных авторов, представлено на рис. 124, а, б. Максимальное расхождение значений коэффициентов расширения не превышает 10% . Исключение составляют данные работы [81], которые лежат значительно выше остальных. Из рисунков видно, что тепловое расширение β -олова крайне анизотропно: $\alpha_{\parallel} > \alpha_{\perp}$ почти в 2 раза. При $T < 20^\circ\text{K}$ α_{\perp} становится отрицательным. Анизотропия теплового расширения свидетельствует об анизотропии поля сил, действующих в кристаллах β -олова. В работах [198, 281] исследовано изменение коэффициента расширения при изменении угла между осью образца и главной осью кристалла.

При $3,72^\circ\text{K}$ β -олово переходит в сверхпроводящее состояние. Происходящее при этом изменение объема впервые исследовалось в работе [286]. На рис. 125 показана температурная зависимость объемного коэффициента теплового расширения для нормальной и сверхпроводящего состояния, полученная теоретически в [287]. Отдельно выделена электронная компонента. Коэффициент расширения сверхпроводящей фазы имеет большие отрицательные значения; коэффициент расширения нормальной фазы остается положительным. При температуре $T \sim 1,7^\circ\text{K}$ $|\beta_e^c|$ резко падает, так как при этой температуре обращается в нуль производная

ная $\frac{d}{dT} \left[\frac{d(H_K^2)}{dP} \right]$ [см. гл. 1, § 5

(1.52)]. Изменение объемного коэффициента расширения при температуре перехода, рассчитанное теоретически ($\beta^H - \beta^c$) $\sim 8,7 \cdot 10^{-8} \text{ град}^{-1}$, совпадает с экспериментальным значением, полученным в работе [93]. При этом основное изменение испытывает коэффициент расширения в направлении, параллельном главной оси кристалла:

$$(\alpha_e^H)_{\parallel} - (\alpha_e^c)_{\parallel} = 8,5 \cdot 10^{-8} \text{ град}^{-1},$$

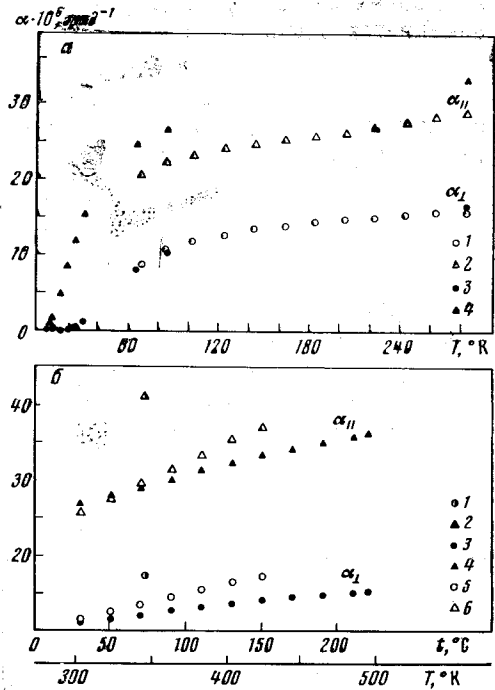


Рис. 124. Зависимость $\alpha = f(T)$ для β -олова а — низкие температуры: 1, 2 — [83], 3, 4 — [93]; б — высокие температуры: 1, 2 — [81], 3, 4 — [281], 5, 6 — [282, 283]

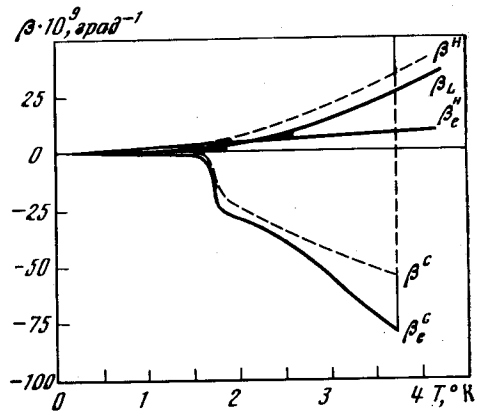


Рис. 125. Зависимость $\beta = f(T)$ для сверхпроводящей (β^c, β_e^c) и нормальной (β^H, β_e^H) фазы β -олова; β_L — решеточный вклад [287]

в то время как в перпендикулярном направлении коэффициент расширения изменяется очень мало

$$(\alpha_e^H)_\perp - (\alpha_e^C)_\perp = 0,1 \cdot 10^{-8} \text{ град}^{-1},$$

коэффициент расширения нормальной фазы при $T < 4^\circ \text{ К}$ изменяется с температурой следующим образом [93]:

$$\alpha_\parallel^H = 6 \cdot 10^{-10} T + 12 \cdot 10^{-11} T^3,$$

$$\alpha_\perp^H = 8 \cdot 10^{-10} T - 2 \cdot 10^{-10} T^3,$$

где первый член описывает электронный вклад в тепловое расширение, а второй — решеточный.

Свинец. Свинец имеет гранецентрированную кубическую решетку. Тепловое расширение свинца исследовалось в работах [58, 60, 130, 288—291], краткие сведения о которых даны в табл. 42. Экспериментальные ре-

Таблица 42

Характеристика работ по исследованию теплового расширения свинца

Литературный источник	Метод исследования	Температурный интервал ΔT , °К	Характеристика образца
[130], 1930	Интерференционный	350—550	Не охарактеризован
[58], 1934	Емкостной	300—570	Не охарактеризован
[60], 1942	Интерференционный	80—300	Чистота 99,99%
[290], 1958	Емкостной	4—10	Не охарактеризован
[288], 1962	Интерференционный	17—290	Чистота 99,99%
[289], 1962	Емкостной	3—10	Чистота 99,99%; 99,9999%
[95], 1964	Оптический	<10	Чистота 99,999%
[291], 1965	Интерференционный	10—270	Чистота 99,995%

зультаты, полученные в этих работах, приведены на рис. 126, а, б. Данные различных авторов хорошо согласуются между собой. Значения коэффициентов расширения приведены в табл. 37.

При $T \sim 7,2^\circ \text{ К}$ свинец переходит в сверхпроводящее состояние. Тепловое расширение нормальной и сверхпроводящей фазы изучалось в работах [92, 95, 131, 208, 289] (см. табл. 37). Ниже 4° К коэффициенты расширения нормальной и сверхпроводящей фаз описываются соотношениями [289, 95]:

$$\alpha^H = (10 \pm 20) \cdot 10^{-10} T + (14 \pm 2) \cdot 10^{-10} T^3,$$

$$\alpha^C = (0 \pm 10) \cdot 10^{-10} T + (12 \pm 2) \cdot 10^{-10} T^3,$$

где первый член описывает электронный вклад в тепловое расширение, а второй — решеточный.

Из приведенных соотношений следует, что даже при столь низких температурах преобладает решеточный вклад в тепловое расширение. По-видимому, это обуславливается низкой температурой Дебая ($\theta = 108^\circ \text{ К}$). Вклад в тепловое расширение сверхпроводящих электронов близок к нулю. Это означает, что температура перехода в сверхпроводящее состояние практически не зависит от давления.

Влияние вакансий на тепловое расширение свинца вблизи температуры плавления было исследовано в работе [292]. Результаты, полученные рентгеновским и дилатометрическим методами, совпали. Такой результат воз-

можен в двух случаях: 1) концентрация вакансий столь мала, что вызванное ими изменение объема того же порядка, что и ошибка эксперимента; 2) вакансии упруго расширяют решетку, как это предполагалось в работе [293] (гл. 1, § 9).

Алмаз, кремний, германий и α -олово являются неметаллами и имеют одинаковую кристаллическую структуру — кубическую типа алмаза. В связи с этим интересно сравнить их тепловое расширение. Из приведенных выше данных (см. табл. 37) видно, что коэффициенты теплового расширения кремния, германия и α -олова при понижении температуры до $\leq 0,2\theta$ меняют знак, принимая отрицательные значения. В то же время коэффициент теплового расширения алмаза остается положительным до температур $\sim 0,05\theta$. Объяснение этого факта было получено при исследовании фононного спектра этих элементов: В главе 1, § 4, было показано, что появление отрицательного коэффициента расширения для этих веществ связано с горизонтальным участком спектра поперечных акустических колебаний (TA) вблизи границы зоны Бриллюэна. На рис. 127 приведены дисперсионные кривые, полученные методом рассеяния медленных нейтронов для алмаза [294], кремния [295], германия [296] и α -олова [297]. На этот же рисунок нанесены данные для α -олова, полученные теоретически в работе [298]. На рисунке видно, что дисперсионные кривые кремния, германия и α -олова имеют горизонтальный участок вблизи границы зоны Бриллюэна, в то время как дисперсионные кривые алмаза имеют обычный вид. В работах [298—300] было показано, что горизонтальный участок на дисперсионных кривых TA можно получить теоретически только в том случае, если учесть дипольные моменты, которые появляются в результате деформации электронных оболочек. Коэффициент, характеризующий поляризуемость атома в кристалле,

$$A = \frac{3}{4\pi} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \quad (n - \text{коэффициент преломления}),$$

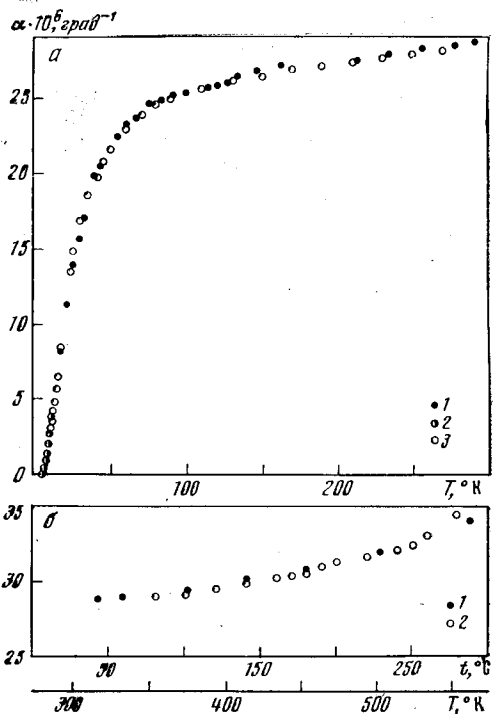


Рис. 126. Зависимость $\alpha = f(T)$ для свинца
 а — низкие температуры: 1 — [288], 2 — [289], 3 — [291];
 б — высокие температуры: 1 — [58], 2 — [130]

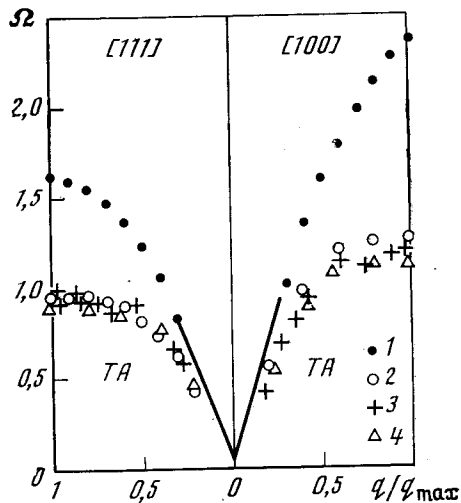


Рис. 127. Дисперсионные кривые для алмаза (1), кремния (2), германия (3), α -олова (4)
 1 — [294], 2 — [295], 3 — [296], 4 — [297], [298]

для алмаза равен 0,146; для кремния 0,190; для германия 0,200; для α -олова 0,225. Следовательно, в кристаллах алмаза дальнедействующие силы, которые могли бы вызвать отрицательный коэффициент расширения, играют незначительную роль [301].

В работе [302] была предложена модель, в которой дальнедействие в решетке типа алмаза связывается с поворотом валентных связей, образованных перекрыванием гибридных направленных волновых функций. Эта модель с малым числом произвольных параметров, равным 4, была использована для расчета дисперсионных кривых, а также температурных зависимостей коэффициентов теплового расширения и параметров Грюнайзена кремния и германия. Полученные теоретические кривые $\alpha = f(T)$ и $\gamma = f(T)$ согласуются с экспериментальными результатами, правильно описывая их аномальный ход.

Наиболее полно теоретически тепловое расширение алмаза, кремния, германия было рассмотрено в работе [303]. Рассчитанные кривые $\alpha = f(T)$ хорошо совпали с экспериментальными данными (гл. 1, § 4).

В главе 1, § 3, 4, было показано, что знак коэффициента расширения определяется знаком параметра Грюнайзена. Действительно, параметр Грюнайзена для кремния, германия и α -олова, вычисленный из соотношения (1.18), имеет отрицательные значения в той же области температур, что и коэффициенты расширения этих веществ [125, 262, 269, 301, 304] (рис. 11, 171, а). Исследуем температурную зависимость параметра Грюнайзена, который входит в уравнение состояния¹ (1.15) [301]. Для удобства обозначим его через γ' . Воспользуемся соотношением (1.24)

$$\left(\frac{\partial \gamma'}{\partial T}\right)_V = -\gamma' \frac{C_v}{E_{\text{кол}}} + \frac{\beta V}{\chi E_{\text{кол}}}.$$

Решение этого уравнения относительно γ' для некоторых частных случаев приводит к следующим результатам:

а) для температурной области, в которой выполняется закон $C_v \sim T^3$, γ' не зависит от температуры и, следовательно, тождественно равна γ , определяемой (1.18);

б) при температуре, когда коэффициент расширения, меняя знак, обращается в нуль, γ' отличается от нуля в противоположность γ и равна $\gamma' = A/E_{\text{кол}}$, где A постоянная;

в) температура, при которой γ' меняет знак, сдвигается в область более высоких значений по сравнению с температурой, при которой меняет знак коэффициент расширения. Этот сдвиг зависит от величины низкотемпературного предела γ_0 . При некотором соотношении γ_0 и области отрицательных значений коэффициента расширения параметр γ' может оставаться положительным при всех температурах, в то время как γ обязательно имеет область отрицательных значений, совпадающую с областью отрицательных значений α .

V группа

Азот. Твердый азот имеет две кристаллографические модификации: низкотемпературную кубическую: α -N и высокотемпературную гексагональную β -N. Температура перехода равна 35,6° К. Тепловое расширение твердого азота изучалось в работах [305—307] емкостным методом. Данные различных авторов сравниваются на рис. 128, из которого следует, что в низкотемпературной фазе кривые $\alpha = f(T)$ согласуются только качест-

¹ В главе 1, § 3, указывалось, что параметры γ , входящие в соотношения (1.15) и (1.18), совпадают только в том случае, если γ не зависит от температуры.

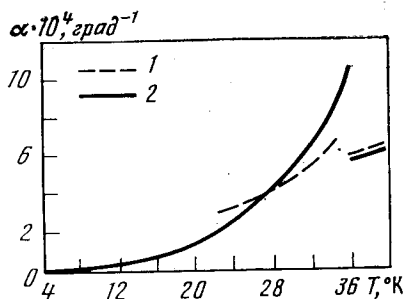
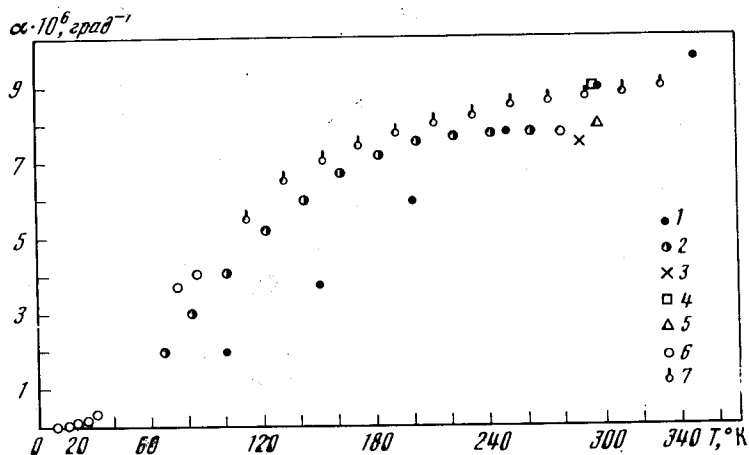


Рис. 128. Зависимость $\alpha = f(T)$ для азота
1 — [305, 306], 2 — [307]

Рис. 129. Зависимость $\alpha = f(T)$ для ванадия
1 — [11], 2 — [96], 3 — [122], 4 — [309], 5 — [310], 6 — [311], 7 — [313]



венно. Причина такого расхождения до настоящего времени остается невыясненной. Изменение объема при температуре фазового перехода составляет $(1,38 \pm 0,8) \%$ [307]. Значения коэффициента расширения даны в табл. 43.

Фосфор. Тепловое расширение фосфора практически не изучено. В [308] приведено значение коэффициента расширения для белого фосфора при 20°C , $\alpha = (124,5 \pm 5) \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$. Ориентировочное значение коэффициента расширения красного фосфора было получено в [29] в предположении, что $\alpha T_{\text{пл}} = 0,0395$ ($T_{\text{пл}}$ — температура плавления). Отсюда $\alpha = 66,5 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$.

Подгруппа ванадия

Элементы этой подгруппы — ванадий, ниобий, тантал — кристаллизуются в объемноцентрированную кубическую решетку.

Ванадий. Тепловое расширение ванадия исследовалось в работах [11, 96, 309—315]. Их краткие характеристики даны в табл. 44. Значения коэффициентов расширения приведены в табл. 45. Температурная зависимость коэффициентов расширения, по данным работ [11, 96], носит различный характер (рис. 129). По-видимому, это связано с некоторыми систематическими погрешностями, которые могли возникнуть в процессе измерений.

Как было показано в [309], тепловое расширение ванадия чувствительно к примесям. Увеличение содержания примесей на 0,1% приводит к увеличению теплового расширения при $T \sim 300^\circ\text{K}$ на 30%.

На рис. 130, а показана температурная зависимость относительного удлинения монокристалла ванадия, измеренная в направлениях, параллельных осям четвертого порядка [310]. В температурном интервале $\sim 235\text{—}300^\circ\text{K}$ результаты совпали в соответствии с требованием кубической симметрии. При $T < 230^\circ\text{K}$ относительное удлинение, измеренное по разным

Значения линейных коэффициентов теплового расширения азота и фосфора ($\alpha \cdot 10^6 \text{ град}^{-1}$)

T, °K	N	P		T, °K	N	P	
		белый	красный			белый	красный
	α -фаза				β -фаза		
4	10	—	—	37	615	—	—
8	20	—	—	38	622	—	—
12	40	—	—	39	629	—	—
16	70	—	—	40	637	—	—
20	130	—	—	41	647	—	—
24	260	—	—	42	661	—	—
28	450	—	—	43	676	—	—
32	650	—	—	44	692	—	—
34	790	—	—	300	—	124,5	(66,5)

Таблица 44

Характеристика работ по исследованию теплового расширения ванадия

Литературный источник	Метод исследования	Температурный интервал ΔT , °K	Характеристика образца
[96], 1942 [309], 1961	Интерференционный Рентгеновский	60—270 280—330	Не охарактеризован Чистота: 1-й 99,972%; основные примеси — металлические $\sim 0,006\%$, C—0,005, N—0,002%, O—0,015%; 2-й 99,87%; основные примеси C—0,03%, N—0,042%, O—0,055%, H—0,0026%
[311], 1962	Емкостной	5—280	Чистота 99,998%, основные примеси: Fe— $9 \cdot 10^{-4}\%$, Al— $1 \cdot 10^{-4}\%$, Ca— $1 \cdot 10^{-4}\%$, O— $4 \cdot 10^{-4}\%$, Si— $1,4 \cdot 10^{-4}\%$, C— $1 \cdot 10^{-4}\%$
[310], 1966	Рентгеновский	18—300	Монокристалл, чистота неизвестна
[11], 1969	Емкостной	77—120	Чистота 99,999%
[313], 1970	Интерференционный	110—340	Основные примеси: O— $1 \cdot 10^{-6}\%$, N— $3 \cdot 10^{-6}\%$, Si— $25 \cdot 10^{-6}\%$, Fe— $5 \cdot 10^{-6}\%$, Mo— $1 \cdot 10^{-6}\%$, Cr— $1 \cdot 10^{-6}\%$, Ti— $2 \cdot 10^{-5}\%$
[224, 314], 1971	Компараторный	373—1573	Чистота 99,82%; основные примеси: Al—0,05%, Fe—0,01%, Ni—0,02%, Si—0,003%, C—0,024%, O—0,07%, H— $< 0,001\%$, N—0,001%; отожжен в вакууме 10^{-5} мм рт. ст. вначале при 900 °C, затем в течение 25 мин при 1540 °C
[315], 1971	—	4,2—300	1-й—основные примеси: H— $1,2 \cdot 10^{-4}\%$, N— $3,3 \cdot 10^{-5}\%$, O— $8,6 \cdot 10^{-4}\%$, Si— $1 \cdot 10^{-4}\%$, Al— $4 \cdot 10^{-4}\%$, Fe— $2,5 \cdot 10^{-4}\%$, остальные металлические примеси $< 1 \cdot 10^{-4}\%$; 2-й—Si— $1 \cdot 10^{-4}\%$, Al— $4 \cdot 10^{-4}\%$, Fe— $2,5 \cdot 10^{-4}\%$, остальные металлические примеси $< 1 \cdot 10^{-4}\%$; 3-й—H— $3,5 \cdot 10^{-4}\%$, N— $6,7 \cdot 10^{-4}\%$, O— $8,7 \cdot 10^{-4}\%$, Si— $1 \cdot 10^{-4}\%$, Al— $4 \cdot 10^{-4}\%$, Fe— $2,5 \cdot 10^{-4}\%$, остальные металлические примеси $< 1 \cdot 10^{-4}\%$

Значения линейных коэффициентов теплового расширения элементов подгруппы ванадия ($\alpha \cdot 10^6$ град $^{-1}$)

T, °K	V	Nb	Ta	T, °K	V	Nb	Ta
5	—	—	0,009	220	7,65	6,55	6,35
6	0,025	0,003**	0,014	240	7,71	6,70	6,42
7	0,028	0,009	0,020	260	7,76	6,84	6,48
8	0,034	0,016	0,028	280	7,80	6,97	6,54
9	0,039	0,096	0,037	300	7,84	7,10	6,60
10	0,045	0,04	0,048	350	—	7,20	6,66
12	0,057	0,06	0,075	400	8,5	7,30	6,72
14	0,072	0,09	0,12	450	—	7,40	6,78
16	0,089	0,12	0,17	500	9,3	7,50	6,84
18	0,11	0,17	0,23	550	—	7,60	6,90
20	0,13	0,22	0,32	600	9,8	7,70	6,95
25	0,21	0,39	0,61	650	—	7,80	7,00
30	0,35	0,64	0,92	700	10,2	7,90	7,04
40	0,68*	1,36	1,63	750	—	8,00	7,08
50	1,13*	2,14	2,40	800	10,7	8,09	7,12
60	1,63*	2,85	3,22	850	—	8,17	7,16
70	2,18	3,48	3,90	900	11,2	8,25	7,20
80	2,79	4,02	4,38	950	—	8,33	7,25
90	3,39	4,47	4,74	1000	11,7	8,41	7,32
100	3,95	4,84	5,02	1100	12,2	8,56	7,42
110	4,48	5,14	5,26	1200	12,7	8,71	7,53
120	4,98	5,38	5,46	1300	13,2	—	—
130	5,45	5,57	5,63	1400	13,7	8,99	7,74
140	5,88	5,73	5,77	1500	14,2	—	—
150	6,27	5,88	5,89	1600	—	9,27	7,94
160	6,62	6,02	5,99	1800	—	9,55	8,15
170	6,92	6,14	6,07	2000	—	9,83	8,36
180	7,17	6,24	6,14	2200	—	10,11	8,57
190	7,36	6,32	6,20	2400	—	10,39	—
200	7,49	6,39	6,25	2500	—	—	8,87

* Значения получены интерполяцией.

** Значения относятся к сверхпроводящей фазе.

осям, оказалось различным, что свидетельствует о некотором искажении кубической структуры. По-видимому, при этой температуре происходит полиморфное превращение кубической модификации ванадия в орторомбическую. В работе [315] низкотемпературная аномалия теплового расширения ванадия объясняется наличием некоторого количества водорода в исследуемых образцах. При высоких температурах атомы водорода статистически распределяются в решетке ванадия. При понижении температуры ниже некоторого критического значения, которое определяется количеством растворенного в ванадии водорода, атомы водорода образуют, по-видимому, гидрид ванадия. В этом случае можно применить теорию разбавленных растворов для вычисления температурной зависимости относительного удлинения. Полученные теоретические кривые $\Delta l/l = f(T)$ согласуются с экспериментальными результатами (см. рис. 130, б). Возможно, что структурные изменения, наблюдаемые при низких температурах, объясняются началом связывания водорода.

При $T_k = 5,0^\circ \text{K}$ ванадий переходит в сверхпроводящее состояние. Коэффициент расширения сверхпроводящей фазы больше коэффициента

расширения нормальной фазы [316]. В области низких температур при $T_k < T < 20^\circ \text{K}$ коэффициент расширения может быть представлен в виде [311]

$$\alpha = (39 \pm 2) \cdot 10^{-10} T + (0,7 \pm 0,1) \cdot 10^{-11} T^3,$$

где первый член описывает электронный, а второй — решеточный вклад в тепловое расширение.

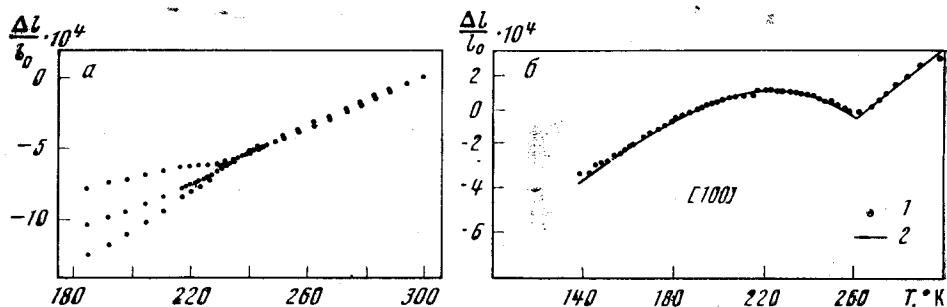


Рис. 130. Зависимость $\Delta l/l = f(T)$ ванадия

а — в направлениях, параллельных осям четвертого порядка [310];

б — в направлении [100], [315]; 1 — экспериментальные значения, 2 — теоретическая кривая

Ниобий. Тепловое расширение ниобия изучалось в работах [92, 96, 220, 311, 317—323]. Краткие сведения об этих исследованиях приведены в табл. 46. Значения коэффициентов расширения даны в табл. 45. Данные различных авторов представлены на рис. 131, а, б. Они довольно хорошо

Таблица 46

Характеристика работы по исследованию теплового расширения ниобия

Литературный источник	Метод исследования	Температурный интервал $\Delta T, ^\circ \text{K}$	Характеристика образца
[317], 1933	Компараторный	150—550	Чистота 98,8%; основные примеси: Sn—0,93%, Fe—0,26%, отожжен в вакууме в течение 2,5 час при 400 °C
[96], 1942	Интерференционный	70—300	Чистота 98%
[320], 1951	Рентгеновский	1200—2500	Чистота 99,8%; основные примеси: C, Fe<0,03%, Ta~0,06%
Лексина*, 1957	Кварцевый дилатометр	300—700	Чистота 99,27%
Новикова, 1957	Кварцевый дилатометр	90—300	Чистота 99,27%]
[323], 1957	Неизвестен	573—1273	Основные примеси: C<0,01%, O<0,01%, N—0,01%, Ta—0,2%, Si<0,01%, Fe—0,05%, Ti—0,02%
[322], 1958	Неизвестен	290—1173	Чистота лучше чем 99,8%
[92], 1961	Оптический	<4	Не охарактеризован
[311], 1962	Емкостной	1,5—280	Чистота 99,8%; основные примеси: Ta—5·10 ⁻⁴ %, W—3·10 ⁻⁴ %, Fe, Si, O, N—~1·10 ⁻⁴ % каждого, отожжен в вакууме в течение 2 час при 500 °C
[220], 1964	Контактный	373—1273	Плавленный в дуговой печи с последующей обработкой давлением, отжиг в течение 1,5—2 час при $t > 2000^\circ \text{C}$
[319], 1966	Компараторный	80—400	Рекристаллизованный
[318], 1969	Кварцевый дилатометр	7—282	Чистота 99,9%
[321], 1969	Компараторный	373—1873	Не охарактеризован

* Частное сообщение.

совпадают между собой. Исключение составляют результаты работы [317], которые при $T \sim 150^\circ \text{K}$ превышают данные других работ на 10%, и работы [220], которые при $T \sim 400^\circ \text{K}$ ниже остальных на $\sim 20\%$. По данным работы [319], коэффициент расширения ниобия почти не зависит от температуры в области $80\text{--}300^\circ \text{K}$.

При $T_k = 9,2^\circ \text{K}$ ниобий переходит в сверхпроводящее состояние. Коэффициент расширения сверхпроводящей фазы очень мал и, по-видимому, имеет отрицательное значение при $T \lesssim 4^\circ \text{K}$.

При $T_k < T < 10^\circ \text{K}$ коэффициент расширения описывается соотношением [311]

$$\alpha = (22 \pm 2) \cdot 10^{-10} T + (2,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-11} T^3,$$

где первый член соответствует электронному и второй — решеточному вкладу в тепловое расширение.

Тантал. Тепловое расширение тантала изучалось в работах [60, 230, 311, 321, 320, 324—326]. Краткие сведения об этих работах даны в табл. 47.

Таблица 47

Характеристика работ по исследованию теплового расширения тантала

Литературный источник	Метод исследования	Температурный интервал $\Delta T, ^\circ \text{K}$	Характеристика образца
[325], 1926	Компараторный	300—2500	Средней чистоты
[324], 1929	Компараторный	160—700	Чистота 99,9%; основные примеси: Мп—0,019%, Fe—0,01%, С<0,005%, Мо—<0,001%
[60], 1942	Интерференционный	90—300	Чистота 99,9%
[320], 1951	Рентгеновский	1200—2500	Чистота 99,9%
Лексина*, 1957	Кварцевый dilatометр	300—1200	Чистота 99,48%
[230], 1960	Компараторный	800—3000	Чистота 99,9997%; основные примеси: Si—1,3·10 ⁻⁴ %, Cr—2,3·10 ⁻⁵ %, Sn—1,9·10 ⁻⁵ %, C—1,5·10 ⁻⁴ %
[311], 1962	Емкостной	1,5—85	Чистота 99,8%
[217], 1963	Оптический	<10	Высокой чистоты
[338], 1965	Компараторный	1773—3273	Остаточное сопротивление: $\rho_{273} / \rho_{4,2} = 13,5$
[335], 1969	Компараторный	373—1873	Не охарактеризован

* Частное сообщение.

Экспериментальные значения коэффициентов расширения приведены на рис. 132, а, б. Данные различных авторов хорошо согласуются между собой, за исключением [230, 326]. Расхождение не превышает 5%. Температурная зависимость коэффициентов расширения, полученная в работах [230, 326], более сильная по сравнению с другими. Поэтому их результаты не учитывались при составлении табл. 45. Усредненные значения коэффициента расширения даны в табл. 45.

При $T_k \sim 4,4^\circ \text{K}$ тантал переходит в сверхпроводящее состояние. Изменение объема, которым сопровождается этот переход, было исследовано в работах [95, 209, 217, 311].

Тепловое расширение при $T_k < T < 10^\circ \text{K}$ может быть описано соотношением [311].

$$\alpha = (11 \pm 1) \cdot 10^{-10} T + (3,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-11} T^3,$$

где первый член соответствует электронному, а второй — решеточному вкладу в коэффициент теплового расширения. Коэффициент расширения сверхпроводящей фазы имеет отрицательные значения. Это означает, что в области $0\text{--}4,4^\circ \text{K}$ образец при нагревании сжимается (рис. 133).

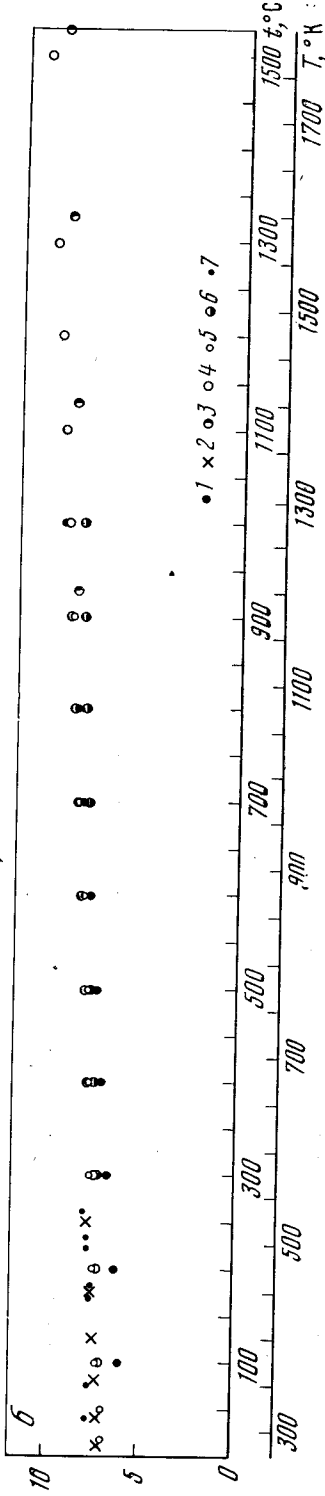
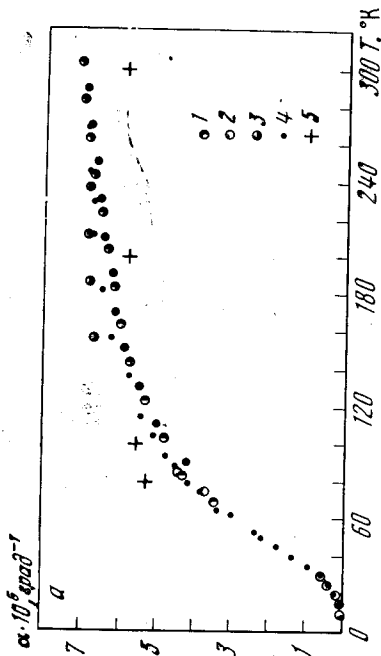


Рис. 131. Зависимость $\alpha = f(T)$ для ниобия

а — низкие температуры

1 — [96], 2 — [311], 3 — [317], 4 — [318], 5 — [319]

б — высокие температуры

1 — [220], 2 — [317], 3² — [320], 4² — [321],

5 — [322], 6 — [323], 7 — Лексина

Рис. 132. Зависимость $\alpha = f(T)$ для тантала

а — низкие температуры
 1 — [60], 2 — [311], 3 — [324]
 б — высокие температуры
 1 — [230], 2 — [320], 3 — [321], 4 — [324],
 — [325], 6 — [326], 7 — Лексина

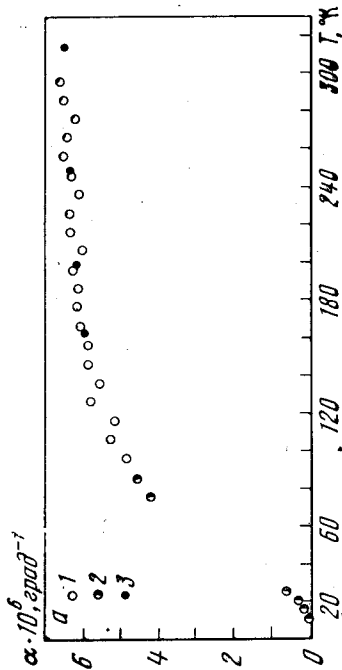


Рис. 133. Удлинение ванадия, ниобия и тантала

1 — нормальная фаза ($H = 0$), 2 — сверхпроводящая фаза ($H_K = 1000 - 1200$ э для тантала, $H_K = 1600$ э для ванадия), 3 — теоретическая кривая [311]

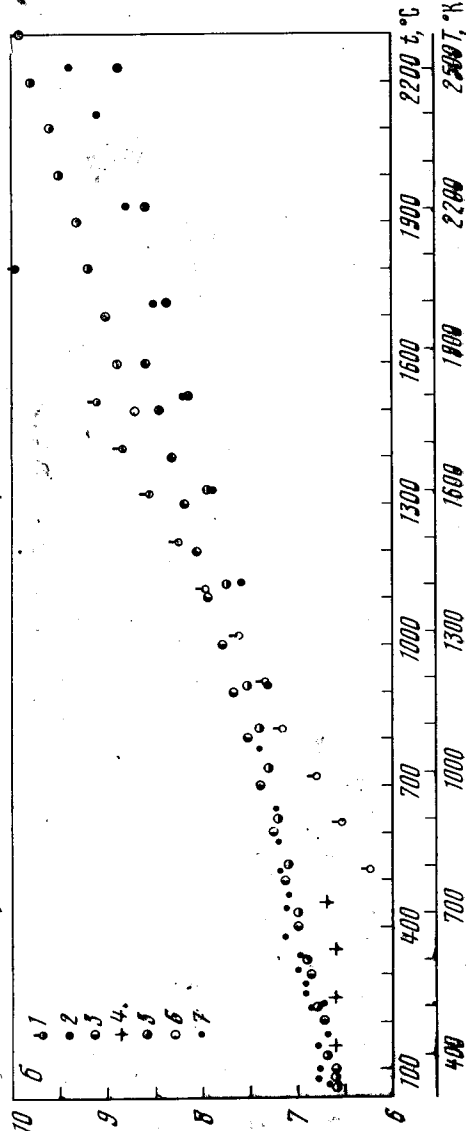


Рис. 132

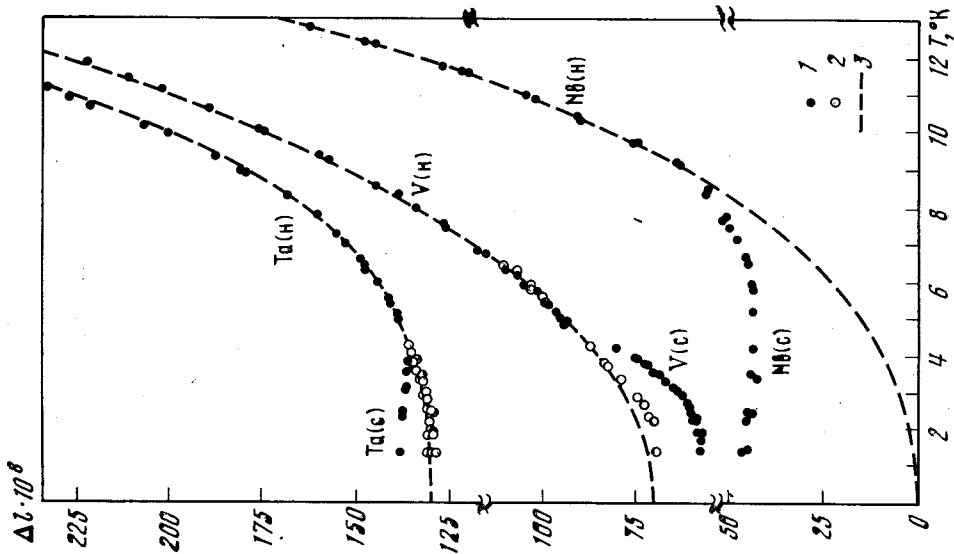


Рис. 133

Из сравнения теплового расширения ванадия, ниобия и тантала при $T = 300^\circ \text{K}$ (см. табл. 45) следует, что коэффициенты теплового расширения элементов подгруппы ванадия V группы периодической системы уменьшаются при увеличении атомного номера.

В области низких температур ванадий, ниобий и тантал переходят в сверхпроводящее состояние. На рис. 133 показано удлинение нормальной и сверхпроводящей фаз при изменении температуры [311] (нулевой отсчет для каждой кривой произвольный). Коэффициент расширения нормальной фазы ниже температуры перехода измерялся в магнитном поле, достаточном для разрушения сверхпроводящей фазы (для ванадия $H_k = 1600 \text{ э}$, для тантала $H_k \approx 1000 \div 1200 \text{ э}$, для ниобия используемое поле оказалось слабым). На рисунке видно, что тепловое расширение сверхпроводящей фазы ванадия отличается от теплового расширения сверхпроводящей фазы ниобия и тантала. Для ванадия $(\beta^n - \beta^c) < 0$, в то время как для ниобия и тантала $(\beta^n - \beta^c) > 0$. Это означает, что при изменении давления значение критического поля H_k изменяется различно: $\left. \frac{dH_k}{dP} \right|_V > 0$, $\left. \frac{dH_k}{dP} \right|_{\text{Nb, Ta}} < 0$ [см. гл. 1, § 5 (1.52)]. Причина, в результате которой тепловое расширение сверхпроводящей фазы ванадия отличается от теплового расширения сверхпроводящей фазы ниобия и тантала, до настоящего времени не выяснена.

Подгруппа мышьяка

Элементы подгруппы мышьяка — мышьяк, сурьма и висмут — кристаллизуются в ромбоэдрическую решетку.

Мышьяк. Тепловое расширение мышьяка практически не изучено. В работе [327] приводятся значения коэффициентов расширения при 279°K для образца неизвестной чистоты: $\alpha_{\parallel} = 43 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$, $\alpha_{\perp} = 3 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$. В работах [328, 329] вычислялось среднее значение коэффициентов расширения в широком температурном интервале из данных о температурной зависимости параметров решетки. В работе [329] исследовался «чистый» образец; в интервале $\Delta T = 301 \div 473^\circ \text{K}$ $\alpha_{\parallel} = 44,3 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$, $\alpha_{\perp} = 3,1 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$. В работе [328] образец содержал следующие примеси: Ca, Cu, Pb, Mg и S $< 1 \cdot 10^{-7} \%$ каждой, Si $< 2 \cdot 10^{-7} \%$. Коэффициенты расширения в интервале $295\text{—}677^\circ \text{K}$ равны: $\alpha_{\parallel} = 47,2 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$, $\alpha_{\perp} = 0$. Из совокупности приведенных данных можно предположить, что при возрастании температуры от 280 до 677°K незначительное увеличение коэффициента расширения в направлении, параллельном главной кристаллографической оси, сопровождается уменьшением коэффициента расширения в перпендикулярном направлении.

Сурьма. Тепловое расширение сурьмы исследовалось в работах [83, 330—332]. Краткие сведения об этих работах даны в табл. 48. Результаты измерений коэффициентов расширения показаны на рис. 134, а, б. По данным различных работ, в области высоких температур коэффициент расширения, измеренный параллельно главной оси, имеет разную температурную зави-

Таблица 48

Характеристика работ по исследованию теплового расширения сурьмы

Литературный источник	Метод исследования	Температурный интервал ΔT , $^\circ \text{K}$	Характеристика образца
[331], 1935	Компараторный	300—800	Чистота 99,8%; 99,9%
[83], 1939	Интерференционный	68—283	Высокой чистоты. $\rho_{\perp}(-183^\circ \text{C}) = 0,231$
[332], 1969	Рентгеновский	300—500	Спектрально чистый, отожден в вакууме в течение 6 час при 250°C
[330]; 1969	Оптический	10—200	Чистота 99,999%, монокристалл

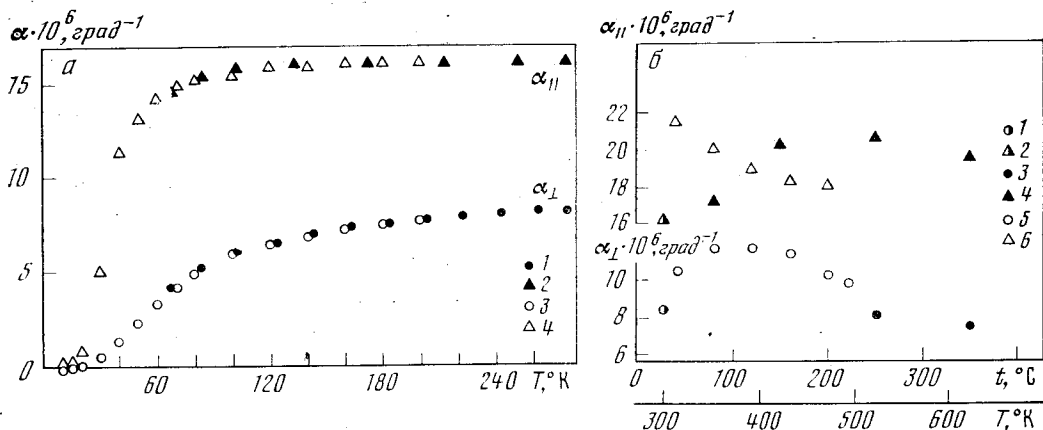


Рис. 134. Зависимость $\alpha = f(T)$ для сурьмы

а — низкие температуры: 1, 2 — [83], 3, 4 — [330]; б — высокие температуры: 1, 2 — [83], 3, 4 — [331], 5, 6 — [332]

симость. Коэффициент расширения в направлении, перпендикулярном главной оси, при возрастании температуры проходит через максимум, что до настоящего времени не получило объяснения. В связи с этим в табл. 49 приведены значения для $\alpha_{\text{ср}}$.

Таблица 49

Значения линейных коэффициентов теплового расширения элементов подгруппы мышьяка ($\alpha \cdot 10^6 \text{ град}^{-1}$)

T, °K	As		Sb		Bi		T, °K	As		Sb		Bi	
	α_{\perp}	α_{\parallel}	α_{\perp}	α_{\parallel}	α_{\perp}	α_{\parallel}		α_{\perp}	α_{\parallel}	α_{\perp}	α_{\parallel}	α_{\perp}	α_{\parallel}
3	—	—	—	—	0,010	0,054	170	—	—	7,39	—	—	—
4	—	—	—	—	0,017	0,118	180	—	—	7,51	16,1	11,1	17,1
6	—	—	—	—	0,038	0,40	190	—	—	7,62	—	—	—
8	—	—	—	—	0,098	1,028	200	—	—	7,72	16,1 ₅	11,2	17,1
10	—	—	—0,01	0,04	0,20	2,07	220	—	—	7,90	—	11,3	17,1
15	—	—	—0,05	0,24	0,71	5,80	240	—	—	8,04	16,2	11,4	—
20	—	—	0,01	0,78	1,26	9,33	260	—	—	8,14	—	11,5	17,2
25	—	—	—	—	2,25	11,65	280	3	43	8,24	16,2	11,6	17,2
30	—	—	0,47	5,19	3,20	13,1	300	—	—	8,31	16,2	11,7	17,2
40	—	—	1,32	11,4	5,08	15,0							
50	—	—	2,31	13,2	6,84	16,0							
60	—	—	3,30	14,3	7,95	16,4							
70	—	—	4,29	14,9	8,61	16,6	350	—	—	11,2	—	11,8	17,3
80	—	—	5,03	15,3	9,16	16,7	400	3,1*	44,3*	11,4	—	11,8	17,4
90	—	—	5,56	15,6	9,61	16,8	450	—	—	11,6	—	11,9	17,45
100	—	—	5,99	15,8	9,96	16,8 ₅	500	0**	47,2**	11,7	—	11,9	17,5
110	—	—	6,32	15,9	10,21	16,9	550	—	—	11,7	—	—	—
120	—	—	6,57	16,0	10,4	16,9 ₅	600	—	—	11,8	—	—	—
130	—	—	6,78	16,0 ₅	10,6	—	650	—	—	11,8	—	—	—
140	—	—	6,96	16,0 ₅	10,8	17,0	700	—	—	11,8	—	—	—
150	—	—	7,12	—	—	—	750	—	—	11,8	—	—	—
160	—	—	7,26	16,1	10,9	17,0 ₅	800	—	—	11,8	—	—	—

* Значения получены в интервале $\Delta T = 301 \div 473 \text{ }^\circ\text{K}$.

** Значения получены в интервале $\Delta T = 295 \div 677 \text{ }^\circ\text{K}$.

При низких температурах коэффициент расширения в направлении, перпендикулярном главной оси, меняет знак, принимая отрицательные значения ($\alpha_{\perp} = 0$ при $T = 19,6^{\circ}\text{K}$). Параметр Грюнайзена, вычисленный для этого направления, оказывается отрицательным при $T = 10^{\circ}$ и 15°K , что совпадает с областью отрицательных значений коэффициента расширения [330]. Следовательно, появление отрицательного коэффициента расширения в направлении, перпендикулярном главной оси, связано с особенностями фононного спектра, так как именно спектр определяет величину параметра

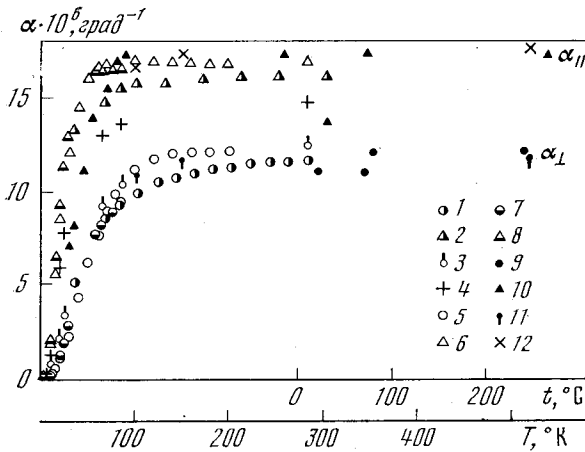


Рис. 135. Зависимость $\alpha = f(T)$ для висмута
 1, 2 — [83], 3, 4 — [93], 5, 6 — [330],
 7, 8 — [333], 9 — [334], 10 — [335],
 11, 12 — [336]

Грюнайзена (гл. 1, § 3). В отличие от α_{\perp} коэффициент расширения в направлении, параллельном главной оси, при этих температурах резко возрастает. В результате при нагревании до $\sim 19^{\circ}\text{K}$ кристаллы сурьмы деформируются, вытягиваясь в направлении главной оси и сокращаясь в перпендикулярном направлении.

Коэффициент расширения сурьмы крайне чувствителен к чистоте образца. Увеличение примесей на 0,1% уменьшает $\alpha_{\text{ср}}$ на 20—25% [331]. Возможно, этим объясняется расхождение значений коэффициентов расширения, полученных различными авторами.

Висмут. Тепловое расширение висмута изучено более подробно по сравнению с тепловым расширением мышьяка и сурьмы. Краткие сведения о работах [83, 93, 330, 333—336] приведены в табл. 50, значения коэффициентов расширения — в табл. 49. Экспериментальные значения коэффициентов расширения, полученные различными авторами, показаны на рис. 135. Резкое увеличение α в области низких температур и большая анизотропия

Таблица 50

Характеристика работ по исследованию теплового расширения висмута

Литературный источник	Метод исследования	Температурный интервал $\Delta T, ^{\circ}\text{K}$	Характеристика образца
[334], 1934	Рентгеновский	300—600	Чистота 99,995%
[335], 1937	Рентгеновский	30—550	Не охарактеризован]
[83], 1939	Интерференционный	35—300	Высокой чистоты, $\rho_{\perp}(-183^{\circ}\text{C}) = 0,418$; $\rho_{\parallel}(-183^{\circ}\text{C}) = 0,322$
[336], 1960	Метод оптического рычага и рентгеновский	80—540	Чистота не хуже 99,9999%; основные примеси: $\text{Cu} \sim 1 \cdot 10^{-6}\%$, $\text{Fe} \sim 1 \cdot 10^{-6}\%$
[93, 333], 1964, 1969	Емкостной	2,5—283	Не охарактеризован
[330], 1969	Оптического рычага	20—200	Чистота 99,9999%, монокристалл

приводят к тому, что незначительная неточность в ориентации кристалла вызывает большие расхождения в значениях коэффициентов расширения. В результате расхождение для α_{\perp} составляет 10%, а для α_{\parallel} достигает 25% при 80° К. Первые исследования показали, что коэффициенты расширения висмута имеют аномалию: $\alpha_{\perp} = f(T)$ в интервале 343—353° К [334]; $\alpha_{\parallel} = f(T)$ в интервале 258—348° К [335]. В последующих работах эта аномалия обнаружена не была. Возможно, появление аномалии коэффициента расширения было вызвано примесями, образующими легкоплавкие эвтектики. Известно, что примеси вызывают резкое уменьшение коэффициента расширения висмута в области предплавления [337]. Локальное плавление вкрапленных эвтектик могло вызвать уменьшение коэффициента расширения, наблюдавшееся в работах [334, 335].

В работе [338] было показано, что двойниковые прослойки, которые легко образуются в монокристаллах висмута, существенно влияют на его тепловое расширение выше 120° К.

Из сравнения коэффициентов расширения мышьяка, сурьмы и висмута следует, что анизотропия теплового расширения уменьшается при увеличении атомного номера элемента в периодической системе (см. табл. 49). Если для мышьяка α_{\parallel} превышает α_{\perp} больше чем на порядок, то для висмута α_{\parallel} больше α_{\perp} только в 1,5 раза ($T = 280^{\circ}$ К). Это означает, что поле сил, действующих в кристалле, становится более симметричным от мышьяка к висмуту. Взаимодействие между слоями становится сравнимым с взаимодействием атомов, расположенных в слое (структуру мышьяка, сурьмы и висмута можно рассматривать как слоистую; слои располагаются перпендикулярно главной оси кристалла). Однако в данном случае анизотропия теплового расширения не является прямым следствием анизотропии компонента тензора параметра Грюнайзена (гл. 1, § 7). Наибольшая анизотропия высокотемпературных пределов γ_{\perp} и γ_{\parallel} наблюдается для сурьмы, а не для мышьяка, как можно было бы ожидать [110, 330, 339] (As: $\gamma_{\perp} = 1,71$; $\gamma_{\parallel} = 1,53$; Sb: $\gamma_{\perp} = 1,20$; $\gamma_{\parallel} = 0,94$; Bi: $\gamma_{\perp} = 1,32$; $\gamma_{\parallel} = 1,10$). Скорее всего, анизотропия α связана с анизотропией упругих свойств этих веществ, которая увеличивается от висмута к мышьяку [339].

VI группа

Кислород. Для твердого кислорода известны три кристаллографические модификации: низкотемпературная α -фаза имеет моноклинную структуру, промежуточная β -фаза — ромбодрическую и высокотемпературная γ -фаза — кубическую. Температуры полиморфных превращений: $\alpha \rightarrow \beta$ 23,9° К, $\beta \rightarrow \gamma$ 43,8° К. Полный тензор теплового расширения моноклинной фазы определить довольно сложно (см. гл. 1, § 7). Известны три работы [305, 306, 340], в которых изучалось тепловое расширение кислорода емкостным и рентгеновским методами. Значения коэффициентов расширения приведены в табл. 51. Тепловое расширение β -модификации обладает очень большой анизотропией: $\alpha_{\parallel} = -22 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹, $\alpha_{\perp} = 1173 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹ [340], т. е. при нагревании от 26 до 42° К происходит растяжение кристалла в направлении, перпендикулярном главной оси, которое сопровождается относительно небольшим сжатием в направлении оси кристалла. В работе [340] высказано предположение, что появление отрицательных значений α_{\parallel} связано с формой молекул твердого кислорода.

Фазовое превращение ($\beta \rightarrow \gamma$)-модификаций сопровождается большим скачком объема, который составляет ~3,3%. Изменение объема при ($\alpha \rightarrow \beta$)-переходе незначительно, ~0,5%.

Значение линейных коэффициентов теплового расширения
кислорода и халькогенов ($\alpha \cdot 10^6 \text{ град}^{-1}$)

T, °K	O	S	Se				Te	Po				
			гексагональный	тригональный	моноклинный				аморфный			
	α-фаза		α _{ср}	α _⊥	α _∥	α _а	α _б	α _с		α _⊥	α _∥	
21	200	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
22	285	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
23	375	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	β-фаза											
25	400	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
27	450	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
29	505	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
30	—	—	—	—	—	—	—	—	17,2	—9,5	—	—
31	565	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
33	630	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
35	700	—	—	—	—	—	—	—	18,9	—9,3	—	—
37	775	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
39	863	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
40	—	—	—	—	—	—	—	—	20,5	—9,0	—	—
41	990	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
43	1210	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	γ-фаза											
44	890	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
45	880	—	—	—	—	—	—	—	22,0	—8,6	—	—
48	870	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
50	—	—	—	—	—	—	—	—	23,3	—8,1	—	—
55	—	—	—	—	—	—	—	—	24,3	—7,6	—	—
60	—	—	—	—	—	—	—	—	25,0	—7,0	—	—
70	—	—	—	—	—	—	—	—	25,7	—6,0	—	—
75	—	35	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
80	—	—	—	—	—	—	—	—	25,8	—5,2	—	—
90	—	—	—	—	—	—	—	—	25,8	—4,6	—	—
100	—	42	—	—	—	—	—	—	25,9	—4,2	—	—
120	—	—	—	—	—	—	—	—	26,1	—3,4	—	—
140	—	—	20,2	—	—	—	—	35,4	26,5	—2,9	—	—
150	—	51	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
160	—	—	21,0	—	—	—	—	36,5	27,1	—2,7	—	—
180	—	—	21,7	—	—	—	—	37,7	27,6	—2,5	—	—
200	—	57	22,5	—	—	—	—	39,0	28,0	—2,3	—	—
220	—	—	23,5	—	—	—	—	40,5	28,4	—2,2	—	—
240	—	—	24,0	—	—	—	—	42,3	28,7	—2,1	23	—
250	—	60	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
260	—	—	24,7	—	—	—	—	44,5	29,0	—2,0	—	—
280	—	—	25,5	—	—	—	—	47,2	29,2	—2,0	—	—
300	—	61	26,4	73,0	—17,9	—1,5*	84,7	63,3	29,3	—2,0	—	—
320	—	—	—	74,5	—17,9	—	—	—	—	—	—	—
350	—	—	30,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
400	—	—	40,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—

*Значения относятся к температуре T=297 °K.

Подгруппа хрома

К главной подгруппе относятся хром, молибден, вольфрам. Они кристаллизуются в объемноцентрированную кубическую решетку.

Хром. Тепловое расширение хрома исследовано довольно подробно в работах [83, 341—349]. Сведения, характеризующие эти работы, собраны в табл. 52. Значения коэффициента расширения приведены в табл. 53. На рис. 136 показаны результаты температурной зависимости коэффициента расширения, полученные в различных работах. Данные различных авторов в области низких температур различаются на ~20%, с повышением температуры расхождение уменьшается до ~12%. Исключение составляют результаты работы [346], из которых следует более сильная зависимость коэффициента расширения от температуры. Такой разброс данных различных авторов объясняется, по-видимому, различным содержанием примесей в исследуемых образцах. Как следует из работы [83], при увеличении концентрации примесей в образце значения коэффициента расширения становятся больше (см. рис. 136, а). При ~310° К коэффициент расширения хрома имеет аномалию, которая, по-видимому, соответствует антиферромагнитному переходу (см. рис. 136, а). При увеличении концентрации примесей в образце температура аномалии понижается, а сам эффект увеличивается. Вид аномалии и температура перехода зависят не только от примесей, но и от способа обработки образца [343, 350]. В работе [351] авторы наблюдали аномалию на кривой $\alpha = f(T)$ (α — период решетки) при $T < 120^\circ \text{K}$. В соответствии с характером аномалии коэффициент расширения в этой области должен быть отрицательным и иметь достаточно большое абсолютное значение ($\alpha \sim -10 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$). Согласно данным других работ, коэффициент расширения в этой области температур аномалии не имеет (см. рис. 136, а). Можно предположить, что эффект, наблюдаемый в [351], вызван наличием магнитных примесей в исследуемом образце.

Таблица 52

Характеристика работ по исследованию теплового расширения хрома

Литературный источник	Метод исследования	Температурный интервал $\Delta T, ^\circ \text{K}$	Характеристика образцов
[83], 1939	Интерференционный	84—263	Остаточное сопротивление $\rho_{-252^\circ \text{C}} = 0,056$; $\rho_{-252^\circ \text{C}} = 0,0188$; отожжен в вакууме при 1100°C
[341], 1941	Компараторный	160—950	Чистота 98,3%; 98,7%; 99,3%.
[342], 1955	Рентгеновский	280—330	Чистота 99,96%; основные примеси: Н—0,0001%, О—0,0088%, N—0,019%, С—0,005%, Sb—0,01%
Лексина*, 1958	Кварцевый dilatометр	300—1200	Чистота 99,96%; 99,92%
[343, 348], 1961	Емкостной	280—320	Чистота ~99,97%; основные примеси: N—0,0008% О—0,03%
[347], 1961	Рентгеновский	970—1970	Чистота 99,94%
[344], 1963	Кварцевый dilatометр	80—360	Чистота 99,95%, монокристалл; основные примеси: Н— $1 \cdot 10^{-5}\%$, N— $5 \cdot 10^{-5}\%$, О— $2 \cdot 10^{-4}\%$, Fe, Si—следы, отожжен несколько часов при 1500°C
[346], 1963	Рентгеновский	300—1000	Чистота 99,96%
[345], 1965	Рентгеновский	300—1770	Чистота 99,4%, основные примеси: Si—0,02%, Mn—0,01%, S—0,005%, С—0,018%, P—0,018%. О—0,05%
[349], 1971	Кварцевый dilatометр	80—300	Чистота 99,96%. 99,92%

* Частное сообщение.

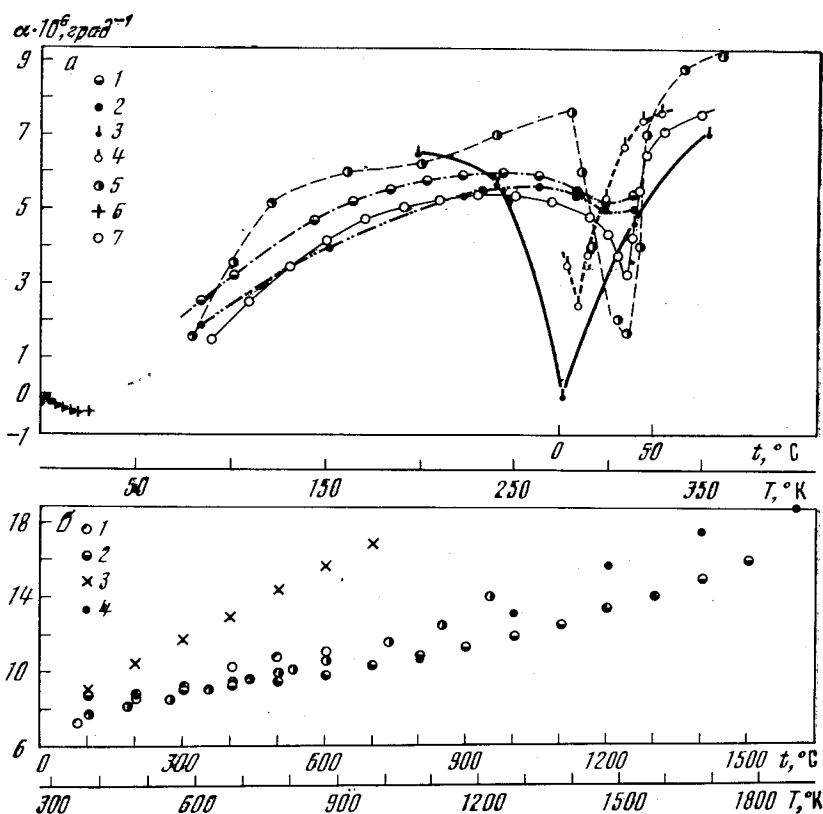


Рис. 136. Зависимость $\alpha = f(T)$ для хрома

a — низкие температуры: 1, 2 — [83], 3 — [341], 4 — [342], 5 — [344], 6 — [348], 7 — [349];
b — высокие температуры: 1 — [341], 2 — [345], 3 — [346], 4 — [347]

В области низких температур коэффициент расширения хрома становится отрицательным (см. рис. 136, *a*). Аналитическое выражение для коэффициента расширения при $T < 10^\circ \text{K}$ имеет вид [56]

$$\alpha = (-3,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-9} T.$$

Из приведенного соотношения следует, что при этих температурах тепловое расширение определяется электронным вкладом. Величина решеточного вклада пренебрежимо мала.

На природу отрицательного коэффициента расширения хрома существуют две точки зрения [133]. Из исследований зонной структуры следует, что плотность состояний вблизи поверхности Ферми резко возрастает с увеличением энергии [352]. Это может привести к большому отрицательному электронному вкладу в тепловое расширение (см. гл. 1, § 5). В то же время известно, что температура магнитного упорядочения хрома уменьшается при увеличении давления, т. е. $dT_K/dP < 0$ [353]. В этом случае магнитный вклад в тепловое расширение должен быть отрицательным (см. гл. 1, § 6). Разделить электронный и магнитный вклады на основании экспериментальных исследований теплового расширения до сих пор не представляется возможным.

Молибден. Тепловое расширение молибдена изучено в работах [11, 60, 83, 220, 230, 318, 320, 321, 325, 354—356]. Краткие сведения об этих работах даны в табл. 54. Значения коэффициента расширения приведены в

Значения линейных коэффициентов теплового расширения хрома, молибдена, вольфрама ($\alpha \cdot 10^6 \text{ град}^{-1}$)

T, °K	Cr	Mo	W	T, °K	Cr	Mo	W
2	-0,05	—	—	240	5,42	4,91	4,3
4	-0,11	—	—	260	5,32	5,05	4,4
6	-0,17	—	—	280	5,05	5,17	4,5
8	-0,23	—	—	300	—	5,27	4,6
10	-0,29	0,02	—	400	8,3	5,45	4,6
12	-0,34	—	—	500	8,7	5,63	4,6
14	-0,37	—	—	600	9,1	5,82	4,7
16	-0,39	0,05(15 °K)	—	700	9,5	6,01	4,7
18	-0,41	—	—	800	9,9	6,20	4,8
20	-0,42	0,08	—	900	10,3	6,39	4,8
22	-0,42	—	—	1000	10,7	6,58	4,9
24	-0,41	—	—	1100	11,2	6,77	5,0
25	-0,40	0,12	—	1200	11,8	6,96	5,1
30	-0,38*	0,17	—	1300	12,5	7,15	5,2
40	-0,20*	0,43	0,4	1400	13,3	7,34	5,3
50	0,15*	0,74	0,8	1500	14,2	7,54	5,5
60	0,52*	1,14	1,1	1600	15,2	7,75	5,7
70	0,92*	1,58	1,5	1700	16,2	7,96	5,9
80	1,35*	1,99	1,8	1800	17,2	8,17	6,1
90	1,80	2,35	2,1	1900	18,2	8,38	6,3
100	2,25	2,68	2,3	2000	—	8,59	6,5
110	2,69	2,98	2,5	2100	—	8,80	6,7
120	3,12	3,25	2,8	2200	—	9,01	6,9
130	3,52	3,49	3,0	2300	—	9,22	7,2
140	3,85	3,70	3,2	2400	—	9,43	7,4
150	4,19	3,89	3,4	2500	—	—	7,6
160	4,48	4,06	3,5	2600	—	—	7,8
170	4,72	4,21	3,6	2700	—	—	8,0
180	4,91	4,34	3,8	2800	—	—	8,1
190	5,06	4,46	4,0	2900	—	—	8,3
200	5,18	4,57	4,1	3000	—	—	8,4
220	5,34	4,75	4,2	3100	—	—	8,6
				3200	—	—	8,8

* Значения получены интерполяцией

табл. 53. На рис. 137, а, б, представлены значения коэффициентов расширения по данным различных авторов. В области низких температур они отличаются на $\sim 10\%$. Исключение составляют результаты работы [11], которые дают значения α меньше на $\sim 30\%$. В области высоких температур согласование много хуже. Коэффициент расширения по [230, 320] имеет более сильную температурную зависимость по сравнению с данными других работ, которая не согласуется с низкотемпературными измерениями. Данные работы [354] на $\sim 20\%$ ниже остальных. Возможно, это отклонение связано с тем, что измерения проводились в больших температурных интервалах.

В работе [321] проводились сравнительные исследования на монокристаллическом и поликристаллическом образцах. Значения коэффициента расширения монокристалла оказались больше на $\sim 10\%$ во всем температурном интервале (см. рис. 137, б). Причина такого расхождения осталась невыясненной.

Характеристика работ по исследованию теплового расширения молибдена

Литературный источник	Метод исследования	Температурный интервал $\Delta T, ^\circ K$	Характеристика образца
[355], 1921	Интерференционный	83—673	Не охарактеризован
[325], 1926	Компараторный	300—2400	Очень чистый
[83], 1939	Интерференционный	84—263	Остаточное сопротивление $\rho_{-253} \text{ } ^\circ C = 0,078$; отожжен в вакууме при 1100 $^\circ C$
[60], 1942	Интерференционный	90—300	Чистота 99,95%
[354], 1945	Компараторный	770—2270	Не охарактеризован
[320], 1951	Рентгеновский	1100—2300	Чистота 99,9%; основные примеси: С—0,012%, O—0,1%, Ni—0,02%
Лексина*, 1957	Кварцевый дилатометр	300—1100	Чистота ~99,84%; основные примеси: Ni—0,002%, O—0,15%, окислы—0,01%
Новикова, 1957	Кварцевый дилатометр	80—300	Чистота ~99,84%; основные примеси: Ni—0,002%, O—0,15%, окислы—0,01%
[230], 1960	Компараторный	800—2700	Чистота 99,996%; основные примеси: Si— $6,3 \cdot 10^{-4}\%$, Cr— $3 \cdot 10^{-6}\%$, Cu— $1,3 \times 10^{-4}\%$, Fe— $2,5 \cdot 10^{-3}\%$; Ti— $2,1 \cdot 10^{-4}\%$; C— $8 \cdot 10^{-5}\%$
[95, 356], 1963, 1964	Оптический	1,5—12	Чистота 99,95%
[220], 1964	Контактный	550—2273	Прутковый материал
[11], 1969	Емкостной	77—1200	Чистота 99,999%
[318], 1969	Кварцевый дилатометр	10—285	Чистота 99,9%
[321], 1969	Компараторный	373—1973	Не охарактеризован

* Частное сообщение.

Характеристика работ по исследованию теплового расширения вольфрама

Литературный источник	Метод исследования	Температурный интервал $\Delta T, ^\circ K$	Характеристика образца
[357], 1917	Компараторный	400—2700	Не охарактеризован
[60], 1942	Интерференционный	100—300	Чистота 99,95%
[354], 1945	Компараторный	300—2400	Не охарактеризован
Лексина*, 1958	Кварцевый дилатометр	300—1100	Технический
Новикова, 1958	Кварцевый дилатометр	90—300	Технический
[92, 95, 356], 1961, 1963, 1964	Оптический	1,5—12	Чистота 99,99%
[358], 1963	Рентгеновский	300—1150	Чистота 99,96%
[220], 1964	Контактный	550—2273	Прутковый материал
[326], 1965	Компараторный	1873—3273	Остаточное сопротивление $\rho_{273} \text{ } ^\circ K / \rho_{4,2} \text{ } ^\circ K = 9$
[11], 1969	Емкостной	77—1200	Чистота 99,999%
[359], 1969	Тензометрический	2000—2500	Не охарактеризован
[321], 1969	Компараторный	373—1873	Не охарактеризован
[360], 1971	Рентгеновский	40—180	Чистота 99,9 %

* Частное сообщение.

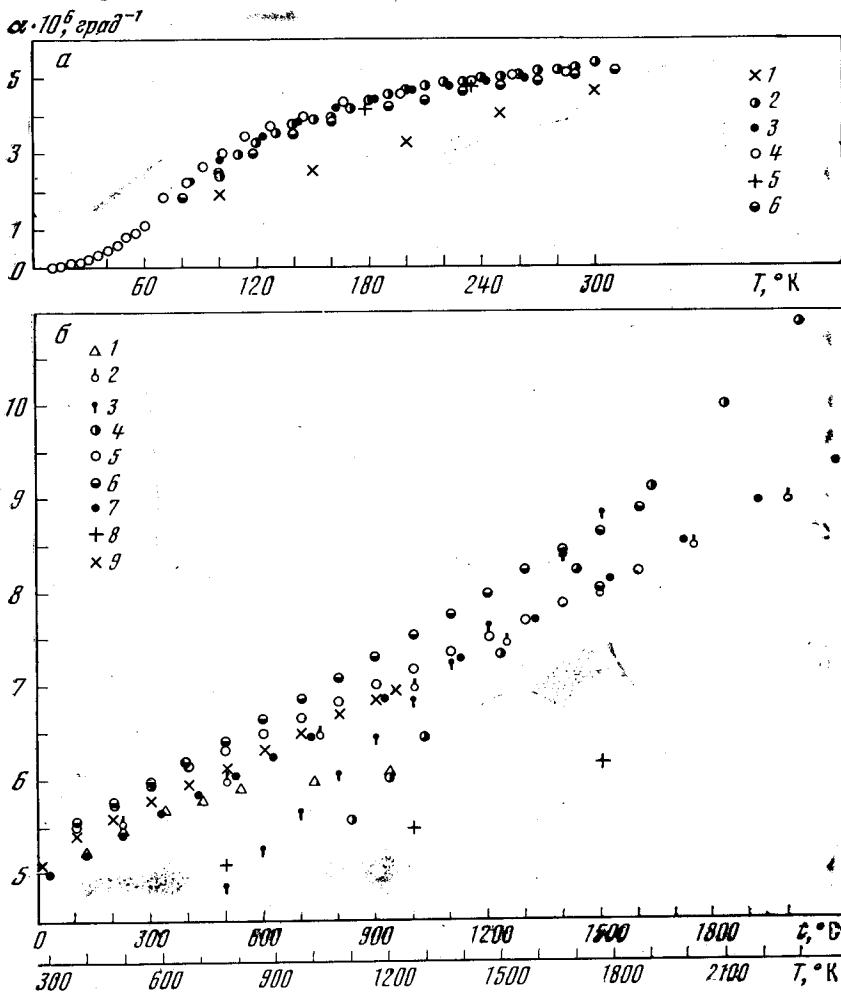


Рис. 137. Зависимость $\alpha = f(T)$ для молибдена
 а — низкие температуры: 1 — [111], 2 — [60], 3 — [83], 4 — [318], 5 — [355], 6 — Новикова
 б — высокие температуры:
 1 — [111], 2 — [220], 3 — [230], 4 — [320], 5 — поликристалл [321], 6 — монокристалл [321],
 7 — [325], 8 — [354], 9 — Лексина

Для $T \leq 10^\circ \text{K}$ коэффициент расширения можно представить в виде соотношения [356]

$$\alpha = (4,3 \pm 0,8) \cdot 10^{-10} T + (0,38 \pm 0,1) \cdot 10^{-11} T^2,$$

где первый член описывает электронный вклад в коэффициент расширения, второй — решеточный.

Вольфрам. Тепловое расширение вольфрама исследовалось в работах [11, 60, 92, 95, 220, 321, 326, 354, 356—360], характеристика которых приведена в табл. 55. Значения коэффициента расширения даны в табл. 53. Результаты, полученные различными авторами, представлены на рис. 138, а, б. При $T \sim 100^\circ \text{K}$ значения коэффициента расширения по данным разных работ отличаются в ~ 2 раза. Возможно, столь большое расхождение связано с трудностями исследования, так как коэффициент расширения при этих температурах крайне мал ($\alpha \sim 2,8 \cdot 10^{-6} \text{град}^{-1}$). При повышении температуры различие уменьшается и составляет $\sim 10\%$ при $T = 300^\circ \text{K}$. В области высоких температур расхождение достигает $\sim 20\%$.

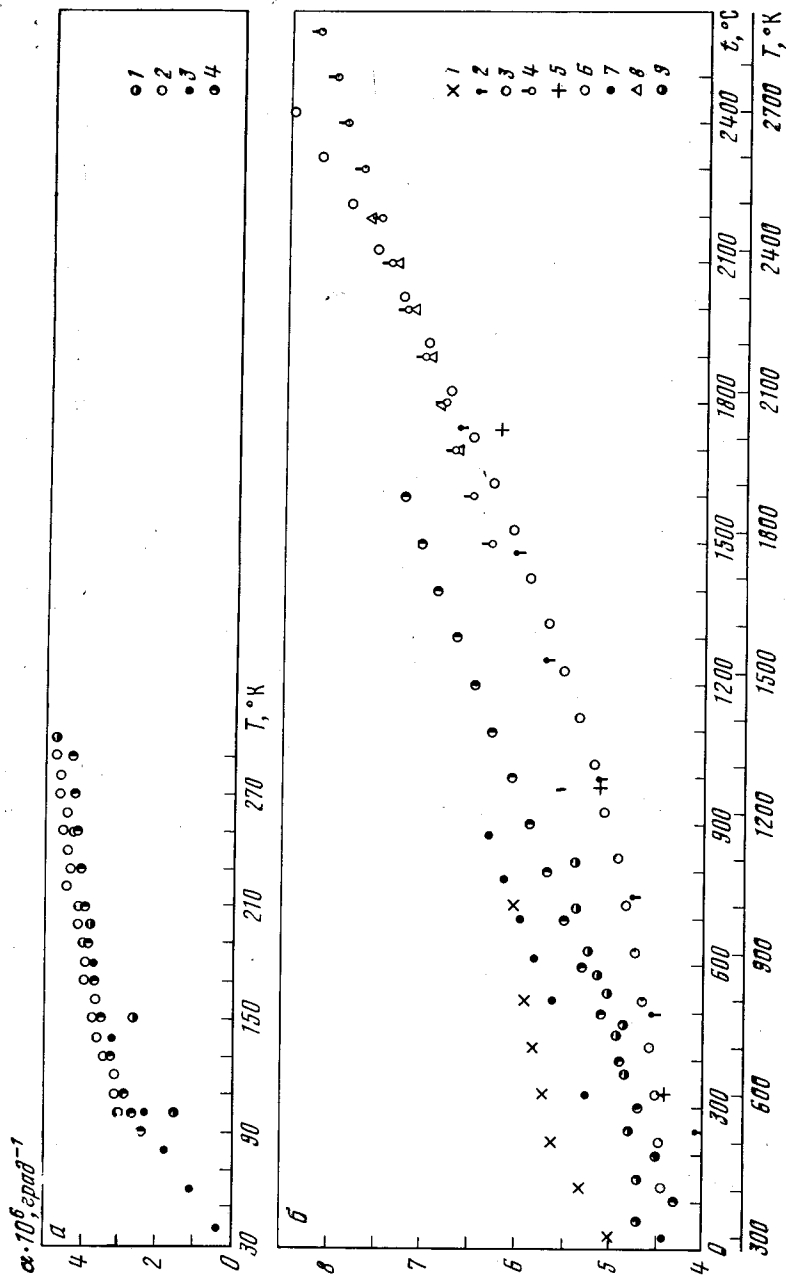


Рис. 138. Зависимость $\alpha = f(T)$ для вольфрама

а — низкие температуры:

1 — [11], 2 — [60], 3 — [360], 4 — Новикова

б — высокие температуры:

1 — [11], 2 — [220], 3 — [321], 4 — [326], 5 — [354], 6 — [357], 7 — [358], 8 — [359], 9 — Лексинг

В области низких температур, $T \leq 10^\circ \text{K}$, коэффициент расширения можно записать как

$$\alpha = (0,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-10} T + (0,45 \pm 0,1) \cdot 10^{-11} T^3,$$

где первый член соответствует электронному, а второй — решеточному вкладу в коэффициент расширения [356]. Из приведенного соотношения следует, что электронный вклад в расширение вольфрама очень мал.

Влияние деформации на тепловое расширение вольфрама можно учесть, воспользовавшись соотношением (1.80) и табл. 1 (см. гл. 1, § 9). Тепловое расширение деформированного вольфрама будет несколько больше теплового расширения недеформированного.

Из сравнения значений коэффициентов расширения хрома, молибдена и вольфрама (см. табл. 53) следует, что их тепловое расширение уменьшается с увеличением атомного номера (сравнение проводится при 400°K , так как тепловое расширение хрома вблизи 300°K имеет аномалию).

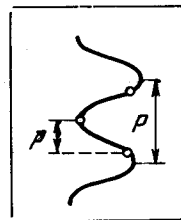
Подгруппа серы

К подгруппе относятся сера, селен и теллур.

Сера. Сера существует в двух кристаллографических модификациях: α -сера имеет ромбоэдрическую структуру, β -сера — моноклинную. Температура превращения равна $368,7^\circ \text{K}$. Однако при медленном нагревании сера может сохранить ромбоэдрическую структуру выше температуры перехода и плавиться при 386°K [361].

Рис. 139. Схема структуры волокнистой серы

P — шаг спирали, p — расстояние между атомами [363]



Тепловое расширение серы практически не изучено. В [29] даны значения средних коэффициентов расширения при $T = 300^\circ \text{K}$: для ромбической серы $\alpha = (64,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-6} \text{град}^{-1}$; для моноклинной серы $\alpha \approx 63 \cdot 10^{-6} \text{град}^{-1}$. Последнее значение получено в предположении, что $\alpha T_{\text{пл}} = 0,0248$, где $T_{\text{пл}}$ — температура плавления. В [17] приводятся значения коэффициентов расширения в температурном интервале $75\text{—}300^\circ \text{K}$ для серы неизвестной кристаллографической модификации (см. табл. 51). Расхождение с приведенными выше значениями составляет $\sim 5\%$.

Об анизотропии теплового расширения серы можно судить по данным работы [362], из которой следует, что

$$\alpha_1 = 67 \cdot 10^{-6} \text{град}^{-1}, \quad \alpha_2 = 78 \cdot 10^{-6} \text{град}^{-1}, \quad \alpha_3 = 20 \cdot 10^{-6} \text{град}^{-1}.$$

Согласно этим данным, кристаллы серы при нагревании значительно деформируются. Значение среднего коэффициента расширения $\alpha_{\text{ср}}$ на $\sim 14\%$ меньше значения, приведенного в [29].

Тепловое расширение волокнистой серы изучено в работе [363] рентгеновским методом. Волокнистая сера состоит из параллельных спиралей с шагом « P » и расстоянием между атомами « p » (рис. 139). Измерения проводились от 103 до 343°K . Средние значения коэффициентов расширения равны

$$\alpha_P = 19 \cdot 10^{-6} \text{град}^{-1}, \quad \alpha_p = 21 \cdot 10^{-6} \text{град}^{-1}.$$

Характеристика работ по исследованию теплового расширения селена

Литературный источник	Метод исследования	Температурный интервал ΔT , °K	Характеристика образца
[365], 1940	Рентгеновский	293—330	Монокристалл, получен сублимацией из чистейшего препарата
[367], 1949]	Рентгеновский	293—500	Чистейший
[366], 1951	Рентгеновский	293	Монокристалл, получен из насыщенного раствора селена в сероуглероде
[368], 1964	Рентгеновский	300—430	Спектрально чистый, отожжен в течение 48 час при 180 °C
[369], 1965	Рентгеновский	273	Не охарактеризован
[370], 1968	Кварцевый дилатометр	130—400	Не охарактеризован

Таблица 57

Характеристика работ по исследованию теплового расширения теллура

Литературный источник	Метод исследования	Температурный интервал ΔT , °K	Характеристика образца
[372], 1925	Оптический	293	Значительно чистый, ~99%, основная примесь Se —1%
[365], 1940	Рентгеновский	293—333	Получен методом сублимации из чистейшего материала
[373], 1965	Рентгеновский	300—474	Спектрально чистый, отожжен при 250—300 °C
[374], 1968	Кварцевый дилатометр	20—300	Концентрация носителей $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$, монокристалл

Селен. Селен имеет несколько аллотропических форм. Он может быть аморфным и кристаллическим. Структура селена зависит от температуры, давления и характера примесей. В настоящее время известен моноклинный, гексагональный и кубический селен. Все модификации селена могут существовать при комнатной температуре. Наиболее устойчивым является гексагональный селен. Моноклинная модификация переходит в гексагональную при температуре выше 393° K. В настоящее время селен рассматривают как полимерный материал, состоящий из спиралей, колец или цепочек, расположенных в различных плоскостях и ориентированных произвольным образом [364]. Тепловое расширение селена изучено в работах [365—370]. Краткие характеристики этих работ даны в табл. 56. Значения коэффициентов расширения, по данным различных авторов, приведены на рис. 140, а, б. На рис. 140, а даны значения главных коэффициентов расширения α_{\parallel} и α_{\perp} , на рис. 140, б — значения средних коэффициентов расширения $\alpha_{\text{ср}}$. На этот же график нанесены значения α для гексагонального селена из [17], которые согласуются с результатами работы [370]. В работах [365, 367] исследовалось тепловое расширение селена с «искаженной» гексагональной структурой, которая в [365] расшифровывается как тригональная. В [368] говорится о гексагональном селене, хотя значение среднего коэффициента расширения при $T \sim 300^{\circ} \text{K}$ совпадает с данными работ [365, 367], а не [17, 370]. При повышении температуры согласование нарушается и при $T \sim 450^{\circ} \text{K}$ расхождение достигает $\sim 25\%$. Температурная зависимость главных коэффициентов расширения (см. рис. 140, а) из

[368] не согласуется с данными других авторов. Полученное расхождение, возможно, объясняется тем, что исследуемый образец был структурно неоднородным. В [366] исследовался селен, имеющий моноклинную решетку. Значения коэффициентов расширения приведены в табл. 51.

Теллур. Теллур кристаллизуется в гексагональной решетке. Кристаллы теллура образуются из спиральных цепочек $\text{Te} - \text{Te}$, вытянутых параллельно оси «с» [371]. Тепловое расширение теллура исследовано в работах [365, 372—374]. Краткие сведения об этих работах даны в табл. 57. Результаты, полученные различными авторами, сравниваются на рис. 141. Для большинства работ расхождение значений α_{\parallel} составляет $\sim 7\%$, значений α_{\perp} 20% . Значения коэффициентов расширения, полученные в работе [373], значительно превышают (для α_{\parallel} по абсолютному значению) остальные. В табл. 51 приведены значения главных коэффициентов расширения.

В работе [373] на основании результатов, полученных для α_{\parallel} и α_{\perp} , проведен анализ изменения длины связи в цепочке $\text{Te} - \text{Te}$ при изменении температуры.

Из табл. 51 и рис. 140, 141 следует, что тепловое расширение селена, теллура крайне анизотропно: коэффициент расширения в направлении, перпендикулярном главной оси кристалла, имеет большие положительные значения, в то время как коэффициент расширения в направлении, параллельном оси, отрицателен и его абсолютное значение увеличивается при понижении температуры. Появление отрицательных значений α_{\parallel} связано с анизотропией упругих сил, действующих в кристалле [374]. Связи между атомами в цепочке много сильнее взаимодействия между цепочками, образующими кристалл. В результате при изменении температуры кристалл деформируется, сокращаясь в направлении оси «с» и вытягиваясь в перпендикулярном направлении. Попытка вычислить средний коэффициент расширения в предположении сферического потенциала Морзе [9] не дала удовлетворительных результатов (см. табл. 2).

Из сравнения значений среднего коэффициента расширения при $T = 300^{\circ}\text{K}$

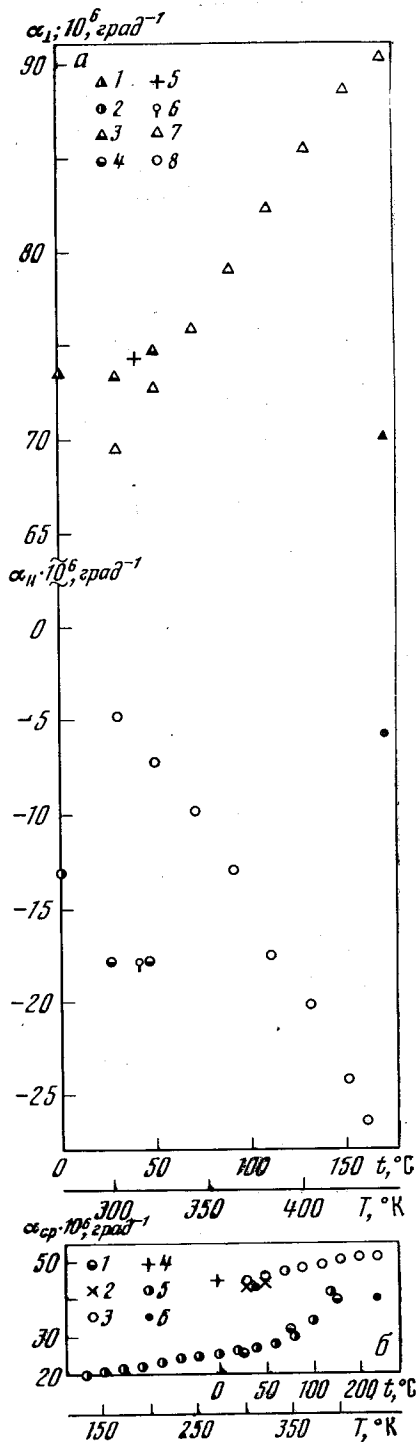


Рис. 140. Зависимость $\alpha = f(T)$ для селена

a — для монокристалла:
 1, 2 — [369], 3, 4 — [365], 5, 6 — [367],
 7, 8 — [368]
б — для поликристалла:
 1 — [17], 2 — [365], 3 — [368], 4 — [369],
 5 — [370], 6 — [367]

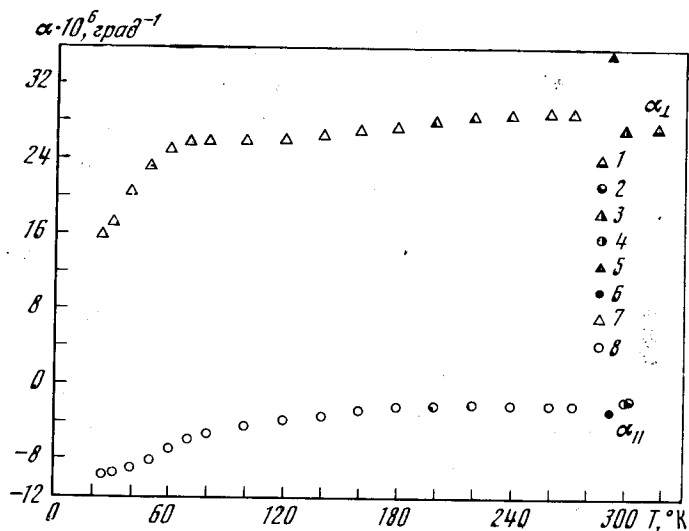


Рис. 141. Зависимость $\alpha = f(T)$ для теллура
 1, 2 — [365], 3, 4 — [372], 5, 6 — [373], 7, 8 — [374]

серы, селена и теллура следует, что тепловое расширение халькогенов уменьшается при увеличении порядкового номера.

Полоний. Полоний имеет две кристаллографические модификации: низкотемпературную простую кубическую и высокотемпературную ромбоэдрическую. Температура перехода $\sim 348^\circ \text{K}$ [361]. Тепловое расширение кубического полония исследовано в работе [375] рентгеновским методом. Для измерений использовался материал, очищенный в вакууме методом фракционной перегонки. Среднее значение коэффициента расширения в температурном интервале $179\text{--}297^\circ \text{K}$ $\alpha = (23 \pm 1,5) \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$.

VII группа

Подгруппа марганца

Подгруппа включает в себя следующие элементы: марганец, технеций и рений.

Марганец имеет четыре кристаллические модификации: α -Mn и β -Mn кристаллизуются в сложную кубическую решетку; γ -Mn — в гранцентрированную кубическую; δ -Mn — в объемноцентрированную кубическую. Температуры полиморфных превращений: α -Mn \rightarrow β -Mn 1000°K ; β -Mn \rightarrow γ -Mn 1367°K ; γ -Mn \rightarrow δ -Mn 1407°K .

Тепловое расширение марганца изучено в работах [83, 348, 376, 377] интерференционным, емкостным и рентгеновским методами. Чистота образца, исследуемого в области низких температур ($T < 85^\circ \text{K}$) была 99,9%; образцы, исследуемые при более высоких температурах, были «высокой» чистоты. На рис. 142 приведены экспериментальные значения коэффициента расширения для α -Mn по данным различных авторов. Результаты, полученные в работах [348, 376], плохо «сшиваются» друг с другом. При $T \sim 85^\circ \text{K}$ значения отличаются почти в 3 раза. Возможно, что расхождение объясняется внутренним напряжением образца, который исследовали в работе [348]. На этот же график нанесены данные из [17], которые хорошо согласуются с другими данными при температурах выше 140°K . Значения коэффициентов расширения приведены в табл. 58.

Полиморфные превращения β -Mn \rightarrow γ -Mn и γ -Mn \rightarrow δ -Mn происходят с увеличением объема, что показано на рис. 143 [377].

Рис. 142. Зависимость $\alpha = f(T)$ для α -марганца
1 — [17], 2 — [348], 3 — [376]

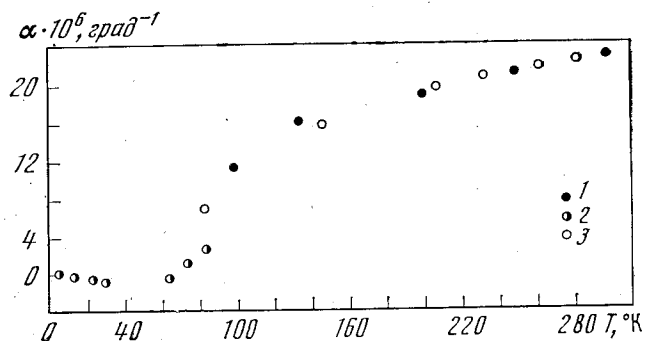
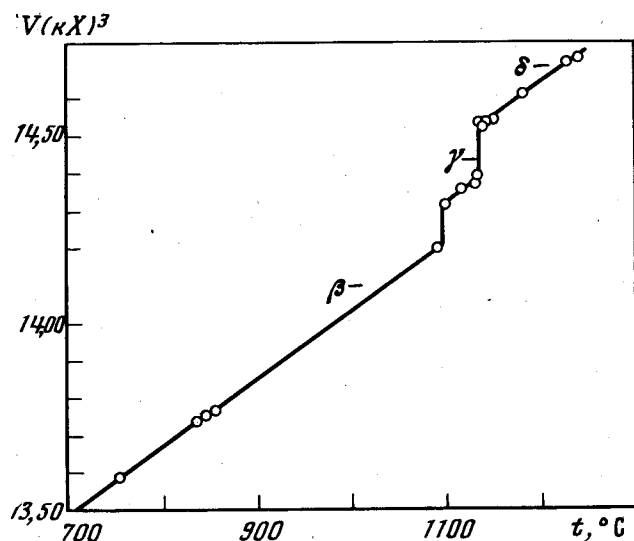


Рис. 143. Зависимость атомного объема марганца от температуры [377]



При $T \leq 30^\circ \text{K}$ коэффициент расширения α -Мп линейно изменяется с температурой как $\alpha \approx -2,9 \cdot 10^{-8} T$ [348]. По-видимому, в этой области температур тепловое расширение определяется в основном электронным и магнитным вкладами (см. гл. 1, § 5, 6). В данном случае разделить эти вклады довольно трудно, так как оба они пропорциональны T . Условно можно определить смешанный параметр Грюнайзена

$$\gamma_{em} = \frac{3\alpha_{em}}{C_{em} \chi T}$$

Для α -марганца $\gamma_{em} = -5,9$. Если предположить, что знак определяется магнитным вкладом, то можно сделать следующий вывод: обменная энергия и температура Нееля α -Мп должны увеличиваться при увеличении объема или уменьшении давления (см. гл. 1, § 6). К сожалению, до настоящего времени нет прямых экспериментов, определяющих $\frac{dT_k}{dP}$ или $\frac{dE_m}{dP}$, которые позволили бы проверить правильность сделанного предположения.

Технеций. До настоящего времени нет работ, в которых исследовалось бы тепловое расширение технеция. В [29] проведена оценка коэффициента расширения T_c на основании предположения, что $\alpha T_{пл} = 0,0197$ для гексагональных структур. При $T = 300^\circ \text{K}$ $\alpha = 8,06 \cdot 10^{-6} \text{град}^{-1}$.

Рений. Рений имеет структуру плотной гексагональной упаковки. Тепловое расширение рения было исследовано рентгеновским методом в работах [378, 379]. Чистота образца в [378] неизвестна. В [379] исследовался образец с остаточным сопротивлением $\rho_{300^\circ \text{K}} / \rho_{4,2^\circ \text{K}} \sim 5000$. Согласно работе

Значения линейных коэффициентов теплового расширения марганца, технеция и рения ($\alpha \cdot 10^6 \text{град}^{-1}$)

T, °K	Mn				Tc	Re	
	α -фаза	β -фаза	γ -фаза	δ -фаза		α_{\perp}	α_{\parallel}
4	-0,11	—	—	—	—	—	—
5	-0,14	—	—	—	—	—	—
6	-0,17	—	—	—	—	—	—
8	-0,23	—	—	—	—	—	—
10	-0,28	—	—	—	—	—	—
12	-0,34	—	—	—	—	—	—
14	-0,40	—	—	—	—	—	—
16	-0,46	—	—	—	—	—	—
18	-0,52	—	—	—	—	—	—
20	-0,58	—	—	—	—	—	—
24	-0,70	—	—	—	—	—	—
30	-0,9	—	—	—	—	—	—
65	-0,5	—	—	—	—	—	—
75	1,0	—	—	—	—	—	—
100	—	14,8	—	—	—	5,3	4,8
110	—	15,8	—	—	—	—	—
120	—	16,8	—	—	—	—	—
130	—	17,7	—	—	—	—	—
140	14,5	18,5	—	—	—	—	—
150	15,7	19,2	—	—	—	6,5	4,4
160	16,7	19,8	—	—	—	—	—
170	17,5	20,3	—	—	—	—	—
180	18,1	20,8	—	—	—	—	—
190	18,6	21,2	—	—	—	—	—
200	19,0	21,6	12,3	—	—	7,2	3,8
220	20,0	22,4	13,0	—	—	—	—
240	20,8	23,2	13,6	—	—	—	—
250	—	—	—	—	—	7,6	3,0
260	21,5	24,0	14,2	—	—	—	—
280	22,2	24,8	14,7	—	—	—	—
300	22,8	25,6	15,1	—	(8,06)*	7,7	2,0
350	24,4	—	—	—	—	—	—
400	25,8	—	—	—	—	—	—
500	28,4	—	—	—	—	—	—
600	30,9	—	—	—	—	—	—
700	33,4	—	—	—	—	—	—
800	35,9	—	—	—	—	—	—
1000	—	43,2	—	—	—	—	—
1200	—	48,2	—	—	—	—	—
1400	—	—	45,2	—	—	—	—
1600	—	—	—	41,6	—	—	—

*Значение коэффициента получено с помощью оценки (см. стр. 193).

[379], коэффициент расширения в направлении, перпендикулярном главной оси; больше коэффициента расширения в параллельном направлении (см. табл. 58). Причем с повышением температуры от 100 до 3000° К степень анизотропии $|\alpha_{\perp} - \alpha_{\parallel}|$ увеличивается от 0,5 до 5,7, а отношение параметров решетки c/a уменьшается от 1,6149 до 1,6139. Анизотропия теплового расширения носит такой же характер, как анизотропия теплового расширения

бериллия, которая обсуждалась выше. Однако в [378] приводятся значения главных коэффициентов при 300° К, которые свидетельствуют об обратной анизотропии теплового расширения рения: $\alpha_{\parallel} = 12,45 \cdot 10^{-6}$; $\alpha_{\perp} = 4,67 \cdot 10^{-6}$. В связи с этим вопрос об анизотропии теплового расширения в данном случае нельзя считать окончательно решенным, и он требует дополнительного исследования.

Тепловое расширение рения ниже 10° К было исследовано в работах [95, 217] оптическим методом. Чистота исследуемого образца 99,99%. Средний коэффициент теплового расширения можно записать в аналитическом виде:

$$\alpha = (0,9 \pm 0,1) \cdot 10^{-9}T + (0,68 \pm 0,1) \cdot 10^{-11}T^3,$$

где первый член описывает электронный, а второй — решеточный вклады в тепловое расширение.

Тепловое расширение элементов подгруппы марганца VII группы уменьшается при увеличении атомного номера: для α -марганца $\alpha = 22,8 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$; для технеция $\alpha = 8,06 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$; для рения $\alpha_{\text{ср}} = 7,3 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ (сравнивается α -модификация марганца, так как она является стабильной при $T = 300^\circ \text{ К}$).

Галогены

В группу галогенов входят фтор, хлор, бром, йод, астатин. В настоящее время известны коэффициенты теплового расширения только для трех элементов из пяти.

Хлор. Хлор имеет тетрагональную молекулярную структуру. Нет опубликованных работ об исследованиях его теплового расширения. В [17] приводится значение среднего коэффициента расширения при 39° К: $\alpha_{\text{ср}} = 100 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$.

Бром. Бром кристаллизуется в ромбическую гранецентрированную решетку. Его тепловое расширение изучалось в работе [380] рентгеновским методом. Исследуемый образец очищался дистилляцией. В интервале температур 167—253° К были получены следующие значения главных коэффициентов расширения:

$$\alpha_a = (133,1 \pm 0,5) \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1},$$

$$\alpha_b = (86,44 \pm 0,2) \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1},$$

$$\alpha_c = (29,55 \pm 0,1) \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}.$$

Таблица 59

Значения линейных коэффициентов теплового расширения галогенов ($\alpha \cdot 10^6 \text{ град}^{-1}$)

T, °К	Br			I		
	$\alpha_{\text{ср}}^*$	α_a	α_b	α_c	$\alpha_{\text{ср}}^*$	
39	100	—	—	—	—	
50	—	—	—	—	53	
75	—	—	—	—	63	
100	—	—	—	—	70	
150	—	—	—	—	78	
200	—	133,1	86,44	29,55	83	
250	—	—	—	—	85	
300	—	—	—	—	α_a	α_c
					133,4	95
350	—	—	—	—	91	

* Значение $\alpha_{\text{ср}} = 1/3(\alpha_a + \alpha_b + \alpha_c)$. В остальных таблицах $\alpha_{\text{ср}}$ вычисляется также (для веществ с двусосными структурами).

Иод. Кристаллы иода имеют ромбическую гранецентрированную молекулярную структуру. Тепловое расширение иода изучалось рентгеновским методом на «чистейшем» монокристалле в работе [381]. При комнатной температуре значения коэффициентов расширения: $\alpha_a = 133,4 \cdot 10^{-6}$ град $^{-1}$, $\alpha_b = 95 \cdot 10^{-6}$ град $^{-1}$, $\alpha_c = 35,1 \cdot 10^{-6}$ град $^{-1}$. В табл. 59 приводятся значения среднего коэффициента расширения, согласно [17]

VIII группа

Восьмая группа объединяет девять металлов: железо, кобальт, никель, рутений, родий, палладий, осмий, иридий и платину. Было предложено несколько различных способов объединения этих элементов в горизонтальные или вертикальные триады. Их тепловое расширение будет рассмотрено в пределах горизонтальных триад.

Железо. Железо известно в трех кристаллических модификациях. Низкотемпературная фаза имеет объемноцентрированную кубическую решетку и является стабильной до 1184° К. В этой температурной области железо существует в двух состояниях: магнитном, α -железо, и немагнитном, β -железо. Температура превращения $T_k = 1038^\circ$ К. γ -железо имеет гранецентрированную кубическую структуру и переходит в δ -железо с объемноцентри-

Таблица 60

Характеристика работ по исследованию теплового расширения железа

Литературный источник	Метод исследования	Температурный интервал ΔT , °К	Характеристика образца
[36], 1941	Интерференционный	280—960	Чистота 99,992%; основные примеси: Cu < 0,002%, Si—0,001%, Be < 0,001%, Al—следы, C—0,001%, S—0,002, P—0,0005%, O—0,0003%, N—0,0002%, H—0,0002
[37, 385], 1941	Компараторный	300—1300	I—карбонильное, чистота ~99,997%; основные примеси: O—0,0025%, C—следы; отожжен в течение 100 час при 1000 °С; II—электролитическое, чистота ~99,996% основные примеси: C—0,004, O—следы
[129], 1949	Рентгеновский	300—640	Высокой чистоты
[61], 1954	Рентгеновский	80—300	Чистота 99,98%
[384], 1955	Рентгеновский	500—1800	Чистота: I—99,97%; основные примеси: C—0,006%, Si—0,002%, Mn < 0,005%, P—0,001%, Ni—0,006%, Cr—0,001% Cu—0,004%, Al—0,004%, O—0,0012%, N—0,001%; II—99,986%; основные примеси: C—0,002%, Si—0,004% P < 0,001%, O—0,0016%, N—0,0014%. S—0,004%
[45], 1960, 1965	Рентгеновский	10—300	Чистота ~99,9996%; основные примеси: Co, Cu, Mn, Mo— $2,2 \cdot 10^{-5}$ % каждого, Ca— $3 \cdot 10^{-5}$ %, Mg— $8 \cdot 10^{-6}$ %, Ni— $4 \cdot 10^{-5}$ %, Si— $1 \cdot 10^{-5}$ %, Zn— $1 \cdot 10^{-5}$ %, Zr— $5 \cdot 10^{-5}$ %, C— $2 \cdot 10^{-5}$ %, S— $1 \cdot 10^{-4}$ %, P— $4 \cdot 10^{-6}$ %, отожжен в течение 4 час при 500 °С
[56, 348, 382], 1960, 1961, 1965	Емкостной	3—283	Чистота 99,95%; основные примеси: Si—0,01%, Mn—0,01%, C—0,008%, отожжен в вакууме в течение нескольких часов при 600 °С
[386], 1964	Биметаллическая спираль	1,5—4,2	Чистота 99,9%
[383], 1967	Рентгеновский	120—1800	Чистота 99,97%; основные примеси: C—0,009%, O—(0,002÷0,009)%, S—0,004%, P—0,003%, Si—0,001%, Al—0,002%, N—0,002%, Mn—0,0005%

Значения линейных коэффициентов теплового расширения железа, кобальта, никеля ($\alpha \cdot 10^6 \text{ град}^{-1}$)

$T, ^\circ\text{K}$	Fe	Co	Ni	$T, ^\circ\text{K}$	Fe	Co	Ni
	α -фаза	α -фаза			α -фаза	α -фаза	
		$\alpha_{\text{ср}}$				$\alpha_{\text{ср}}$	
3	0,011	—	—	200	9,96	11,7*	11,4
4	0,014	0,011	—	220	10,58	11,9	11,9
5	0,017	0,014	—	240	11,1	—	12,3
6	0,021	0,017	—	260	11,5	12,0	12,7
8	0,030	0,025	—	280	11,8	—	12,9
10	0,040	0,035	—			α_{\perp} α_{\parallel}	
12	0,051	0,045	—	300	12,0	10,96 14,62	13,0
14	0,06 _s	0,058	—	350	12,6	12,8	13,3
16	0,07 _s	0,074	—	400	13,2	13,3	13,7
18	0,09 _s	0,092	—	450	13,8	13,8	14,2
20	0,12	0,118	0,06	500	14,4	14,3	14,9
25	0,17	0,22 _s	0,11	550	15,0	14,7	15,8
30	0,22	0,45*	0,26	600	15,5	15,1	16,9
35	0,34	—	0,50	650	15,9	15,5	—
40	0,47	1,09*	0,82	700	16,2	—	16,3
50	1,00	1,93*	1,64	750	16,4	—	16,5
60	1,85	2,96	2,69			β -фаза	
70	2,75	4,06	3,79	800	16,5	14,2	16,7
80	3,59	5,08	4,81	850	16,3	14,4	17,0
90	3,37	6,03	5,75	900	16,0	14,6	17,4
100	5,09	6,9*	6,61	950	15,5	14,8	17,8
110	5,75	7,7*	7,39	1000	14,7	15,0	18,2
120	6,36	8,5*	8,08		β -фаза		
130	6,93	9,1*	8,67	1050	15,5	15,2	18,6
140	7,46	9,7*	9,18	1100	15,5	15,4	19,1
150	7,95	10,2*	9,63	1150	15,5	15,6	19,7
160	8,41	10,7*	10,03		γ -фаза		
170	8,84	11,0*	10,4	1200	22,5	—	20,3
180	9,24	11,3*	10,7	1300	—	—	21,5
190	9,61	11,5*	11,1	1400	—	—	22,8
				1500	22,4	16,5	24,3
					δ -фаза		
				1600	—	16,7	—
				1650	22,0	—	—
				1700	22,0	—	—

*Значения получены интерполяцией.

рованной кубической структурой при $T = 1663^\circ \text{K}$. Тепловое расширение железа изучалось в работах [36, 37, 45, 56, 61, 129, 348, 382—385]. Их краткие характеристики приведены в табл. 60. Значения коэффициента расширения даны в табл. 61. На рис. 144, а, б представлены результаты различных работ. В области низких температур наибольшее расхождение значений коэффициента расширения наблюдается при $T = 100 \div 130^\circ \text{K}$ и достигает $\sim 20\%$. При высоких температурах данные различных авторов расходятся на $\sim 20\%$ везде, за исключением области вблизи температуры Кюри. Данные различных авторов для коэффициента расширения β -железа

$\alpha \cdot 10^5, \text{град}^{-1}$

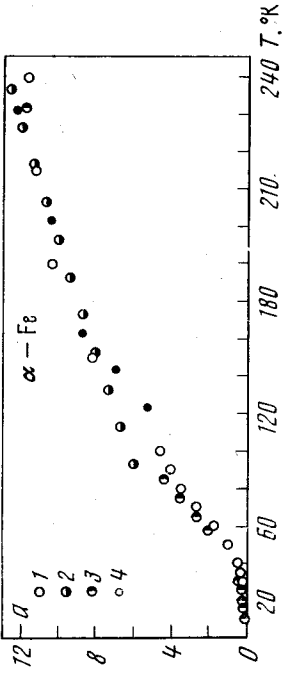


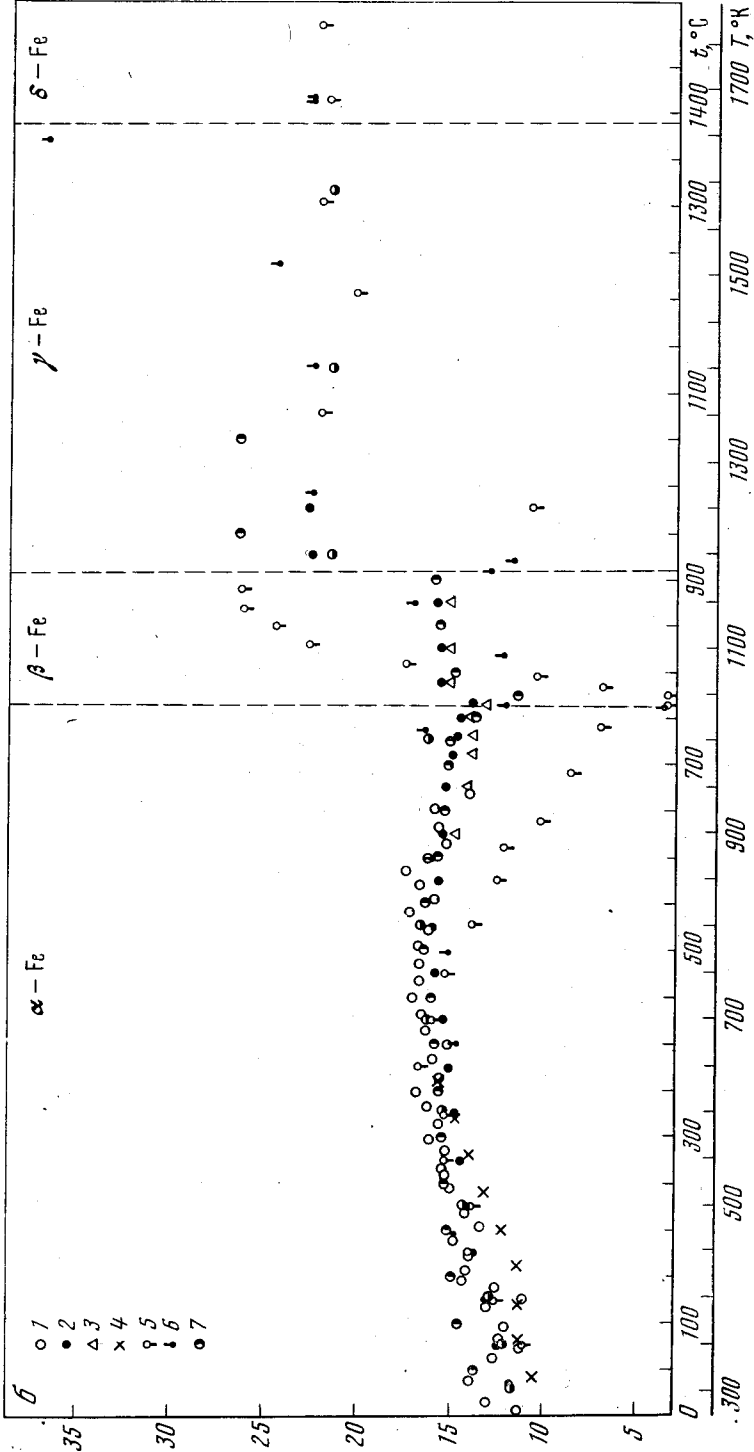
Рис. 144. Зависимость $\alpha = f(T)$ для железа

a — низкие температуры:

1 — [45], 2 — [61], 3 — [348], 4 — [383]

b — высокие температуры:

1 — [36], 2, 3 — 2 (следы кислорода), 3 — (0,0025% кислорода) [37], 4 — [129], 5 — [383], 6 — [384], 7 — [385]



различаются почти в 1,5 раза. По-видимому, это вызвано экспериментальными трудностями, связанными с тем, что температура полиморфного превращения ($\beta \rightleftharpoons \gamma$)-фазы превышает температуру Кюри всего на ~ 140 градусов. В окрестности точки Кюри коэффициент расширения имеет глубокий минимум. Сопоставляя рис. 144, б и табл. 60, можно предположить, что наличие примесей в железе приводит к расширению температурной области аномального уменьшения коэффициента расширения со стороны α -фазы. В работе [384] аномалия коэффициента расширения наблюдалась в узком интервале температур, $\sim 25^\circ$. (Значения коэффициента расширения были вычислены по данным зависимости параметра решетки от температуры.) Резкое уменьшение коэффициента расширения, по-видимому, вызвано магнитоэлектрическими силами, возникающими при переходе материала из парамагнитного состояния в ферромагнитное.

В области существования γ - и δ -фаз коэффициент расширения не изменяется заметно при изменении температуры. Превращение β - в γ -железо происходит с уменьшением объема; превращение γ - в δ -железо — с увеличением объема, что видно на рис. 145.

Электронный вклад в тепловое расширение железа исследовался в работах [56, 348, 382, 386]. При $T < 10^\circ \text{K}$ коэффициент расширения может быть выражен аналитически:

$$\alpha = (32 \pm 1) \cdot 10^{-10} T + (0,8 \pm 0,1) \cdot 10^{-11} T^2,$$

где первый член характеризует электронный вклад в тепловое расширение, а второй — решеточный. Значение электронного параметра Грюнайзена ($\gamma_e = 2,2 \pm 0,1$) совпадает в пределах ошибки эксперимента со значением решеточного параметра Грюнайзена для высоких температур ($\gamma_L = 2,0 \pm 0,2$). Отсюда следует, что температура Дебая, характеризующая фонный спектр, и величина Γ , характеризующая плотность состояний вблизи поверхности Ферми, одинаково изменяются при изменении давления [386] (см. гл. 1, § 5).

Изменение теплового расширения при возникновении напряжений в исследуемом материале можно учесть с помощью табл. 1 (см. гл. 1, § 9).

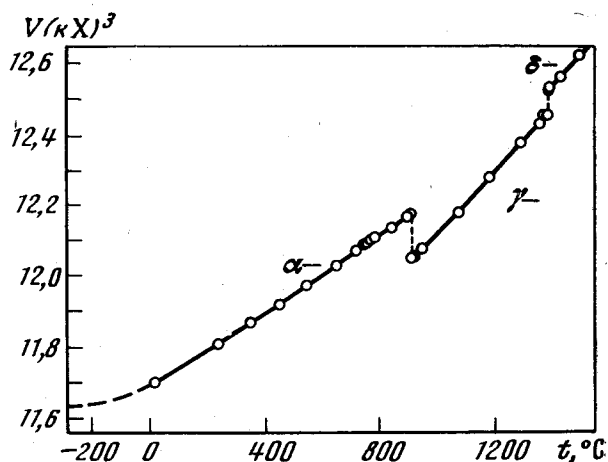


Рис. 145. Зависимость атомного объема железа от температуры [385]

Кобальт. Кобальт существует в двух модификациях: гексагональный α -кобальт и гранецентрированный кубический β -кобальт. Температура полиморфного превращения 673°K [79]. Тепловое расширение исследовалось в работах [119, 348, 383, 387—390]. Краткие сведения об этих работах приведены в табл. 62. Значения коэффициентов расширения даны в табл. 61. На рис. 146, а, б, показаны значения коэффициентов расширения по данным различных работ. В области температур $170\text{—}300^\circ \text{K}$ эти значения хорошо

Характеристика работ по исследованию теплового расширения кобальта

Литературный источник	Метод исследования	Температурный интервал	Характеристика образцов
[119], 1930	Интерференционный	360—950	Не охарактеризован
[389], 1955	Дифференциальный dilatометр	273—1073	Чистота ~99,5%; основные примеси: Ni—0,1%, Fe—0,1%, Cu—0,02%
[390], 1964	Рентгеновский	300—1600	Чистота 99,98%
[348], 1965	Емкостной	4—127	Чистота 99,99%, отожжен в вакууме в течение нескольких часов при 1000°С
[383], 1967	Рентгеновский	800—1800	Чистота 99,92%; основные примеси: C—0,003%, O—0,003%, Ni—0,012%, Fe—0,05%, Si<0,01%, Cu—0,003%, Mn—0,001%, S—0,001% Pb—0,001%, N—0,0005%
[387], 1967	Рентгеновский	94—300	Чистота 99,5%; основные примеси: Ni—0,36% Si—0,07%, C—0,025%; P, S, V, Mn—0,01% каждого, Cr—0,01%, O—0,004%
[388], 1967	Суперинваровый вертикальный dilatометр	173—620	Чистота не охарактеризована, монокристалл

согласуются между собой. При 90° К значения α , согласно работам [348, 387], различаются почти в 2 раза. При высоких температурах различие не превышает ~15%. Вблизи температуры полиморфного превращения крипая $\alpha = f(T)$ имеет аномалию в виде резкого пика [119]. Отсюда следует, что превращение $\alpha \rightarrow \beta$ происходит с увеличением объема, которое составляет 0,2% от первоначальной величины ($\Delta V/V = 0,002$) [390]. Температура, которой соответствует аномалия коэффициента расширения, несколько превышает обычно принятую температуру полиморфного превращения. По-видимому, это расхождение зависит от чистоты исследованного образца. В работе [388] исследовано тепловое расширение α -кобальта в зависимости от угла между главной осью кристалла и направлением измерения. При увеличении угла коэффициент расширения монотонно уменьшается от значения, равного α_{\parallel} , до значения, равного α_{\perp} .

При $T \approx 1400^{\circ}$ К β -кобальт из ферромагнитного состояния переходит в парамагнитное. Переход сопровождается прогрессивным увеличением объема. На кривой зависимости коэффициента расширения от температуры эта аномалия имеет вид λ , характерной для переходов второго рода.

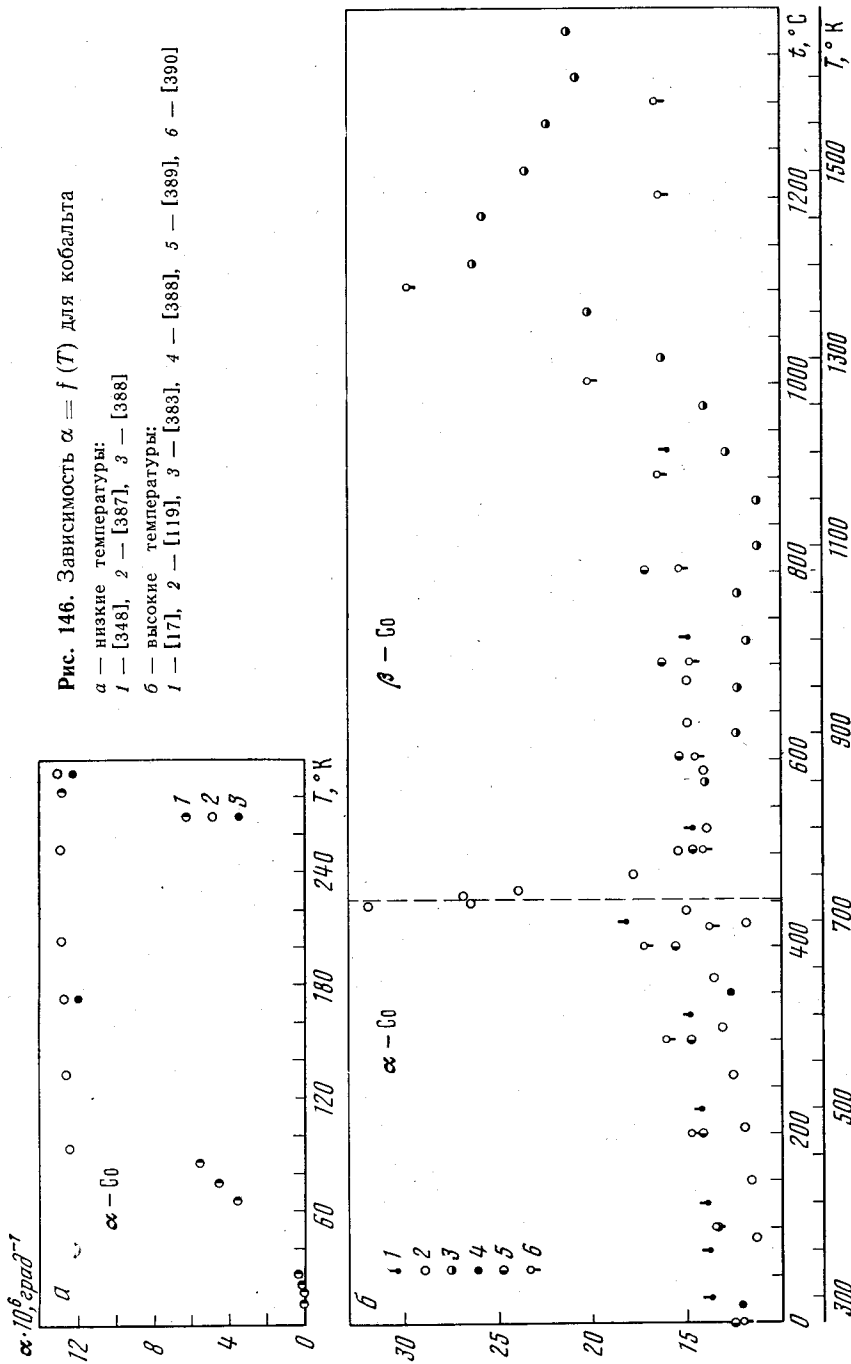
В области температур ниже 10° К коэффициент теплового расширения выражается соотношением

$$\alpha = (25 \pm 1) \cdot 10^{-10} T + (0,9 \pm 0,1) \cdot 10^{-11} T^3,$$

где первый член описывает электронный, а второй — решеточный вклад в тепловое расширение кобальта.

Изменение теплового расширения при появлении напряжений в образце можно учесть, используя табл. 1 (см. гл. 1, § 9).

Никель. Никель кристаллизуется в гранцентрированную кубическую решетку. Тепловое расширение никеля исследовалось в работах [36, 45, 130, 348, 355, 383, 385, 391—393]. Краткие сведения об этих работах приведены в табл. 63. Значения коэффициента расширения даны в табл. 61. На рис. 147, а, б, приводятся результаты исследований различных авторов. В области низких температур наблюдается хорошее согласование значений коэффициентов расширения, полученных в разных работах. При высоких



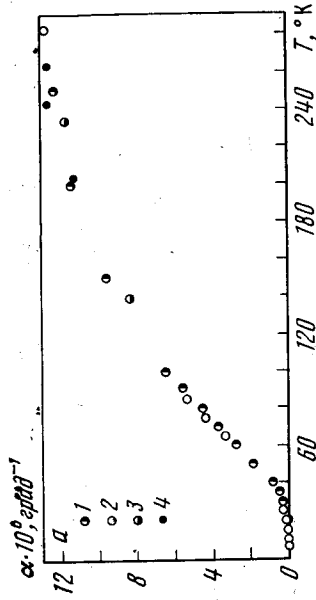


Рис. 147. Зависимость $\alpha = f(T)$ для никеля

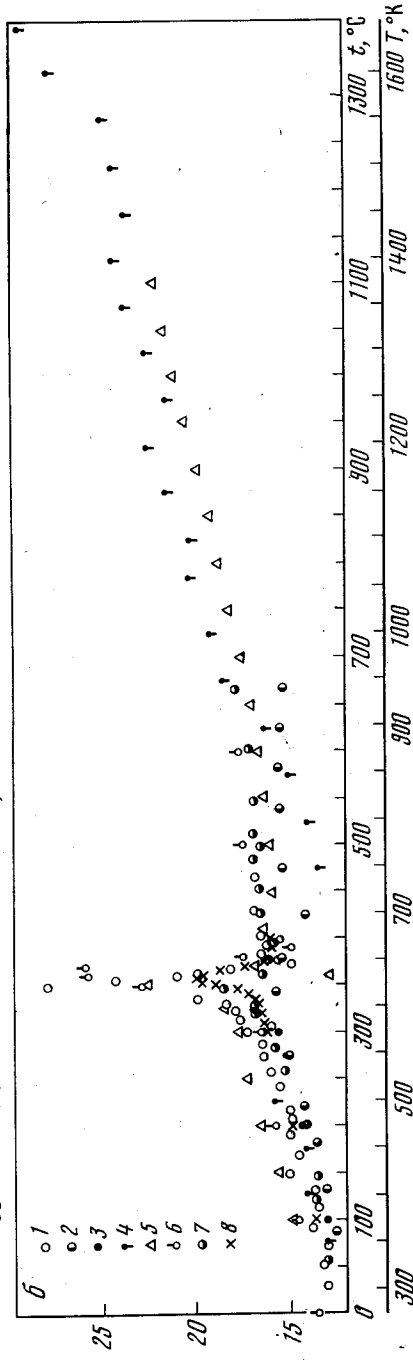
а — низкие температуры:

1 — [45], 2 — [348], 3 — [355], 4 — [383]

б — высокие температуры:

1 — [36], 2 — [130], 3 — [355], 4 — [383], 5 — [385], 6 — [391],

7 — [392], 8 — [393]



**Характеристика работ по исследованию теплового расширения
никеля**

Литературный источник	Метод исследования	Температурный интервал ΔT , °K	Характеристика образца
[355], 1921	Интерференционный	83—573	Не охарактеризован
[391], 1936	Рентгеновский	273—873	Чистота 99,98%
[392], 1934	Емкостной	330—930	Не охарактеризован
[130], 1930	Интерференционный	373—940	Не охарактеризован
[393], 1938	Компараторный	373—773	Не охарактеризован
[45], 1965	Интерференционный	20—300	Чистота 99,3%; основные примеси: Mn—0,75%, Fe—0,15%, Co—0,1%, Cu—0,1%, Si—0,05%, C—0,05%, S—0,005%, отожжен в течение 4 час при 700 °C
[348], 1965	Емкостной	4—283	Чистота 99,99%, отожжен в вакууме в течение нескольких часов при 750 °C.
[383], 1967	Рентгеновский	85—1670	Чистота 99,997%; основные примеси неметаллические <0,003%
[385], 1938	Рентгеновский	373—1373	Спектрально чистый
[36], 1941	Интерференционный	300—750	Чистота 99,90%

температурах расхождение в значениях α достигает $\sim 20\%$. Особенно большой разброс наблюдается вблизи температуры Кюри, которая равна $\sim 633^\circ \text{K}$. При этой температуре наблюдается аномальное изменение коэффициента расширения. Аномалия носит сложный характер. Вначале при повышении температуры коэффициент расширения резко возрастает, образуя пик на кривой $\alpha = f(T)$. Непосредственно за пиком следует минимум коэффициента расширения, после которого α изменяется с температурой

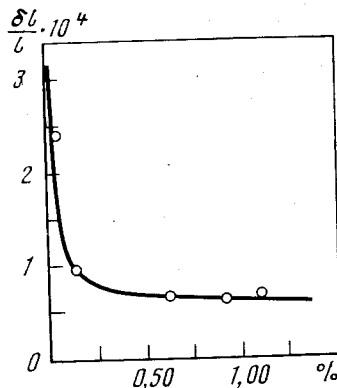


Рис. 148. Относительное изменение длины при магнитной перестройке для никеля в зависимости от количества примесей в образце

монотонно. Столь сложный характер аномалии до настоящего времени не получил объяснения. Температура и величина аномалии зависят от чистоты исследуемого образца, в то время как характер аномалии остается неизменным. Для более чистых образцов аномалия наблюдается при более высокой температуре. Внесение примесей до 1% сдвигает температуру превращения на ~ 20 градусов [394]. Переход никеля из магнитного в немагнитное состояние сопровождается увеличением объема: $\Delta V/V = 7,2 \cdot 10^{-4}$ [391]. Увеличение объема при магнитной перестройке находится в прямой зависимости от чистоты образца (рис. 148).

При $T < 15^\circ \text{K}$ коэффициент теплового расширения можно выразить аналитически [348]:

$$\alpha = (39 \pm 2) \cdot 10^{-10} T + (0,95 \pm 0,1) \cdot 10^{-11} T^3,$$

где первый член соответствует электронному вкладу в тепловое расширение, а второй — решеточному.

Изменение теплового расширения при появлении напряжений в образце можно учесть с помощью табл. 1 (см. гл. 1, § 9).

Тепловое расширение никелевых пленок толщиной 400—600 Å, исследовалось в работе [64]. В температурной области 300—620° K $\alpha = (14 \pm 1) \cdot 10^{-6} \text{град}^{-1}$, что довольно хорошо согласуется со значением коэффициента расширения для массивных образцов (см. табл. 61).

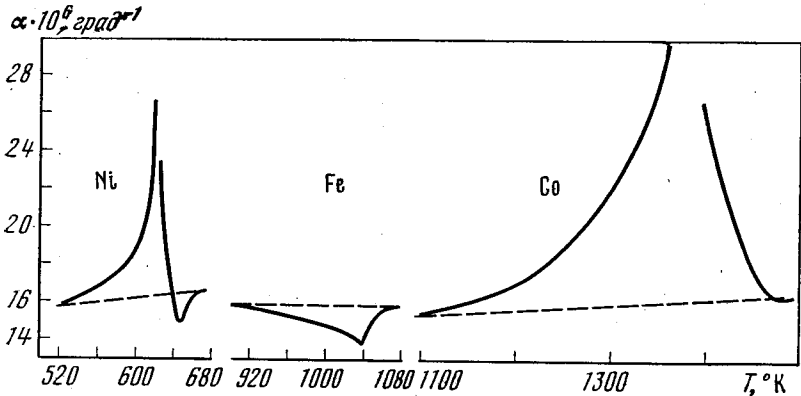


Рис. 149. $\alpha = f(T)$ для никеля, железа и кобальта в области магнитных превращений

Значения коэффициентов расширения железа, кобальта и никеля близки в широкой области температур (см. табл. 61). Это свидетельствует о том, что межатомные силы, действующие в кристаллах этих веществ, мало отличаются друг от друга.

Фазовые превращения из ферромагнитного состояния в парамагнитное, которые наблюдаются для железа, кобальта и никеля, сопровождаются изменением объема. Температурная зависимость коэффициентов расширения этих веществ в окрестности температуры Кюри имеет аномалию весьма различного вида (рис. 149). Коэффициент расширения железа уменьшается, а коэффициент расширения кобальта увеличивается при температуре превращения. Аномалия коэффициента расширения никеля носит более сложный характер: вслед за возрастанием начинается резкое уменьшение коэффициента расширения, так что $\alpha = f(T)$ проходит через минимум. Изменение коэффициента расширения за счет магнитного упорядочения определяется соотношением (3.10), (стр. 134). Из (3.10) следует, что знак аномалии будет определяться знаком производной $\left(\frac{\partial \lambda}{\partial H}\right)_T$. Известно, что для железа $\left(\frac{\partial \lambda}{\partial H}\right)_T > 0$, а для никеля $\left(\frac{\partial \lambda}{\partial H}\right)_T < 0$. Следовательно, для железа вид аномалии полностью объясняется соотношением (3.10). Для никеля (3.10) объясняет возрастание коэффициента расширения. Природа появления минимума остается неясной. Для кобальта знак $\left(\frac{\partial \lambda}{\partial H}\right)_T$ неизвестен. Однако, исходя из вида аномалии $\alpha = f(T)$ и соотношения (3.10), можно предположить, что $\left(\frac{\partial \lambda}{\partial H}\right)_T < 0$, как для никеля.

Исследования, проведенные в области низких температур, позволили вычислить электронный параметр Грюнайзена γ_e . Оказалось, что для железа, кобальта и никеля он имеет одинаковую величину, равную $2,2 \pm 0,1$. Это

Значения линейных коэффициентов теплового расширения
рутения, родия и палладия ($\alpha \cdot 10^6 \text{ град}^{-1}$)

T, °K	Ru		Rh	Pd	T, °K	Ru		Rh	Pd
	α_{\perp}	α_{\parallel}				α_{\perp}	α_{\parallel}		
30	—	—	—	1,12	400	5,94	9,09	8,93	12,48
35	—	—	—	1,66	450	6,04	9,29	9,15	12,84
40	—	—	—	2,26	500	6,16	9,49	9,38	13,20
45	—	—	—	2,90	550	6,30	9,70	9,61	13,55
50	—	—	—	3,57	600	6,45	9,92	9,84	13,90
60	—	—	—	4,75	650	6,61	10,14	10,07	14,25
70	—	—	3,20	5,77	700	6,78	10,37	10,31	14,60
80	—	—	3,85	6,63	750	6,96	10,60	10,55	14,95
90	—	—	4,45	7,35	800	7,15	10,83	10,80	15,30
100	—	—	4,99	7,95	850	7,35	11,07	11,05	15,65
110	—	—	5,46	8,45	900	7,55	11,31	11,31	16,00
120	—	—	5,86	8,87	950	7,75	11,56	11,58	16,35
130	—	—	6,19	9,23	1000	7,95	11,81	11,85	16,70
140	4,6	5,5	6,46	9,54	1100	8,37	12,33	12,40	17,40
150	—	—	6,69	9,85	1200	8,80	12,87	—	—
160	—	—	6,90	10,12	1300	9,25	13,43	—	—
170	—	—	7,09	10,26	1400	9,72	14,01	—	—
180	—	—	7,26	10,48	1500	10,21	14,61	—	—
190	—	—	7,42	10,68	1600	10,73	15,24	—	—
200	4,8	7,0	7,57	10,84	1700	11,27	15,90	—	—
220	—	—	7,81	11,08	1800	11,83	16,60	—	—
240	—	—	8,02	11,28	1900	12,42	17,35	—	—
260	—	—	8,20	11,46	2000	13,02	18,15	—	—
280	—	—	8,36	11,62	2100	13,64	19,01	—	—
300	5,80	8,70	8,50	11,75	2200	14,29	19,95	—	—
350	5,86	8,89	8,71	12,12	2300	14,98	20,99	—	—
					2400	15,72	—	—	—

значение совпадает со значением электронного параметра Грюнайзена для некоторых немагнитных материалов: платины, палладия [133]. Отсюда следует, по-видимому, что средняя объемная зависимость плотности состояний у поверхности Ферми, которая определяет γ_e , не изменяется существенно при обменном расщеплении в *d*-зоне, характерном для ферромагнитных веществ.

Рутений. Рутений кристаллизуется в гексагональную решетку. Сведения о тепловом расширении рутения ограничены. Известны три работы [107, 395, 226], в которых исследовались коэффициенты расширения при температурах выше комнатной. Для измерений использовался рентгеновский метод; исследованные образцы характеризовались как «химически чистый» и «высокой чистоты». Значения коэффициентов расширения приводятся в табл. 64. На рис. 150 представлены результаты исследований, проведенных в различных работах. Максимальное расхождение не превышает 15%. При низких температурах тепловое расширение рутения исследовалось в [379] рентгеновским методом на образце с остаточным сопротивлением $\rho_{300^\circ\text{K}}/\rho_{4,2^\circ\text{K}} \sim 2000$.

Родий. Родий имеет гранцентрированную кубическую структуру. Тепловое расширение родия исследовано в широкой области температур в работах [83, 226, 278, 396—398]. Краткие сведения об этих работах даны в табл. 65. На рис. 151, *a*, *b*, показаны значения коэффициентов расширения

Характеристика работ по исследованию теплового расширения рудия

Литературный источник	Метод исследования	Температурный интервал ΔT , °К	Характеристика образца
[396], 1933	Рентгеновский	293	Спектрально-чистый, отожжен в вакууме: I—при 800 °С, II—при 400 °С
[398], 1938	Неизвестен	300—873	Не охарактеризован
[83], 1939	Интерференционный	68—283	Остаточное сопротивление $\rho_{-252^\circ\text{C}}=0,0036$
[226], 1963	Рентгеновский	300—1160	Высокой чистоты
[278], 1968	Рентгеновский	300—1150	Спектрально чистый
[397], 1968	Рентгеновский	300—873	Чистый

по данным различных авторов. Полученные результаты довольно хорошо согласуются между собой. Наибольшее расхождение наблюдается при $T \sim 300^\circ\text{K}$ и равно $\sim 12\%$. Значения коэффициента расширения сведены в табл. 64.

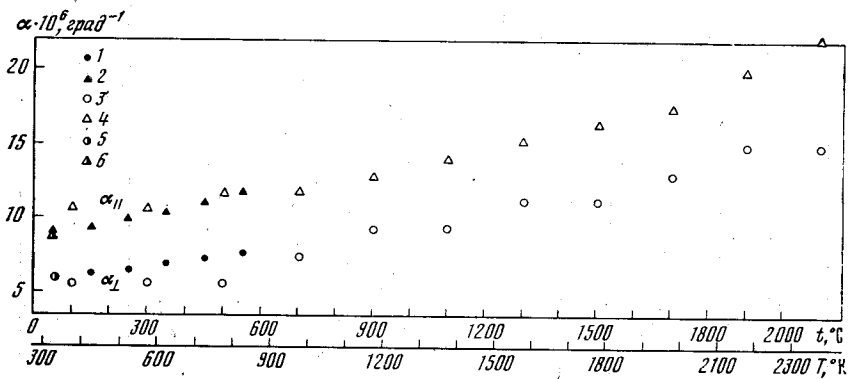


Рис. 150. Зависимость $\alpha = f(T)$ для рутения
1, 2 — [107], 3, 4 — [226], 5, 6 — [395]

Палладий. Кристаллы палладия имеют гранецентрированную кубическую решетку. Его тепловое расширение исследовалось в работах [60, 62, 358, 396, 399], сведения о которых приведены в табл. 66. Значения коэффициента расширения приведены в табл. 64. Результаты различных работ сравниваются на рис. 152, а, б, на которых видно, что они хорошо согласуются между собой.

При $T < 10^\circ\text{K}$ коэффициент расширения может быть представлен в аналитическом виде [56]:

$$\alpha = (37 \pm 2) \cdot 10^{-10}T + (4,8 \pm 0,8) \cdot 10^{-11}T^3,$$

где первый член описывает электронный, а второй — решеточный вклад в тепловое расширение палладия.

Изменение теплового расширения палладия при возникновении напряжений внутри образца можно учесть, используя данные табл. 1 (см. гл. 1, § 9).

Осмий. Осмий кристаллизуется в гексагональную решетку. Известны две работы по исследованию теплового расширения осмия при высоких температурах [107, 395]. Для измерений использовался рентгеновский метод. Исследуемый образец содержал 99,8% основного вещества. Значения коэффициентов расширения, полученные разными авторами, совпадают

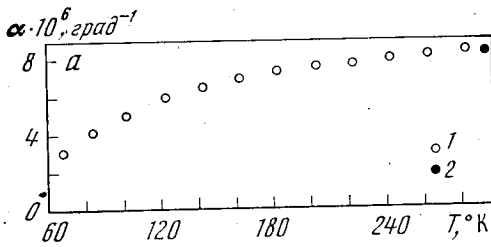


Рис. 151. Зависимость $\alpha = f(T)$ для родия

а — низкие температуры:
1 — [83], 2 — [396]
б — высокие температуры:
1 — [226], 2 — [278], 3 — [357], 4 — [398]

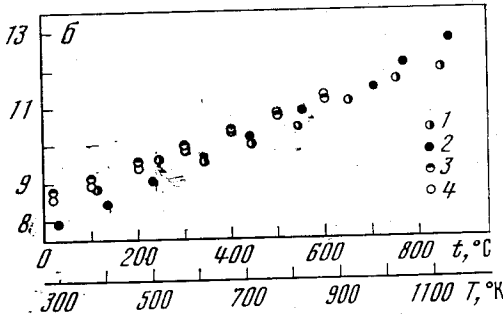
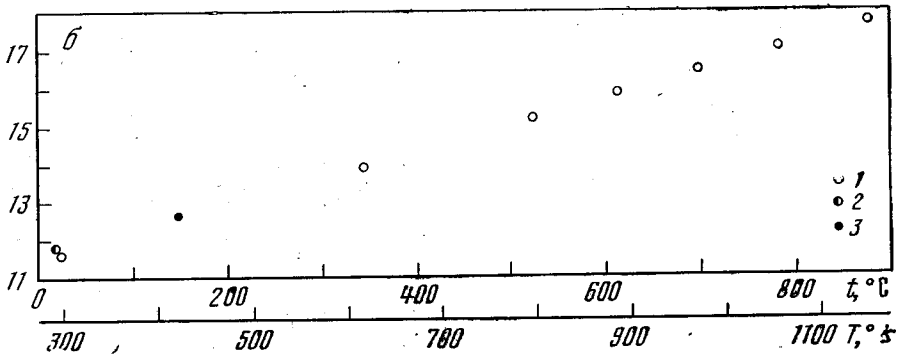
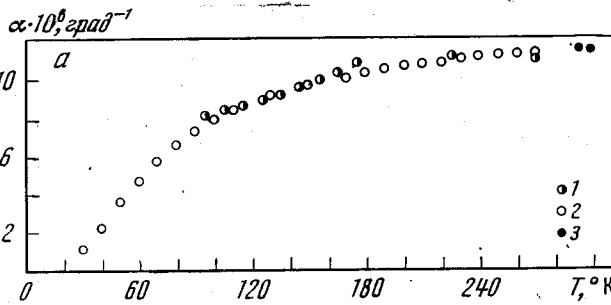


Рис. 152. Зависимость $\alpha = f(T)$ для палладия

а — низкие температуры:
1 — [60], 2 — [62], 3 — [396]
б — высокие температуры:
1 — [358], 2 — [396], 3 — [399]



в пределах ошибки измерения и приводятся в табл. 67. Из данных таблицы видно, что тепловое расширение осмия обладает значительной анизотропией, что свидетельствует об анизотропии сил, действующих в кристалле. В [379] тепловое расширение осмия исследовалось в интервале $77-300^\circ\text{K}$ рентгеновским методом на образце с остаточным сопротивлением $\rho_{300^\circ\text{K}}/\rho_{4,2^\circ\text{K}} \sim 2000$. Авторы приводят средние значения главных коэффициентов расширения для всего температурного интервала, $\alpha_{\perp} = 4,3 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$; $\alpha_{\parallel} = 6,4 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$, которые не согласуются со значениями, полученными при высоких температурах. Причина расхождения до настоящего времени не выяснена.

Иридий. Иридий кристаллизуется в кубическую решетку. Исследованию теплового расширения иридия посвящены работы [255, 278, 396, 400]. Краткие сведения о них даны в табл. 68. На рис. 153 сравниваются результаты

Характеристика работ по исследованию теплового расширения палладия

Литературный источник	Метод исследования	Температурный интервал $\Delta T, ^\circ K$	Характеристика образца
[396], 1933	Рентгеновский	293	Спектрально чистый, отожжен в вакууме в течение 6 час при 400 °С
[399], 1937	Рентгеновский	273—573	Чистота 99,9%, отожжен в вакууме в течение 3,5 час при 450 °С
[60], 1942	Интерференционный	90—300	Чистота лучше чем 99,99%
[358], 1963	Рентгеновский	300—1150	Чистота 99,9%
[62], 1968	Интерференционный	30—270	Основные примеси: Al—0,1%, Si— $5 \times 10^{-4}\%$, Fe— $3 \cdot 10^{-4}\%$, Pt— $3 \cdot 10^{-5}\%$, Ti— $2 \cdot 10^{-5}\%$, Cu, Rh, Ag— $1 \cdot 10^{-6}\%$ каждого, Mn— $3 \cdot 10^{-6}$, Pb— $2 \cdot 10^{-6}\%$, Ni— 2×10^{-6} , Mg < $1 \cdot 10^{-6}\%$

Таблица 6

Значения линейных коэффициентов теплового расширения осмия, иридия и платины ($\alpha \cdot 10^6 \text{ град}^{-1}$)

T, °K	Os		Ir	Pt	T, °K	Os		Ir	Pt
	α_{\perp}	α_{\parallel}				α_{\perp}	α_{\parallel}		
25	—	—	0,60	—	350	4,06	6,00	6,44	9,12
30	—	—	0,93	—	400	4,16	6,17	6,51	9,24
35	—	—	1,22	—	450	4,28	6,35	6,61	9,35
40	—	—	1,49	—	500	4,42	6,55	6,73	9,46
45	—	—	1,75	—	550	4,58	6,77	6,87	9,58
50	—	—	2,00	—	600	4,76	7,01	7,02	9,70
60	—	—	2,47	—	650	4,96	7,27	7,18	9,82
70	—	—	2,91	—	700	5,18	7,55	7,34	9,94
80	—	—	3,33	—	750	5,42	7,85	7,50	10,07
90	—	—	3,73	6,34	800	5,68	8,18	7,66	10,20
100	—	—	4,11	6,77	850	—	—	7,83	10,33
110	—	—	4,46	7,14	900	—	—	8,00	10,47
120	—	—	4,78	7,45	950	—	—	8,17	10,61
130	—	—	5,07	7,70	1000	—	—	8,35	10,76
140	—	—	5,33	7,89	1050	—	—	8,53	10,91
150	—	—	5,56	8,04	1100	—	—	8,72	11,07
160	—	—	5,75	8,17	1200	—	—	—	11,4
170	—	—	5,89	8,28	1300	—	—	—	11,8
180	—	—	5,98	8,38	1400	—	—	—	12,3
190	—	—	6,04	8,47	1500	—	—	—	12,8
200	—	—	6,09	8,55	1600	—	—	—	13,3
220	—	—	6,19	8,69	1700	—	—	—	13,7
240	—	—	6,27	8,80	1800	—	—	—	14,2
260	—	—	6,33	8,88	1900	—	—	—	14,7
280	—	—	6,37	8,94	2000	—	—	—	15,1
300	3,97	5,84	6,40	8,99	2100	—	—	—	15,6

Характеристика работ по исследованию теплового расширения иридия

Литературный источник	Метод исследования	Температурный интервал ΔT , °К	Характеристика образца
[255], 1915	Интерференционный	98—284	Не охарактеризован
[396], 1933	Рентгеновский	293	Чистота 99,8%, отожжен в течение 240 час при 600 °С
[278], 1968	Рентгеновский	300—1130	Спектрально чистый
[400], 1968	Рентгеновский	25—300	Не охарактеризован

- разных работ для области низких температур. Значения коэффициентов расширения, полученные в этих работах, хорошо согласуются между собой.
- Расхождение не превышает $\sim 10\%$. Значения коэффициента расширения приведены в табл. 67.

Платина. Платина имеет кубическую структуру. Тепловое расширение исследовалось в работах [37, 60, 66, 95, 103, 217, 320, 396, 401]. Краткие сведения об этих работах даны в табл. 69. Большинство исследований относится к области высоких температур. На рис. 154 сравниваются результаты различных работ. Приводимые в них значения коэффициентов расширения хорошо согласуются между собой до 1000° К. Расхождение не превышает 2%. При более высоких температурах наблюдается значительное дополнительное увеличение объема, а следовательно, и коэффициентов расширения в результате образования тепловых вакансий [401]. Коэффициент теплового

Таблица 69

Характеристика работ по исследованию теплового расширения платины

Литературный источник	Метод исследования	Температурный интервал ΔT , °К	Характеристика образца
[66], 1932	Интерференционный	273—1173	Чистота 99,995% Fe, Ca, Mg—следы
[103, 396], 1933, 1934	Рентгеновский	273—873	I—чистота 99,9%; II—спектрально чистый, отожжен в вакууме в течение 1 час при 500 °С
[37], 1941	Шевенара	273—1273	Спектрально чистый
[60], 1942	Интерференционный	90—360	Чистота лучше чем 99,99%
[320], 1951	Рентгеновский	1100—2100	Чистота $>99,95\%$
[95, 217], 1964	Оптический	<10	Чистота 99,99%
[401], 1967	Модуляционный	1000—1900	Термометрическая

расширения, измеренный макроскопическим методом [401], имеет большие значения, чем при микроскопических измерениях [320] (см. рис. 154). В табл. 67 приводятся значения коэффициента расширения платины в широкой области температур.

При $T \leq 10^\circ \text{К}$ коэффициент расширения записывается в виде [217]

$$\alpha = (2,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-9} T + (5,9 \pm 0,5) \cdot 10^{-11} T^3,$$

где первый член соответствует электронному вкладу в тепловое расширение, а второй — решеточному. В [95] сделано предположение, что электронный

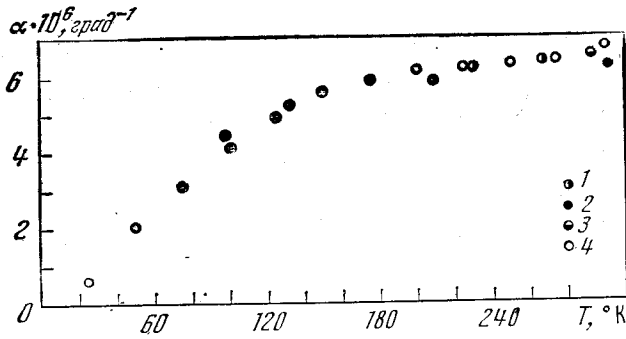


Рис. 153. Зависимость $\alpha = f(T)$ для иридия
 1 — [255], 2 — [278], 3 — [396],
 4 — [400]

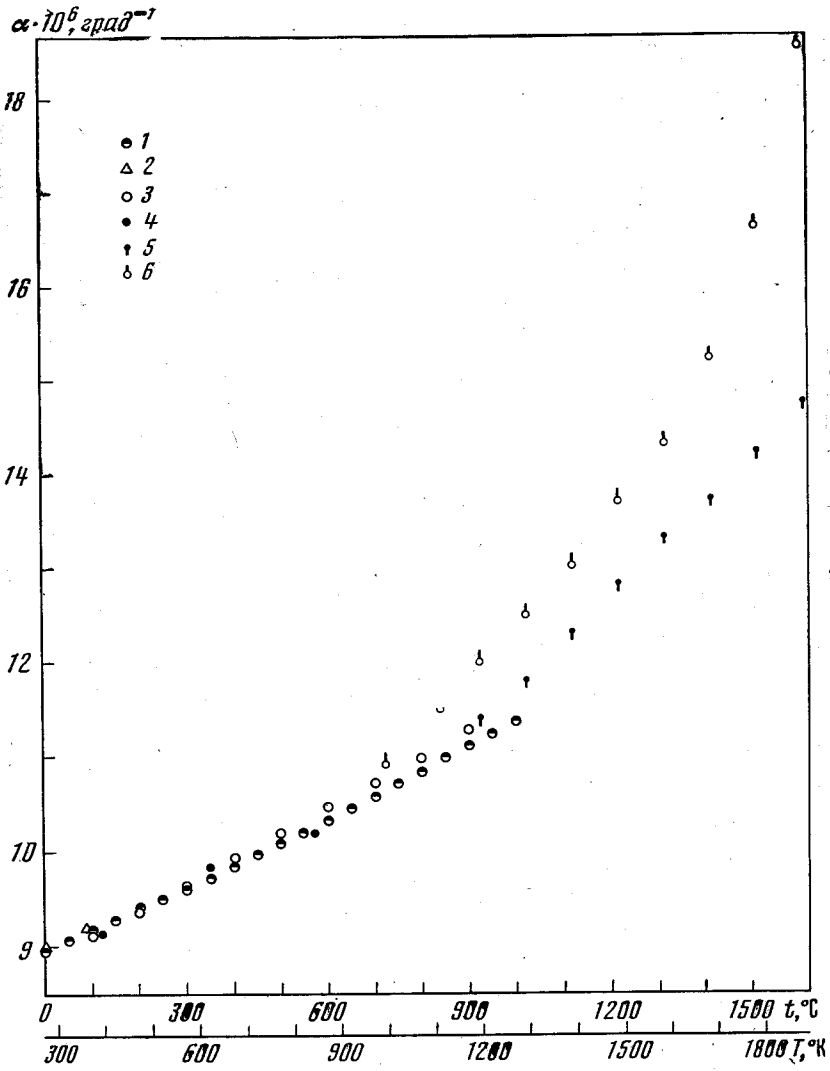


Рис. 154. Зависимость $\alpha = f(T)$ для платины
 1 — [37], 2 — [60], 3 — [66], 4 — [103, 396], 5 — [320], 6 — [401]

вклад обуславливается в основном межзонными переходами электронов из $5d$ -зоны в $5s$ -зону. При этом $\frac{\partial \ln n_d}{\partial E} \gg \frac{\partial \ln n_s}{\partial E}$ (гл. 1, § 5).

Зависимость теплового расширения от напряжений в образце учитывается с помощью табл. 1 (см. гл. 1, § 9).

Тепловое расширение элементов восьмой группы изменяется вполне закономерно. При увеличении атомного номера элементов, лежащих в одном периоде, коэффициент теплового расширения увеличивается. Для элементов, лежащих в разных периодах, при увеличении атомного номера коэффициент теплового расширения уменьшается (см. табл. 61, 64, 67).

0 группа

К нулевой группе относятся инертные газы: гелий, неон, аргон, криптон, ксенон, затвердевающие только при низких температурах. Здесь рассматривается тепловое расширение твердой фазы этих газов.

Гелий. Гелий занимает особое положение среди элементов, известных в настоящее время. При атмосферном давлении гелий существует в двух состояниях — газообразном и жидком. Твердое состояние гелия можно получить только при высоких давлениях. В связи с этим при исследовании теплового расширения твердого гелия необходимо учитывать два параметра, характеризующие внешние условия, — температуру и давление. Коэффициент расширения в данном случае будет существенно зависеть не только от температуры, но и от давления, являясь функцией двух переменных: $\beta = f(TP)$. Гелий имеет два стабильных изотопа: гелий-3 и гелий-4, свойства которых существенно различаются.

Гелий 4. На рис. 155, а приведена диаграмма состояния PT для гелия-4 [402—405]. Из диаграммы следует, что He^4 в твердом состоянии существует при давлениях $P \geq 25 \text{ кг/см}^2$. Твердый гелий-4 имеет три кристаллографические модификации: $\alpha\text{-He}^4$ — плотнейшая гексагональная упаковка, $\beta\text{-He}^4$ — гранцентрированная кубическая, $\gamma\text{-He}^4$ — объемноцентрированная кубическая. Области существования α -, β -, γ -фаз показаны на PT -диа-

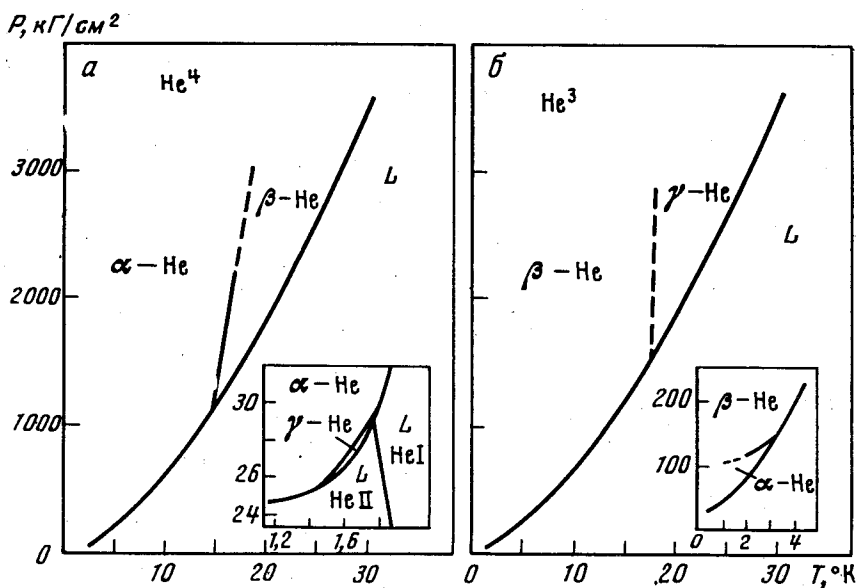


Рис. 155. Диаграмма состояния гелия

а — He^4 , б — He^3

грамме (см. рис. 155, а). Наиболее плотной является α -модификация. Превращение в β - и γ -модификации происходит с увеличением объема. Изменение объема составляет $\sim 0,003\%$ при $T \simeq 15^\circ \text{K}$ для ($\alpha \rightleftharpoons \beta$)-перехода [404] и $\sim 0,3\%$ при $T \simeq 1,5^\circ \text{K}$ для ($\alpha \rightleftharpoons \gamma$)-перехода [403].

Объемный коэффициент теплового расширения для процессов, в которых изменяются давление, температура и объем, определяется следующим образом:

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \left(\chi_T + \frac{1}{V} \frac{dV}{dP} \right) \frac{dP}{dT},$$

где $\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ — изотермическая сжимаемость. Если $dV = 0$, то выражение для коэффициента расширения упрощается:

$$\beta = \chi_T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V. \quad (3.15)$$

В работе [406] было показано, что ошибка при вычислении коэффициентов расширения по формуле (3.15) не превышает 1%. Таким образом, для вычисления коэффициента расширения необходимо знать сжимаемость и зависимость давления от температуры при постоянном объеме. Величина $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$ определяется из наклона изохор. На рис. 156, а представлена температурная зависимость коэффициента расширения по данным работ [402, 404]. Кривые $\alpha = [f(T)]_{V_M}$ относятся к α -модификации гелия-4. Только одна точка, соответствующая $V_M = 10,6 \text{ см}^3/\text{моль}$ и $T = 20^\circ \text{K}$, относится к β -фазе. На рис. 156, б представлена зависимость коэффициентов расширения от температуры для α -He⁴ на кривой плавления [407, 408], для γ -He⁴ на кривой фазового превращения $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ и на кривой плавления [407, 409]. В работе [408] коэффициент расширения рассчитывался по обычной формуле Грюнайзена

$$\beta_{\text{пл}} = \gamma \chi_{\text{пл}} \frac{C_v}{V} \quad (\text{при } \gamma = 2,6).$$

В [409] расчет проводился с помощью соотношения

$$\beta = \chi \left(\frac{dP}{dT} \right) + (\chi \Delta C_p / VT)^{1/2},$$

где ΔC_p — изменение теплоемкости на кривой плавления или на границе фазового превращения $\alpha \rightleftharpoons \gamma$. На рисунке видно, что данные этих работ довольно хорошо согласуются между собой, несмотря на то, что параметр Грюнайзена не является постоянной величиной в рассматриваемой области температур и молярных объемов [410].

Значения коэффициентов расширения для фиксированных значений объемов даны в табл. 70.

Г е л и й - 3 (легкий изотоп гелия-4). Диаграмма состояния PT для гелия 3 приведена на рис. 155, б [404, 411—414]. Из приведенной диаграммы следует, что твердое состояние He³ является устойчивым только при давлении выше 29 кг/см^2 . Кривая плавления гелия-3 в отличие от гелия-4 имеет характерный минимум при $T \simeq 0,33^\circ \text{K}$; $P = 28,9 \text{ кг/см}^2$ [414, 415]. Существование минимума на кривой плавления приводит к аномалии термодинамических свойств в жидком и твердом состоянии гелия-3. Твердый гелий-3 имеет три кристаллографические модификации: объемноцентрированную кубическую, α -He³, гексагональную плотной упаковки, β -He³, и гранецентрированную кубическую, γ -He³. Области существования этих модификаций показаны на диаграмме состояний (см. рис. 155, б). Превращение гексагональной модификации гелия-3 в кубические сопровождается увеличением объема: при ($\alpha \rightleftharpoons \beta$)-переходе $\Delta V \simeq 0,6\%$ ($T \simeq 3,148^\circ \text{K}$); ($\beta \rightleftharpoons \gamma$)-переходе $\Delta V \simeq 0,0013\%$ ($T \simeq 17,8^\circ \text{K}$). Подробное исследование фазовых превращений в твердом состоянии гелия-3 проведено в работах [412, 416] для ($\alpha \rightleftharpoons \beta$)-перехода и [413] для ($\beta \rightleftharpoons \gamma$)-перехода.

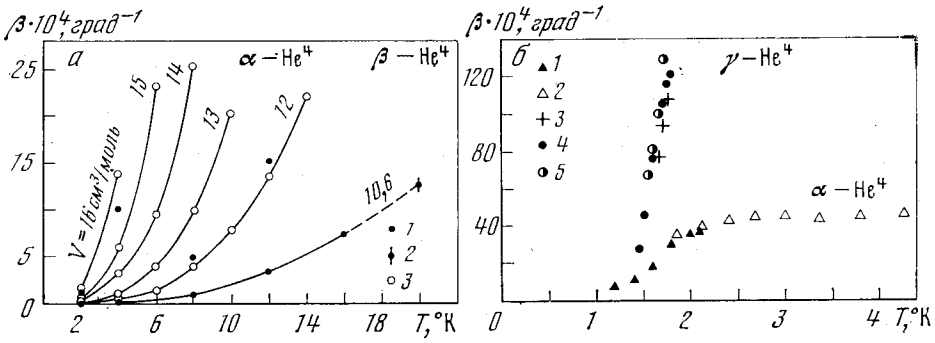


Рис. 156. Зависимость $\beta = \beta \cdot 10^4, \text{град}^{-1} = f(T)$ для гелия-4

а — для фиксированных значений молярного объема:
 1 — $\alpha\text{-He}^4$, 2 — $\beta\text{-He}^4$ [402]; 3 — $\alpha\text{-He}^4$ [404]
 б — на кривой плавления $\alpha\text{-He}^4$ — 1 [407], 2 — [408], $\gamma\text{-He}^4$ — 3 [409]; на кривой фазового превращения $\alpha\text{-He}^4 \rightleftharpoons \gamma\text{-He}^4$: 4 — [407], 5 — [409]

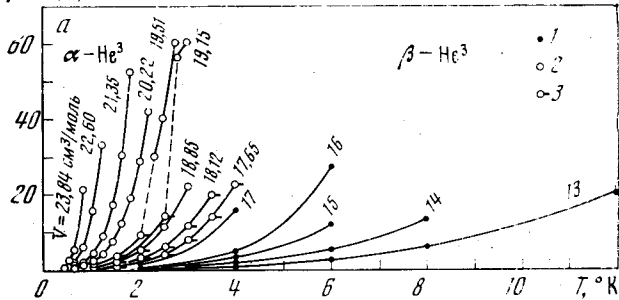
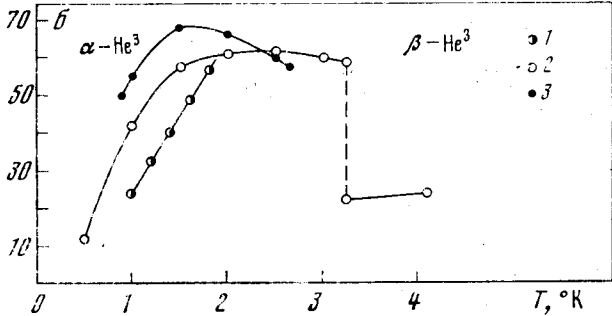


Рис. 157. Зависимость $\beta = \beta \cdot 10^4, \text{град}^{-1} = f(T)$ для гелия-3

а — для фиксированных значений молярного объема
 1 — $\beta\text{-He}^3$ [404]; 2 — $\alpha\text{-He}^3$; 3 — $\beta\text{-He}^3$ [417]
 б — на кривой плавления: 1 — [407], 2 — [417], 3 — Пандорф [417]



На рис. 157, а приведены коэффициенты расширения для фиксированных молярных объемов в зависимости от температуры для $\alpha\text{-He}^3$ и $\beta\text{-He}^3$ [404, 417]. Изменение коэффициента расширения при $\alpha \rightleftharpoons \beta$ фазовом переходе было получено для молярных объемов, равных 19,51 и 19,15 $\text{см}^3/\text{моль}$. Коэффициент расширения α -фазы больше коэффициента расширения β -фазы при одних и тех же температурах. Температурная зависимость коэффициента расширения на кривой плавления показана на рис. 157, б [407, 417]. Скачок коэффициента расширения при $T \approx 3,25^\circ\text{K}$ соответствует тройной точке равновесия трех фаз: α -, β - и жидкости. Расхождение результатов различных авторов объясняется, по-видимому, трудностью эксперимента вблизи кривой плавления.

Параметр Грюнайзена α -фазы зависит от температуры и молярного объема. При повышении температуры параметр Грюнайзена увеличивается. При фиксированной температуре большему значению молярного объема соответствует большая величина параметра Грюнайзена. Для β -фазы параметр Грюнайзена уменьшается при увеличении температуры [417].

Теоретические исследования термодинамических свойств гелия-3 вдоль кривой плавления предшествовали экспериментальным работам. В [414, 418] на основании анализа кривой плавления было предсказано существование отрицательных значений коэффициента расширения при низких

Значения объемных коэффициентов теплового расширения гелия ($\beta \cdot 10^4 \text{ град}^{-1}$)

$T, ^\circ\text{K}$	$V, \text{ см}^3/\text{моль}$					
	10,6	12	13	14	15	16
	$\alpha\text{-He}^4$					
2	—	0,04	0,09	0,30	0,70	1,56
4	0,09	0,37	1,01	2,60	6,0	13,8
6	—	1,51	4,0	9,4	23,2	—
8	0,93	3,9	9,8	25,4	—	—
10	—	7,8	20,2	—	—	—
12	3,4	13,5	—	—	—	—
14	—	22,0	—	—	—	—
16	7,3	—	—	—	—	—
20	12,6	—	—	—	—	—
	$\beta\text{-He}^4$					
	—	—	—	—	—	—

$T, ^\circ\text{K}$	$V \text{ см}^3/\text{моль}$			
	20,22	21,35	22,60	23,84
	$\alpha\text{-He}^3$			
0,4	—	—	—	0,72
0,5	—	0,31	0,75	2,26
0,6	0,36	0,63	1,67	5,4
0,8	0,97	1,86	5,78	21,2
1,0	2,3	4,27	15,6	—
1,2	4,2	9,04	33,0	—
1,4	7,4	17,1	—	—
1,6	12,2	30,1	—	—
1,8	19,0	52,7	—	—
2,0	28,5	—	—	—
2,2	41,8	—	—	—

$T, ^\circ\text{K}$	$V \text{ см}^3/\text{моль}$								
	13	14	15	16	17	17,65	18,12	18,87	19,51
	$\beta\text{-He}^3$								
1,0	—	—	—	—	—	—	0,37	0,6	1,1
1,5	—	—	—	—	—	0,68	1,16	2,0	3,6
2,0	0,09	0,18	0,37	0,82	1,49	1,76	2,9	5,2	9,0
2,5	—	—	—	—	—	3,82	6,2	11,1	—
3,0	—	—	—	—	—	7,64	11,6	21,9	—
3,5	—	—	—	—	—	13,7	19,5	—	—
4,0	0,49	1,27	2,85	6,3	1,56	22,5	—	—	—
6	1,98	4,9	11,7	26,7	—	—	—	—	—
8	5,4	12,7	—	—	—	—	—	—	—
10	11,0	—	—	—	—	—	—	—	—
12	19,4	—	—	—	—	—	—	—	—

температурах. Авторы исходили из следующего соотношения:

$$\beta_{\text{ТВ}} = \beta_{\text{Ж}} + \frac{1}{V_{\text{ТВ}}} \frac{dV_{\text{ТВ}}}{dT} - \frac{1}{V_{\text{Ж}}} \frac{dV_{\text{Ж}}}{dT} - (\chi_{\text{Ж}} - \chi_{\text{ТВ}}) \frac{dP_{\text{пл}}}{dT}$$

Температурная зависимость коэффициента расширения твердой фазы была вычислена в предположении, что сжимаемость твердой фазы не может быть

больше сжимаемости жидкой фазы. Результат вычислений показан на рис. 158. Из рисунка следует, что $\beta_{\text{тв}}$ становится отрицательным при $T < 1,0^\circ \text{К}$. Однако в [419] термодинамически было показано, что сжимаемость α -фазы твердого гелия-3 больше сжимаемости жидкой фазы, т. е. предположение, сделанное в [414, 418], неверно. Коэффициент теплового расширения твердого гелия-3, согласно [419], остается положительным при всех температурах. Этот вывод согласуется с экспериментальными результатами работы [417], в которой было показано, что на кривой плавления сжимаемость твердой фазы больше сжимаемости жидкой фазы при $T \leq 1,2^\circ \text{К}$; а коэффициент расширения остается положительным до $T \geq 0,35^\circ \text{К}$.

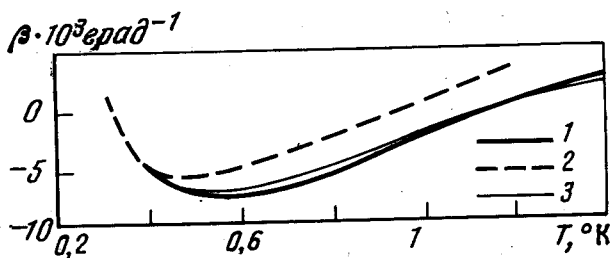


Рис. 158. Теоретическая кривая $\beta = f(T)$ для гелия-3 [418]

1 — $\beta_{\text{ж}}$; 2 — $\beta_{\text{тв}}$ при $\chi_{\text{тв}} = \chi_{\text{ж}}$
3 — при $\chi_{\text{тв}} = 0,973 \chi_{\text{ж}}$

Возможность появления отрицательного коэффициента в твердом гелии-3, по-видимому, не зависит от соотношения сжимаемости твердой и жидкой фаз. В данном случае при рассмотрении термодинамических свойств необходимо учитывать действие обменных сил [415].

В теоретических работах [420—423] было высказано предположение о том, что в районе $\sim 0,1^\circ \text{К}$ должна существовать аномалия коэффициента расширения, связанная с переходом гелия-3 в антиферромагнитное состояние. Последующие эксперименты не подтвердили этого предположения.

Неон. Неон кристаллизуется при $24,4^\circ \text{К}$ в гранецентрированной кубической решетке. Известны три изотопа неона: Ne^{20} , Ne^{21} и Ne^{22} . Изотопический состав природного неона следующий: Ne^{20} —90,92%, Ne^{21} —0,26%, Ne^{22} —8,82%. Тепловое расширение твердого неона изучалось в работах [424—426], краткие сведения о которых приведены в табл. 71. Значения объемных

Таблица 71

Характеристика работ по исследованию теплового расширения неона

Литературный источник	Метод исследования	Температурный интервал ΔT , °К	Характеристика образца
[426], 1963	Рентгеновский	4—24	Изотопический состав: I—состав природного газа; чистота 99,96%; II— Ne^{20} —99,0%, Ne^{21} —0,1%, Ne^{22} —0,9%; чистота 99,6% III— Ne^{22} —98,96%, Ne^{20} —0,86%, Ne^{21} —0,18%, чистота 99,86%
[424], 1967	Рентгеновский	3—23	Чистота 99,995%, монокристалл природного газа
[425], 1968	Рентгеновский	3—24	Чистота 99,995%, монокристаллы. Изотопический состав: I— Ne^{20} —99,0%, Ne^{21} —0,1%, Ne^{22} —0,9%; II— Ne^{22} —99,35%, Ne^{20} —0,35%, Ne^{21} —0,3%

коэффициентов расширения даны в табл. 72. На рис. 159 показаны экспериментальные результаты, полученные различными авторами (в работе [426] приводятся средние значения коэффициента расширения по данным трех образцов разного изотопического состава). Из рис. 159 и по данным табл. 72 видно, что коэффициент расширения Ne^{22} больше коэффициента расширения Ne^{20} при $T < 21^\circ \text{К}$. При более высоких температурах коэффициент

Значения объемных коэффициентов теплового расширения
инертных газов ($\beta \cdot 10^4 \text{ град}^{-1}$)

T, °K	Ne			Ar	Kr	Xe
	природный	Ne ²⁰	Ne ²²			
1	—	—	—	0,00103	0,0015	0,00153
2	—	—	—	0,0084	0,0125	0,0129
3	0,18	0,18	0,18	0,029	0,0448	0,048
3,5	—	0,28	0,33	—	—	—
4	0,60	0,53	0,63	0,074	0,115	0,128
4,5	—	0,83	1,05	—	—	—
5	1,38	1,28	1,53	0,153	0,244	0,26
6	2,50	2,43	2,79	0,284	0,438	0,46
7	3,95	3,98	4,36	0,475	0,696	0,71
8	5,73	5,88	6,21	0,727	1,005	0,98
9	7,81	7,98	8,31	1,034	1,35	—
10	10,1	10,3	10,6 ₃	1,386	1,71	1,2
11	12,7	12,7	13,1 ₅	1,77	2,08	—
12	15,4	15,2	15,8 ₅	2,17	2,44	—
13	18,2	18,0	18,7 ₆	2,59	2,80	—
14	21,1	20,8	21,6 ₅	3,02	3,14	—
15	24,0	23,7	24,6	3,46	3,46	1,7
16	27,0	26,6	27,6	3,90	3,77	—
17	30,0	29,6	30,7	—	—	—
18	33,1	32,9	33,8	4,85	4,32	—
19	36,4	36,3	37,0	—	—	—
20	40,0	40,1	40,5	5,9	4,82	3,2
21	43,8	44,1	44,1	—	—	—
22	47,7	48,4	48,0	—	—	—
23	51,7	52,9	52,2	—	—	—
24	—	57,7	56,6	—	—	—
25	—	—	—	7,4	5,79	3,8
30	—	—	—	8,6	6,5	4,21
35	—	—	—	9,7	7,0	4,58
40	—	—	—	10,8	7,5	4,91
45	—	—	—	11,8	8,0	5,22
50	—	—	—	12,7	8,4	5,49
55	—	—	—	13,7	8,7	5,74
60	—	—	—	14,8	9,1	5,98
65	—	—	—	16,0	9,5	6,21
70	—	—	—	17,2	9,9	6,43
75	—	—	—	18,6	10,3	6,64
80	—	—	—	20,0	10,8	6,84
85	—	—	—	—	11,2	7,03
90	—	—	—	—	11,6	7,27
95	—	—	—	—	12,2	7,57
100	—	—	—	—	12,9	7,88
105	—	—	—	—	13,8	8,19
110	—	—	—	—	14,8	8,51
115	—	—	—	—	16,0	8,84
120	—	—	—	—	—	9,19
125	—	—	—	—	—	9,56
130	—	—	—	—	—	9,95
135	—	—	—	—	—	10,36

T, °K	Ne			Ar	Kr	Xe
	природный	Ne ²⁰	Ne ²²			
140	—	—	—	—	—	10,80
145	—	—	—	—	—	11,31
150	—	—	—	—	—	11,90
155	—	—	—	—	—	12,62

расширения Ne²⁰ становится больше коэффициента расширения других изотопов. Зависимость изотопического эффекта от температуры показана на рис. 160, где видно, что изотопическое изменение теплового расширения почти равно изотопическому изменению теплоемкости при тех же температурах. Отсюда, по-видимому, следует, что параметр Грюнайзена является изотопическим инвариантом, т. е. при изменении давления (или объема) фононный спектр Ne²⁰ и Ne²² изменяется одинаково.

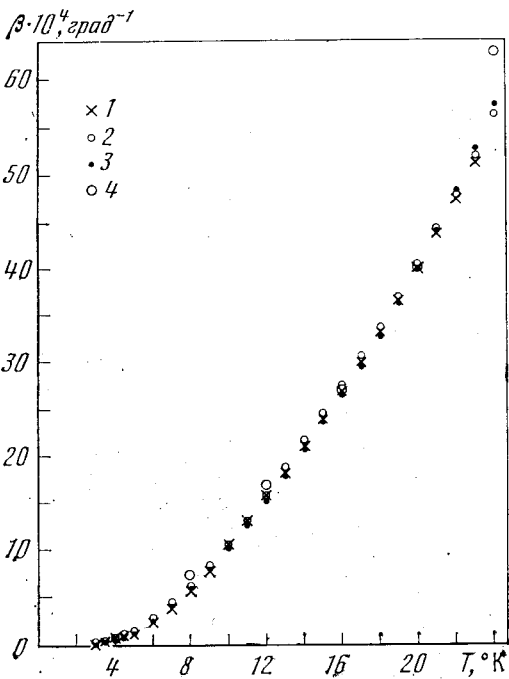
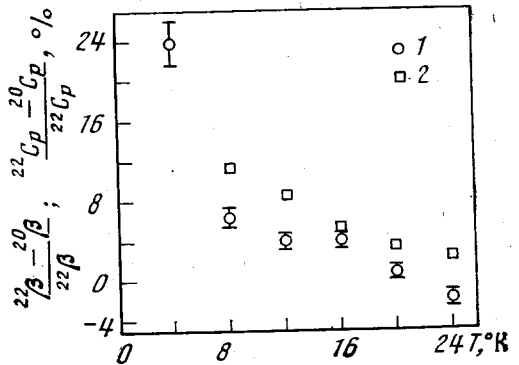


Рис. 159. Зависимость $\beta = f(T)$ для неона

1 — [424], 2, 3 — [425], 4 — [426];
1 — (природный); 3 — Ne²⁰, 2 — Ne²², 4 — средние значения для природного Ne, Ne²⁰, Ne²²

Рис. 160. Температурная зависимость влияния изотопического эффекта на тепловое расширение (1) и теплоемкость (2), неона [425]



Аргон. Аргон кристаллизуется при 83,8° K в гранцентрированной кубической решетке. Тепловое расширение твердого аргона исследовано довольно подробно в [427—435]. Характеристика работ дана в табл. 73. Значения объемного коэффициента расширения приведены в табл. 72. Результаты, полученные различными авторами, хорошо согласуются между собой (рис. 161). Исключение составляют отдельные значения коэффициента расширения, полученные в работе [427], которые отличаются от остальных на ~10%.

В работе [430] проводились исследования теплового расширения, когда измеряемый образец находился в равновесии с насыщенным паром и при нулевом давлении паров. В обоих случаях значения коэффициентов расширения практически совпали. Небольшое отличие наблюдалось при $T \geq 70^\circ \text{K}$. Коэффициент расширения, измеренный при нулевом давлении, оказался больше на ~0,2% при $T = 80^\circ \text{K}$ и на ~1% — при $T = 83^\circ \text{K}$.

Характеристика работ по исследованию теплового расширения аргона

Литературный источник	Метод исследования	Температурный интервал ΔT , °К	Характеристика образца
[427], 1956	Рентгеновский, пикнометрический	20—80	Чистота 99,999%
[428], 1964	Рентгеновский	20—80	„Лабораторно“ чистый
[429, 430], 1965, 1966	Рентгеновский	4—83	Чистота 99,998%; основные примеси: $N < 5 \cdot 10^{-6}\%$, $O < 5 \cdot 10^{-6}\%$, $H < 5 \cdot 10^{-6}\%$, $CO_2 < 1 \cdot 10^{-6}\%$, $CH_4 < 1 \cdot 10^{-6}\%$
[431—433], 1966, 1967	Емкостной	15—48	Чистота 99,9%
[434], 1969	Емкостной	1—6	Не охарактеризован, возможна примесь кислорода
[435], 1972	Емкостной	1—35	Чистота 99,999%

Криптон. Криптон кристаллизуется в гранцентрированную кубическую решетку при 116,2° К. Тепловое расширение твердого криптона исследовано в работах [431—433, 435—441]. Краткие сведения об этих работах даны в табл. 74. Значения объемного коэффициента расширения даны в табл. 72.

Таблица 74

Характеристика работ по исследованию теплового расширения криптона

Литературный источник	Метод исследования	Температурный интервал ΔT , °К	Характеристика образца
[436], 1960	Рентгеновский	20—90	Чистота 99,98%
[431—433, 438, 439], 1966—1969	Емкостной	16—114	Чистота 99,9%
[437], 1968	Рентгеновский	4—115	Чистота 99,99%
[440, 441], 1970	Интерференционный	2—150	Чистота 99,9995%
[435], 1972	Емкостной	1—45	Чистота 99,999%

На рис. 162 приведены результаты, полученные различными авторами; приведенные данные при $T < 90^\circ \text{К}$ хорошо согласуются между собой. Максимальное отклонение отдельных точек не превышает $\sim 5\%$. При увеличении температуры выше 90°К значения коэффициента расширения, полученные макроскопическим методом [438, 440], больше значений, вычисленных из рентгеновских данных [437]. Это расхождение объясняется, видимо, появлением тепловых вакансий при высоких температурах, что увеличивает «макроскопический» коэффициент расширения и не влияет на «микроскопический» [437]. Оба коэффициента связаны соотношением

$$\beta_{\text{макр}} = \beta_{\text{микр}} + \frac{nH^{\text{о.в}}}{kT^2},$$

где $H^{\text{о.в}}$ — энтальпия образования вакансий; n — концентрация вакансий (учитываются только одиночные вакансии). Значения $\beta_{\text{макр}}$, вычисленные по приведенной выше формуле, практически совпадают с экспериментальными данными [438, 440] (см. рис. 162). Как видно из рис. 162, при приближении температуры к тройной точке прогрессивно увеличивается не только макроскопический коэффициент расширения, но и микроскопический. Этот

Рис. 161. Зависимость $\beta = f(T)$ для аргона
 1 — [427], 2 — [428], 3 — [429, 430], 4 — [431—433], 5 — [434], 6 — [435]

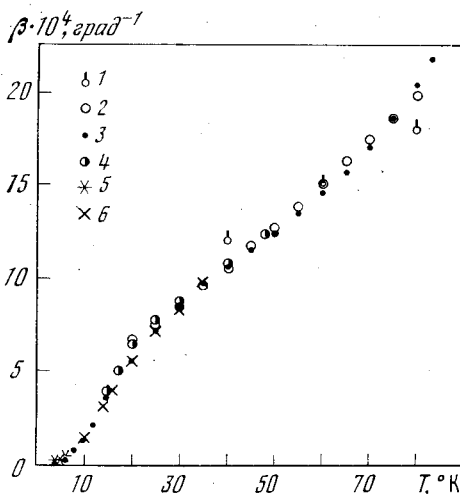
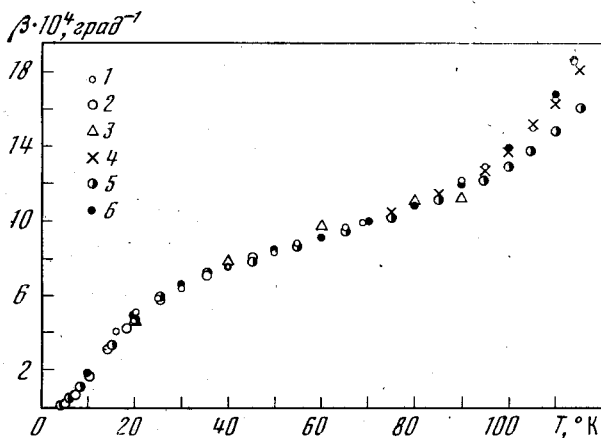


Рис. 162. Зависимость $\beta = f(T)$ для криптона; экспериментальные результаты
 1 — [431—433, 438, 439], 2 — [435], 3 — [436], 4, 5 — [437], 6 — [440, 441]



факт, можно объяснить по крайней мере двумя причинами: 1) несовершенством исследуемого кристалла криптона и 2) влиянием ангармонических эффектов более высокого порядка на колебания решетки.

В работе [442] была вычислена температурная зависимость коэффициента теплового расширения криптона в предположении потенциала взаимодействия между атомами Леннарда — Джонса (см. гл. 1, § 1) в квазигармоническом и ангармоническом приближениях. Теоретические кривые сравниваются с экспериментальными на рис. 163. Из рисунка следует, что теоретические кривые, полученные в ангармоническом приближении, удовлетворительно описывают изменение коэффициента расширения при $T < 60^\circ \text{K}$.

Ксенон. Ксенон кристаллизуется при $161,2^\circ \text{K}$ в гранцентрированной кубической решетке. Тепловое расширение твердого ксенона изучалось в работах [431—433, 435, 438, 443—446]. Их краткие характеристики даны в табл. 75. Значения объемного коэффициента расширения приводятся в табл. 72. Данные различных авторов существенно отличаются друг от друга (рис. 164), что, по-видимому, объясняется несовершенством исследуемых образцов. При высоких температурах наблюдается прогрессивный рост коэффициента расширения, вызванный, вероятно, появлением термических вакансий.

Тепловое расширение твердых инертных газов полезно рассмотреть с точки зрения закона соответственных состояний, который формулируется так: уравнения состояния некоторой группы простых веществ будут одина-

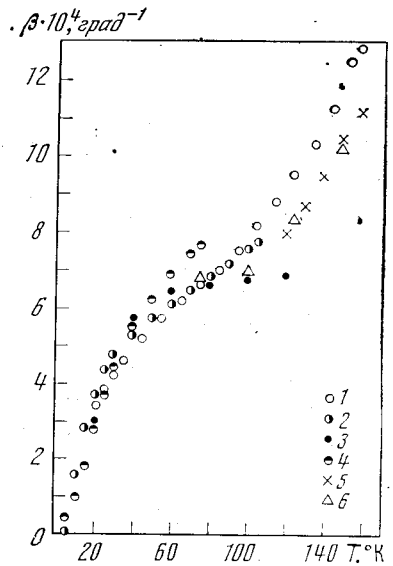
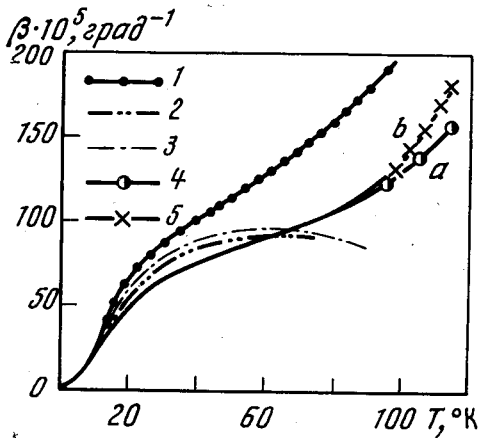


Рис. 163. Сравнение теоретических и экспериментальных кривых для криптона [440]
 1 — квазигармоническое приближение ($n = 12, m = 6$); 2 — ангармоническое приближение ($n = 13, m = 6$); 3 — ангармоническое приближение ($n = 12, m = 6$);
 экспериментальные кривые: 4 — микроскопические измерения, 5 — макроскопические измерения.

Рис. 164. Зависимость $\beta = f(T)$ для ксенона
 1 — [431—433], 2 — [435], 3 — [443], 4 — [444], 5 — [445], 6 — [446]

ковыми, если их выразить через параметры, выбранные определенным образом [447]. Обычно в качестве приведенных параметров выбираются $P_{пр} = P/P_k, V_{пр} = V/V_k, T_{пр} = T/T_k$, где P_k, V_k и T_k относятся к критическому состоянию вещества. В этом случае коэффициент теплового расширения исследуется в виде

$$\beta T_k = f\left(\frac{T}{T_k}\right), \quad (3.16)$$

где T_k — температура тройной точки.

Таблица 75

Характеристика работ по исследованию теплового расширения ксенона

Литературный источник	Метод исследования	Температурный интервал $\Delta T, ^\circ K$	Характеристика образца
[443], 1961	Рентгеновский	20—120	Чистота 99—100%
[444], 1962	Рентгеновский	5—75	Чистота 99,99992%; основные примеси: Kr $5 \cdot 10^{-5}$%, N, O, Ag, H $3 \cdot 10^{-5}$%
[431—433, 438], 1966, 1967	Емкостной	20—30	I—чистота 99,5 основные примеси: N—0,28%, O—0,10%, Kr—0,09%; II—чистота 99,92%
[445], 1964	Пикнометрический	120—160	Чистота 99,8%
[446], 1963	Рассчитан из измерений изотермической сжимаемости	75—150	Чистота 99,99%
[435] 1972	Емкостной	1—45	Чистота 99,999%

В современной, более гибкой форме приведенные параметры имеют вид: $P_{\text{пр}} = r^3/\Delta U$, $V_{\text{пр}} = V/Nr^3$, $T_{\text{пр}} = kT/\Delta U$, где ΔU — глубина потенциальной ямы; r — расстояние между частицами, при котором потенциал меняет знак; N — число молекул в кристалле; k — постоянная Больцмана. В [448] закон соответственных состояний был распространен на исследование термодинамических свойств с учетом влияния квантовых эффектов. Коэффициент теплового расширения в приведенных координатах описывается в следующей форме:

$$\beta \Delta U = f\left(\frac{T}{\Delta U}\right),$$

или

$$\beta \Delta U = f\left(\frac{T}{\Delta U} \lambda\right), \quad (3.17)$$

если необходимо учитывать квантовые эффекты. Величина $\lambda = \frac{h}{r(m\Delta U)^{1/2}}$ (m — масса молекулы) — некоторый безразмерный квантовый параметр. В классическом случае $\lambda = 0$.

Тепловое расширение твердых инертных газов, исключая гелий, представлено в приведенных координатах, согласно классическому закону соответственных состояний (3.16) на рис. 165, а [425, 437]. Приведенная температура Дебая, $\theta_{\text{пр}} = \theta/T_{\text{к}}$, соответственно равна: для неона 3, для аргона 1,0, для криптона 0,6, для ксенона 0,4. Из рис. 165 видно, что при $T_{\text{пр}} < \theta_{\text{пр}}$ приведенный коэффициент расширения отклоняется вниз от общей кривой. Это отклонение от классического закона связано с увеличением влияния квантовых эффектов при понижении температуры. Для изотопов неона отклонение увеличивается при уменьшении атомной массы. На рис. 165, б даны коэффициенты расширения в приведенных координатах, согласно (3.17). Значения $\Delta U/k$, использованные при расчете, взяты из [447] и соответствуют потенциалу взаимодействия типа Леннарда — Джонса с $m = 6$, $n = 12$ (см. гл. 1, § 1). Из рис. 165 следует, что приведенные коэффициенты расширения инертных газов не описываются одной кривой, а сдвинуты относительно друг друга. Вещества с большим квантовым параметром λ имеют меньший коэффициент расширения при одинаковых приведенных

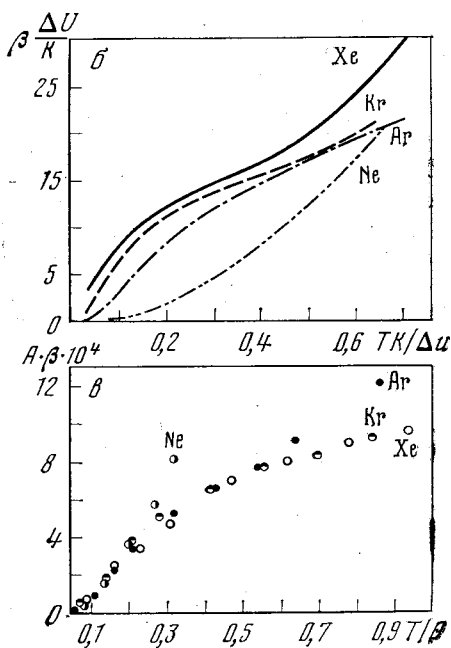
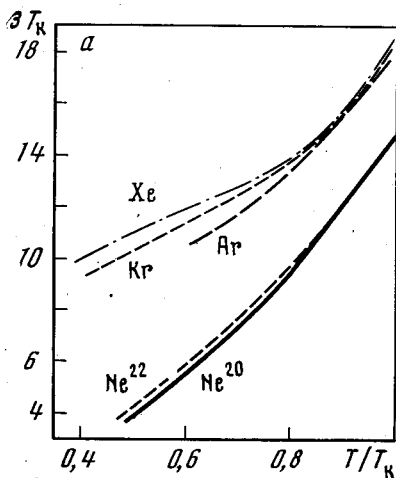


Рис. 165. Коэффициент теплового расширения неона, аргона, криптона и ксенона в приведенных координатах

а — согласно (3.16) [425, 437],

б — согласно (3.17), в — согласно [431, 432]

температурах ($\lambda_{\text{Ne}} = 0,574$; $\lambda_{\text{Ar}} = 0,184$; $\lambda_{\text{Kr}} = 0,105$; $\lambda_{\text{Xe}} = 0,0637$ [447]). Исклучение составляет область вблизи тройной точки ($Tk/\Delta U = 0,7$), в которой коэффициент расширения наиболее чувствителен к несовершенству исследуемых образцов. Проведенное рассмотрение показывает, что закон соответственных состояний в его классической форме имеет ограниченное применение для описания теплового расширения твердых инертных газов при низких температурах. При использовании этого закона предпочтительнее применять приведенные координаты, соответствующие (3.16), так как они не зависят от вида потенциала взаимодействия частиц.

В [431, 432] было предложено изучать коэффициенты теплового расширения твердых инертных газов в зависимости от приведенной температуры, выраженной как $T_{\text{пр}} = T/\theta_0$, где θ_0 — дебаевская температура при 0°K ($\theta_{0\text{Ne}} = 74,6^\circ \text{K}$; $\theta_{0\text{Ar}} = 93,3^\circ \text{K}$; $\theta_{0\text{Kr}} = 71,7^\circ \text{K}$; $\theta_{0\text{Xe}} = 64^\circ \text{K}$ [437]). На рис. 165, в приведены зависимости $\beta A = f(T/\theta)$ для природного неона, аргона, криптона и ксенона, где A — эмпирически подобранный параметр. Из рис. 165 видно, что все точки довольно хорошо укладываются на одну кривую. Это означает, что отношение коэффициентов расширения исследуемых веществ β_i/β_j , взятых при одинаковых значениях T/θ , не зависит от температуры. Исклучение составляют значения βA вблизи тройных точек, что связано, по-видимому, с влиянием термических вакансий на объем кристаллов. Кроме того, неизвестно, каким образом изменяется температура Дебая в окрестности тройной точки.

В работе [449] был найден физический смысл эмпирического коэффициента A . Коэффициент расширения записывается в виде соотношения $V\beta = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$, из которого следует, что β определяется изменением энтропии при изменении давления, т. е. изменением числа возбужденных колебаний. Поскольку рассматриваются низкие температуры, интерес представляет только низкочастотный участок фононного спектра. В приближении Дебая изменение числа низкочастотных колебаний определяется производной $\frac{d\theta}{dP}$; в частности соотношением

$$\frac{3Nk}{V} \frac{d \ln \theta}{dP_{\text{пр}}},$$

где $P_{\text{пр}} = Pr^3/\Delta U$ — приведенное давление. Оценка, сделанная согласно полученному выражению для аргона, криптона, ксенона, приводит к следующему равенству:

$$0,63 \frac{d \ln \theta_{\text{Ar}}}{dP_{\text{пр}}} = \frac{d \ln \theta_{\text{Kr}}}{dP_{\text{пр}}} = 1,35 \frac{d \ln \theta_{\text{Xe}}}{dP_{\text{пр}}}. \quad (3.18)$$

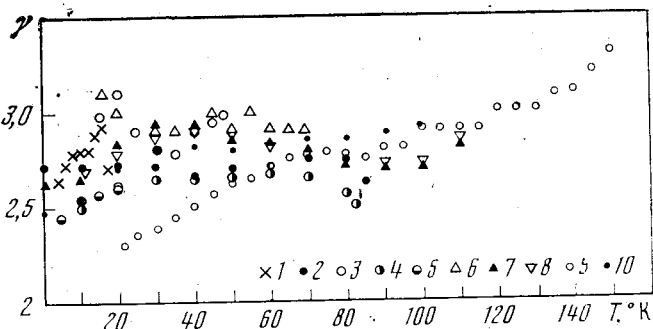
Его коэффициенты $0,63 : 1 : 1,35$ близки к эмпирическим значениям коэффициентов $A_{\text{Ar}} : A_{\text{Kr}} : A_{\text{Xe}} = 0,613 : 1 : 1,63$ (см. рис. 165, в). Исходя из этого, можно считать, что эмпирический параметр A характеризует изменение низкочастотной части спектра фононов при изменении давления (объема). Для аргона такое изменение спектра значительно больше, чем для криптона, и тем более для ксенона. По-видимому, спектр неона в своей низкочастотной части является наиболее чувствительным к изменению давления ($A_{\text{Ne}} = 0,143$; см. рис. 165, в). Появление коэффициентов перед производными $\frac{d \ln \theta}{dP_{\text{пр}}}$ в соотношении (3.18) — результат влияния квантовых эффектов на свойства веществ рассматриваемого ряда. В случае применимости классического закона соответственных состояний производная $\frac{d \ln \theta}{dP_{\text{пр}}}$ в пределах ряда должна быть величиной постоянной.

Температурная зависимость параметра Грюнайзена твердых инертных газов носит сложный характер. Значения γ , вычисленные из экспериментальных значений различными авторами [424, 430, 433—435, 437, 438, 441]

имеют значительный разброс (рис. 166). Однако полученный температурный ход $\gamma = f(T)$ качественно согласуется между собой. При увеличении температуры параметр Грюнайзена вначале увеличивается, проходит через максимум и начинает уменьшаться при $T > \theta/5$. При температуре, близкой к температуре плавления, наблюдается вторичный рост γ , связанный, по-видимому, с появлением термических вакансий. Применение квазигармонической модели при теоретическом рассмотрении параметра Грюнайзена приводит к удовлетворительному согласованию с экспериментальными

Рис. 166. Температурная зависимость параметров Грюнайзена

1 — неона, 2, 3, 4, 5 — аргона, 6, 7, 8 — криптона, 9, 10 — ксенона; 1 — [424], 4 — [430], 3, 6, 9 — [433, 438], 5 — [434], 2, 7, 10 — [435], 8 — [437]



данными при низких температурах, если при расчете используется потенциал Леннарда — Джонса с $m = 6$, $n = 11$ [450]. При более высоких температурах необходимо учитывать влияние ангармонических эффектов, которые могут стать преобладающими выше некоторой температуры [451]. Учет ангармонического вклада приводит к уменьшению параметра Грюнайзена, что объясняет температурный ход γ , полученный из экспериментальных данных.

В этом параграфе было подробно рассмотрено тепловое расширение элементов периодической системы.

Из всей совокупности приведенных экспериментальных данных следует, что закон T^3 для решеточной части теплового расширения (см. гл. 1, § 3) начинает выполняться при температурах $\sim 0,02$ — $\sim 0,05 \theta$.

Электронная часть теплового расширения была выделена только для металлов. Величина и знак электронного вклада в коэффициент расширения зависят от электронного параметра Грюнайзена. Для свободных электронов $\gamma_e^{св.э} = 2/3$ (см. гл. 1, § 5). Отклонение электронного параметра Грюнайзена от этой величины характеризует изменение формы и положения поверхности Ферми [78]. Экспериментальные значения γ_e для некоторых металлов приведены в табл. 76, откуда следует, что значения электронного параметра Грюнайзена металлов, как правило, больше $2/3$. Объясняется это тем, что при увеличении объема кристалла изменение межатомного потенциала вызывает уменьшение ширины энергетической зоны и увеличение плотности состояния, т. е. приводит к увеличению электронного параметра Грюнайзена по сравнению с $\gamma_e^{св.э}$ [356]. Обычно значения γ_e лежат в пределах от 1,5 до 2. До настоящего времени известен только один элемент — медь, для которого электронный параметр Грюнайзена близок к γ_e свободных электронов. Электронные параметры Грюнайзена магнитных элементов (железо, кобальт, никель), немагнитных переходных элементов (палладий, платина), а также бериллия и алюминия близки. Отсюда следует, что обменное расщепление в d -зоне, характерное для магнитных элементов, не влияет существенно на электронный параметр Грюнайзена [348]. Для некоторых переходных металлов — титана, вольфрама, рения — значения электронного параметра Грюнайзена резко отличаются от обычных значений γ_e . Это связано, по-видимому, с перекрытием энергетических зон. В случае пере-

Значения параметров Грюнайзена элементов периодической системы

Элемент	γ_e	γ_o	$\gamma_{\infty}(T=300 \text{ }^\circ\text{K})$
Li	—	—	0,9 [31]
Na	1,18 [33]	—	1,3 [31]
K	1,01 [33]	—	1,2 [31]
Pb	—	—	1,3 [31]
Cu	0,63±0,06 [44]	1,72±0,03 [44]	1,93±0,06 [56]
Ag	0,66 [44]	2,05±0,07 [49]	2,5 [43]
Au	1,23 [73]	2,92 [49]	3 [43]
Be	1,9±0,5 [56]	—	—
Mg	1,4±0,2 [133]	1,4±0,1 [133]	1,55 [133]
Zn	2,2 [143]	2 [94]	2,1 [94]
Cd	0,7±1,5 [95]	2,7±0,4 [95]	2,34 [95]
Al	1,8±0,1 [133]	2,6 _s ±0,1 _s [133]	2,3 _s [133]
Y	—	—	0,84 [110]
β -La	-2 [143]	1 [143]	0,29 [95]
α -Gd	-1,6 [159]*	—	—
Yb	-2,5±3,5 [95]	1,21±0,1 [95]	1,04 [95]
In	—	2,2 [202]	2,4 [202]
Tl	—	—	2,08 [110]
Ti	4,4±1 [95]	3,8±0,7 [95]	1,02 [95]
Zr	—	—	0,91 [110]
C (алмаз)	—	—	1,2 [301]
Si	—	0,250 [48]	0,5 [301]
Ge	—	0,492 [48]	0,76 [301]
β -Sn	—	—	2,25 [110]
Pb	1,7±0,5 [133]	2,7±0,2 [133]	2,6 _s [133]
V	1,65±0,1 [133]	1,0±0,2 [133]	1,2 [133]
Nb	1,5±0,2 [133]	1,3±0,2 [133]	1,6 [133]
Ta	1,3±0,1 [133]	1,5±0,2 [133]	1,7 [133]
As	—	—	1,65 [453]
Sb	—	—	1,11 [110]
Bi	—	—	1,13 [110]
Cr	-8,3±0,8 [56]**	—	—
Mo	1,6±0,3 [95]	1,1±0,3 [95]	1,67 [95]
W	0,2±0,2 [95]	1,1±0,3 [95]	1,66 [95]
Te	—	—	1,02 [374]
α -Mn	-5,9 [348]**	—	—
Re	4,5±0,5 [95]	2,9±0,4 [95]	3,06 [95]
Fe	2,3 [348]**	1,4 [348]	1,75 [348]
Co	22 [348]**	1,7 [348]	2,15 [348]
Ni	2,1 [348]**	1,6 [348]	1,87 [348]
Pd	2,1±0,1 [133]	2,3±0,2 [133]	2,3 [133]
Pt	2,5±0,2 [95]	2,7±0,2 [95]	2,6 [95]

* Значение γ_m .** Значение γ_{em} .

крытия зон параметр Грюнайзена складывается из двух слагаемых: первое — средняя величина из электронных параметров Грюнайзена каждой из перекрывающихся зон; второе характеризуется межзонными переходами электронов. Первое слагаемое имеет положительный знак, знак второго зависит от направления перехода электрона при повышении температуры ($d \rightarrow s$ -или $s \rightarrow d$ -зона). Величина второго слагаемого может быть большой, если для перекрывающихся зон зависимости плотности состояния от энер-

Главные компоненты тензора Грюнайзена для веществ с одноосной структурой

Элемент	$T, ^\circ\text{K}$	$\gamma_{\perp}, \gamma_{\parallel}$	c^*/a	Структура	
Mg	283	1,54 < 1,55 [100]	1,62 < 1,63	Гексагональная	
Zn	283	2,15 > 1,98 [110]	1,86 > 1,63		
Cd	283	2,71 > 2,27 [110]	1,89 > 1,63		
Y	273	0,64 < 1,25 [110]	1,57 < 1,63		
Tl	273	1,99 < 2,25 [110]	1,60 < 1,63		
Ti	423	1,06 < 1,19 [110]	1,59 < 1,63		
Zr	300	0,85 < 1,02 [110]	1,59 < 1,63		
T	290	0,97 < 1,11 [374]	1,33 < 1,63		
As	300	1,71 > 1,53 [453]			Тригональная**
Sb	200	1,20 > 0,94 [110]	2,62 > 2,45		
Bi	283	1,19 > 1,01 [110]	2,61 > 2,45	Тетрагональная	
In	284	2,43 > 2,34 [202]	1,08 > 1,00		
β -Sn	283	2,09 < 2,58 [110]	0,55 < 1,00		

* Отношение c/a элемента сравнивается с идеальным отношением соответствующей структуры.

** Рассматривается как гексагональная ячейка, содержащая три атома.

гии на поверхности Ферми и от объема значительно отличаются друг от друга. В результате электронный параметр Грюнайзена может иметь большие положительные, отрицательные и нулевые значения [356]. Большие отрицательные значения электронного (вернее, смешанного «электронно-магнитного») параметра Грюнайзена хрома и α -марганца, которые являются антиферромагнетиками, связаны главным образом с обменным взаимодействием магнитных спинов [348] (см. гл. 1, § 6). В настоящее время нельзя установить какое-либо закономерное изменение электронного параметра Грюнайзена в пределах одной группы таблицы периодической системы элементов. Для этого недостаточно экспериментальных данных. Кроме того, мала точность известных значений γ_e .

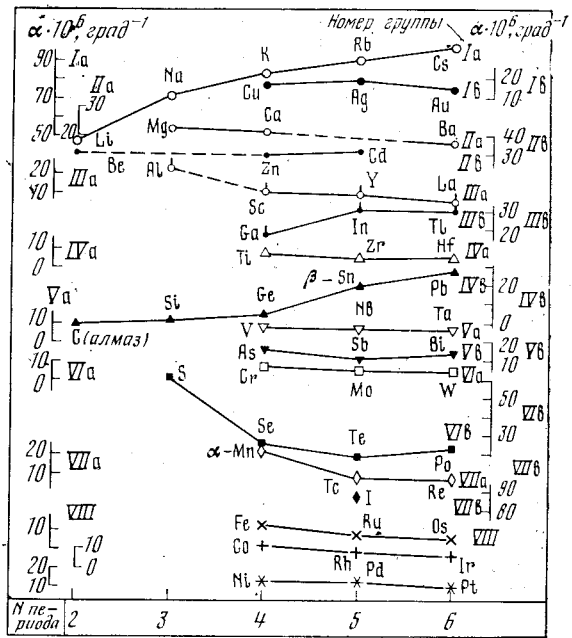
Тепловое расширение элементов в сверхпроводящем состоянии изучено для ртути, β -лантана, индия, α -таллия, β -олова, свинца, ванадия, ниобия и тантала. Коэффициенты теплового расширения шести сверхпроводников из девяти имеют отрицательные значения. Только для β -лантана и ванадия коэффициенты расширения положительны.

В табл. 76 приведены значения высокотемпературного и низкотемпературного пределов решеточного параметра Грюнайзена. Для большинства элементов $\gamma_{\infty} - \gamma_0 \simeq 0,1 \div 0,3$, что соответствует предсказаниям теории (см. гл. 1, § 3).

В табл. 77 приведены значения главных компонент тензора параметра Грюнайзена для некоторых металлов с одноосной структурой. Из таблицы следует, что существует четкая корреляция между величинами γ_{\perp} и γ_{\parallel} и отношением c/a . Во всех случаях $\gamma_{\perp} > \gamma_{\parallel}$, если c/a больше идеального значения, и $\gamma_{\perp} < \gamma_{\parallel}$, если значение c/a меньше идеального [110]. Это обстоятельство связано, по-видимому, с тем фактом, что частоты фононного спектра более чувствительны к линейной деформации в направлениях, соответствующих сильным связям (см. гл. 1, § 7). Известно, что для одноосных структур при $c/a > 1,633$ связи между слоями слабее, чем связи между атомами в одном слое; при $c/a < 1,633$ наблюдается обратная картина.

Коэффициенты расширения элементов при $T = 300^\circ \text{K}$ в зависимости от атомного номера периодической системы представлены на рис. 167 (для некубических структур использованы значения средних коэффициентов расширения). Из рис. 167 видно, что изменение коэффициента расширения носит периодический характер, зависящий от заполнения электронных оболочек

Рис. 168. Изменение линейных коэффициентов теплового расширения элементов периодической системы при $T = 300^\circ \text{K}$ в пределах групп



[29, 452]. Коэффициент расширения имеет максимальные значения для элементов I группы каждого периода (литий, натрий, калий, рубидий, цезий, франций), электронная структура которых характеризуется одним s -электроном. При заполнении s - и p -оболочек коэффициент расширения вначале уменьшается и достигает минимальных значений для элементов IV группы с электронной структурой s^2p^2 , кристаллизующихся в решетку типа алмаза (алмаз, кремний, германий, α -олово). Для элементов 6-го периода минимум сдвигается в сторону висмута, у которого заполнены уровни s^2p^3 . При дальнейшем заполнении p -оболочки коэффициент расширения вновь возрастает.

Коэффициент расширения переходных элементов при заполнении d -оболочки проходит через два максимума. Первый из них, меньший по величине, соответствует элементам VII группы (марганец, технеций, рений), электронная структура которых характеризуется s^2d^5 -электронами; второй — элементам II группы (цинк, кадмий, ртуть¹), имеющим заполненную d -оболочку — s^2d^{10} . Изменение коэффициента расширения при заполнении d -оболочки можно проследить на элементах, относящихся к группе лантана. Здесь коэффициент расширения также имеет два резко выраженных максимума: для европия (электронная структура s^2f^7) и для иттербия (электронная структура s^2f^{14}). Коэффициент расширения увеличивается для элементов, d - или f -оболочки которых наполовину или целиком заняты электронами. Причем при заполнении d -оболочки первый максимум значительно меньше второго, а при заполнении f -оболочки оба максимума имеют сравнимую величину. Периодическое изменение коэффициента теплового расширения элементов в основном согласуется с периодическим изменением других свойств.

Изменение коэффициента расширения элементов в пределах каждой группы периодической системы при $T = 300^\circ \text{K}$ показано на рис. 168. Рассмотрим отдельно расширение элементов подгрупп а и элементов подгрупп б. В Ia подгруппе коэффициенты расширения увеличиваются с увеличением атомного номера элемента, во всех остальных а подгруппах уменьшаются. При увеличении номера группы от I до VI изменение коэффициента расширения становится менее значительным. Для элементов подгруппы VIIa изменение коэффициента расширения вновь увеличивается, а затем начинает уменьшаться для вертикальных триад элементов VIII группы.

Для элементов подгрупп Ib и IIIb коэффициенты расширения 5-го периода имеют максимальные значения (для элементов IIb подгруппы сравнение провести нельзя, так как элемент 6-го периода ртуть находится в жидком состоянии при $T = 300^\circ \text{K}$). Коэффициенты расширения элементов IVb

¹ Для ртути взято значение α при 220°K .

подгруппы значительно возрастают с увеличением атомного номера элемента. Элементы 5-го периода Vb и VIb подгрупп имеют наименьшие значения коэффициентов расширения в пределах своих подгрупп, т. е. элементы 5-го периода в подгруппах b (исключая IVb подгруппу) нарушают монотонное отклонение коэффициента расширения при изменении атомного номера.

§ 2. Полупроводниковые соединения

β -модификация карбида кремния и большинство полупроводниковых соединений $A^{III}B^V$, $A^{IV}B^{VI}$ и $A^{IV}B^{VII}$ кристаллизуются в кубическую структуру типа сфалерита. Структура сфалерита подобна алмазной структуре и отличается тем, что состоит не из одинаковых атомов, а из атомов двух сортов (рис. 169). Атомы металла (элемент А) образуют гранецентрированную кубическую решетку, в которой атомы неметалла (элемент В) занимают половину тетраэдрических пустот. Координационное число равно 4, координационный многогранник — тетраэдр.

Коэффициент теплового расширения соединений $A^{III}B^V$ и $A^{IV}B^{VI}$ имеет сложную температурную зависимость, подобно коэффициенту теплового расширения элементов IV группы периодической системы со структурой типа алмаза (см. § 1). При низких температурах коэффициент расширения соединений $A^{III}B^V$ дважды меняет знак, образуя широкую область отрицательных значений, и при $T \rightarrow 0^\circ \text{K}$ стремится к нулю с положительной стороны [266]. Можно предполагать, что коэффициент расширения соединений $A^{IV}B^{VI}$ ведет себя аналогично. В настоящее время установлено существование одной точки инверсии знака коэффициента расширения этих соединений — переход в область отрицательных значений со стороны высоких температур [35, 284, 454—456]. К сожалению, при температурах ниже 20°K исследования не проводились. Вторичного перехода α в область положительных значений можно ожидать при $T < 4^\circ \text{K}$.

Природа появления отрицательных коэффициентов расширения в соединениях со структурой сфалерита та же, что и для элементов со структурой алмаза (см. гл. 1, § 4). Исключение составляет β -модификация карбида кремния, коэффициент расширения которого остается положительным до температур $\sim 0,05\theta$ [457] ($\theta = 1430^\circ \text{K}$ [458]). Исключительное положение β -SiC среди соединений со структурой сфалерита объясняется, по-видимому, теми же причинами, что и в случае алмаза (см. гл. 3, § 1; IV группа). Влияние дальнедействующих сил на тепловое расширение, которое приводит к появлению отрицательного коэффициента расширения, в данном случае недостаточно. Действительно, коэффициент поляризуемости (стр. 169) β -карбида кремния, $A_{\beta\text{-SiC}} = 0,172^*$, меньше коэффициента поляризуемости кремния ($A_{\text{Si}} = 0,190$), хотя и больше коэффициента поляризуемости алмаза ($A_{\text{алмаза}} = 0,146$). Исходя из этого можно предположить, что граничное значение коэффициента поляризуемости, необходимое для появления отрицательного коэффициента расширения, лежит в пределах $0,172 < A_{\text{гp}} < 0,190$. Пределы соответствующего граничного значения межатомного расстояния будут следующими: $1,89 \text{ \AA} < d_{\text{гp}} < 2,34 \text{ \AA}$.

Влияние характера сил связи на отрицательный коэффициент расширения можно проследить, сравнивая тепловое расширение изоэлектронных рядов германия и α -олова. К изоэлектронному ряду германия относятся: арсенид галлия, селенид цинка, бромид меди; к изоэлектронному ряду α -олова: антимонид индия, теллурид кадмия и иодид серебра. Их постоянные решетки близки в пределах ряда, температуры Дебая несколько уменьшаются (табл. 78), а ионная составляющая в силах связи увеличивается от германия (или α -олова) к соединениям $A^{IV}B^{VII}$ [463]. На рис. 170, а, б, сравнивается температурная зависимость коэффициентов расширения соединений изоэлектронных рядов германия и α -олова. Из рис. 170, а, б видно,

* Для расчета использовалось значение коэффициента преломления, взятого из [459].

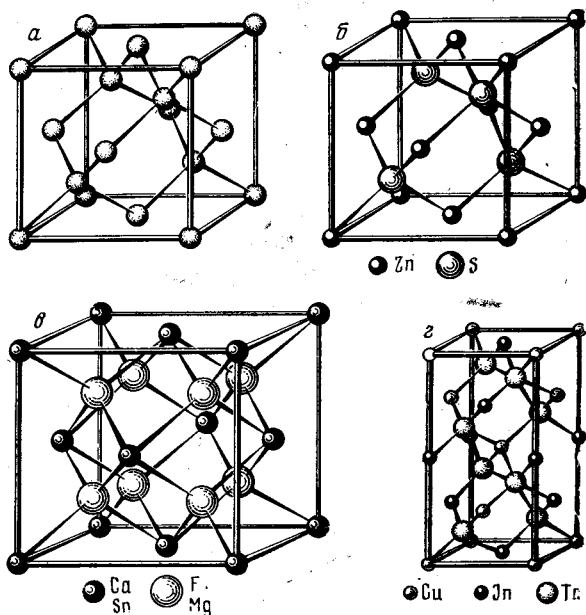


Рис. 169. Некоторые структурные типы алмаза (а), сфалерита (б), флюорита (в), халькопирита (г)

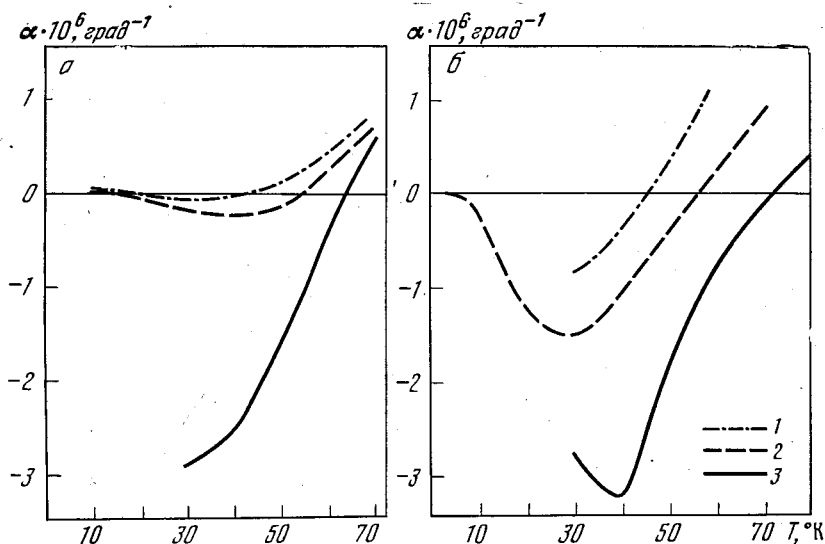


Рис. 170. Зависимость $\alpha = f(T)$ соединений

а — изоэлектронного ряда германия:

1 — германий, 2 — арсенид галлия, 3 — селенид цинка

б — изоэлектронного ряда α -олова:

1 — α -олово, 2 — антимонид индия, 3 — теллурид кадмия

что при увеличении ионной составляющей в силах связи температурная область отрицательных значений коэффициента расширения становится более широкой; максимальное абсолютное значение отрицательных коэффициентов расширения увеличивается. Коэффициент расширения иодида серебра, который является наиболее ионным соединением в изоэлектронном ряду α -олова, остается отрицательным до 300°K [464, 465].

Кривые температурной зависимости параметра Грюнайзена рассматриваемых соединений имеют глубокий минимум в области, соответствующей отрицательным значениям коэффициентов расширения (рис. 171, а). При $T < 0,01 - 0,02 \theta \gamma$ можно считать не зависящим от температуры, что сви-

Периоды решетки, температура Дебая и электроотрицательность
изоэлектронных рядов германия и α -олова

Вещество	a , Å	θ , °K	Разность электроотрицательностей $\Delta\chi$ [462]	Вещество	a , Å	θ , °K	Разность электроотрицательностей $\Delta\chi$ [462]
Ge	5,65	374 [460]	—	α -Sn	6,49	230 [460]	—
GaAs	5,64	345 [460]	0,4	InSb	6,46	203 [460]	0,2
ZnSe	5,65	284 [460]	0,8	CdTe	6,41	200 [461]	0,4
CuBr	5,81	—	1,0	γ -AgJ	6,48	—	0,8

детельствует о справедливости приближения Грюнрайза (см. гл. 1, § 2,3). Следовательно, в этой температурной области решеточная часть коэффициента расширения пропорциональна T^3 . (Следует отметить, что для металлов закон T^3 начинает выполняться при более высоких температурах $\sim 0,03\theta$). Отклонение от приближения Грюнрайза наглядно иллюстрируется зависимостью $(\gamma_\infty - \gamma_T)$ от температуры, показанной на рис. 171, б (γ_∞ — значение параметра Грюнрайза при $T \approx \theta$). На рисунке видно, что степень отклоне-

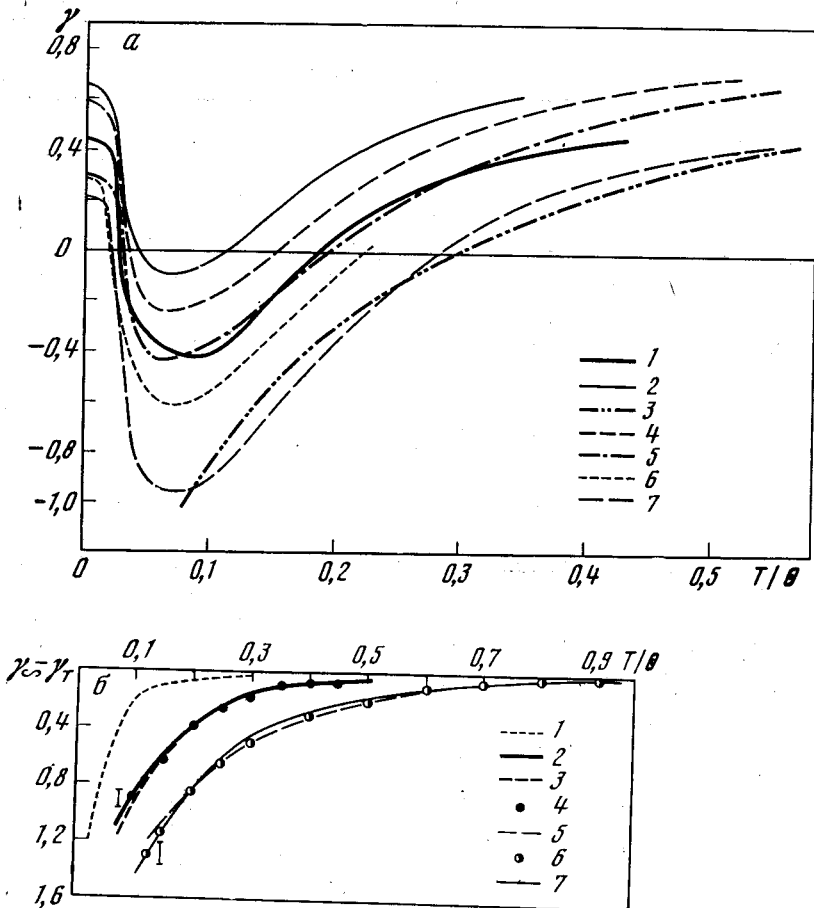


Рис. 171. Параметр Грюнрайза для полупроводниковых элементов и соединений

a — зависимость γ от приведенной температуры:

1 — Si, 2 — Ge, 3 — AlSb, 4 — GaAs, 5 — GaSb, 6 — InAs, 7 — InSb

б — отклонение γ_T от γ_∞ (за γ_∞ принято значение γ при $T \approx \theta$)

1 — алмаз, 2 — Si, 3 — Ge, 4 — α -Sn, 5 — AlSb, 6 — GaSb, 7 — InSb

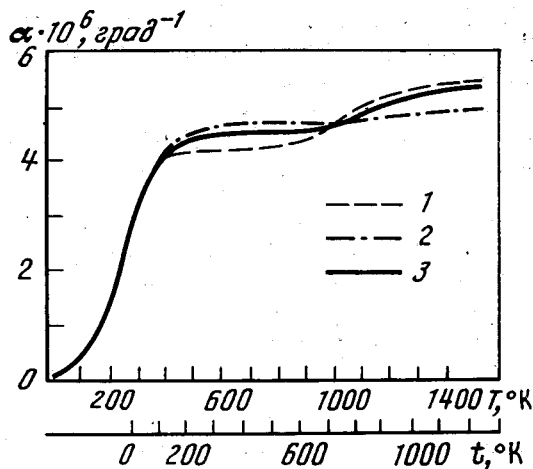


Рис. 172. Температурная зависимость линейных коэффициентов теплового расширения карбида кремния [457]

Гексагональная модификация 6Н: 1 — α_{\perp} ; 2 — α_{\parallel} , 3 — кубическая модификация

ния зависит от характера сил связей, действующих в кристалле. Появление металлической составляющей не влияет на величину ($\gamma_{\infty} - \gamma_T$), о чем свидетельствует совпадение кривых для кремния, германия, α -олова и антимонидов алюминия, галлия и индия в пределах каждой группы (металлическая составляющая межатомных связей в кристаллах каждой группы увеличивается от первого вещества к последнему). Появление дальнедействующих сил за счет поляризации, как, например, в кремнии, германии и α -олове, или за счет ионной составляющей, как в соединениях $A^{III}B^V$, приводит к тому, что отклонение от приближения Грюнайзена начинается при более высоких температурах и имеет большую величину. Для веществ, близких друг другу по своим физическим и химическим свойствам, это отклонение достаточно хорошо описывается одной кривой [301].

По-видимому, с большой степенью вероятности можно считать, что все соединения со структурой сфалерита (исключая β -карбид кремния) в некоторой температурной области имеют отрицательные коэффициенты расширения. Вещества, структура которых более плотно или менее плотно упакована по сравнению со структурой сфалерита, имеют обычную температурную зависимость коэффициента теплового расширения до $T \approx 20^\circ \text{K}$ [466].

Менее плотноупакованной можно считать структуру типа $A_2^{III}B_3^{VI}$, имеющую дефекты по отношению к металлическим атомам. Более плотной структурой является структура типа флюорита, в которой атомы сорта В занимают все тетраэдрические пустоты гранцентрированной решетки, образованной атомами сорта А (см. рис. 169).

Структуру типа сфалерита можно считать усложненной алмазной структурой. Дальнейшее усложнение структуры приводит к структуре типа халькопирита, которая содержит атомы трех сортов (см. рис. 169). При этом кубическая решетка сфалерита как бы удваивается, образуя тетрагональную решетку халькопирита. В идеальном случае отношение c/a должно равняться 2. Атомы в структуре халькопирита образуют тетраэдрические связи; координационное число равно 4. Подобное усложнение структуры не приводит к качественному изменению температурной зависимости коэффициента расширения, которая характерна для веществ со структурой сфалерита. Это было показано в [301] на примере соединения CuInTe_2 .

По-видимому, существование тетраэдрических связей в кристаллической решетке способствует возникновению особенностей в фоновом спектре, приводящих к доминирующему положению отрицательных величин γ_i , т. е. к появлению отрицательных коэффициентов расширения (см. гл. 1, § 4).

Конкретно тепловое расширение полупроводниковых соединений рассматривается в пределах каждой группы соединений, объединенных общностью физических и химических свойств.

Карбид кремния. Карбид кремния имеет две кристаллографические модификации: кубическую типа сфалерита β -SiC и гексагональную α -SiC. Под гексагональной модификацией следует понимать совокупность политипических гексагональных структур различной слоистости. Наиболее типичной является шестислойная упаковка (6H). α - и β -фазы карбида кремния являются одинаково устойчивыми в широкой области температур [458]. Тепловое расширение карбида кремния наиболее подробно изучено в [457]. Исследования проводились рентгеновским методом на материале высокой чистоты. На рис. 172 показана температурная зависимость коэффициентов расширения кубической модификации карбида кремния и гексагональной модификации типа 6H. Анизотропия теплового расширения α -SiC крайне незначительна ($\sim 10\%$) и проявляется только при температурах выше 400°K . Значения коэффициентов расширения приводятся в табл. 79.

Таблица 79

Значения линейных коэффициентов теплового расширения карбида кремния ($\alpha \cdot 10^6 \text{ град}^{-1}$)

T, °K	α -SiC (6H)		β -SiC	T, °C	α -SiC (6H)		β -SiC
	α_{\perp}	α_{\parallel}			α_{\perp}	α_{\parallel}	
100	0,3	0,3	0,3	900	4,4	4,7	4,5
200	1,2	1,2	1,2	1000	4,5	4,7	4,6
300	2,8	2,8	2,8	1100	4,9	4,7	4,8
400	3,9	4,0	4,0	1200	5,1	4,8	5,0
500	4,2	4,5	4,4	1300	5,2	4,8	5,1
600	4,2	4,6	4,5	1400	5,3	4,9	5,2
700	4,2	4,7	4,5	1500	5,4	4,9	5,3
800	4,3	4,7	4,5				

Соединения типа $A^{III}B^V$

Соединения $A^{III}B^V$ кристаллизуются в кубическую решетку типа сфалерита.

Арсенид алюминия. Тепловое расширение арсенида алюминия исследовалось в работах [467—469] рентгеновским методом. Чистота исследованных образцов в [467, 468] не указана. В [469] исследовался образец, в котором общая сумма примесей не превышала $2 \cdot 10^{-4}\%$ (основные примеси Si и Mg; Fe — следы).

Согласно этой работе, коэффициент расширения AlAs не зависит от температуры в интервале 288 — 1113°K и равен $(5,20 \pm 0,05) \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$, что противоречит результатам, полученным в [467, 468] (табл. 80).

Если отнести значение α из [469] к средней температуре интервала, $T_{\text{ср}} = 700^\circ\text{K}$, то результаты всех трех работ не противоречат друг другу.

Антимонид алюминия. Тепловое расширение антимонида алюминия исследовалось на кварцевом dilatометре Стрелкова [455]. Образец был сплавлен из компонентов, содержащих 99,9998% алюминия и 99,999% сурьмы. Значения коэффициента расширения приведены в табл. 80. При температурах ниже 85°K коэффициент расширения имеет отрицательные значения, что связано с особенностями фононного спектра (см. гл. 1, § 4). В работе [470] приводится среднее значение коэффициента расширения антимонида алюминия от комнатной температуры до температуры плавления ($T_{\text{пл}} = 1323^\circ\text{K}$): $\alpha = 4,88 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$. Измерения проводились компараторным методом на образце с концентрацией носителей $\approx 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

Значения линейных коэффициентов теплового расширения соединений типа $A^{III}B^V$ ($\alpha \cdot 10^6 \text{ град}^{-1}$)

T, °K	AlAs	AlSb	GaP	GaAs	GaSb	InP	InAs	InSb
2	—	—	—	0,000069	0,000084	—	0,00011	0,00013
4	—	—	—	0,00055	0,00067	—	0,00025	0,0
6	—	—	—	0,00187	0,00226	—	-0,0025	-0,015
8	—	—	—	0,00445	-0,001	—	-0,016	-0,094
10	—	—	—	0,0045	-0,026	—	-0,058	-0,240
12	—	—	—	0,001	-0,070	—	-0,125	-0,432
14	—	—	—	-0,0095	-0,125	—	-0,220	-0,650
16	—	—	—	-0,0275	-0,183	—	-0,335	-0,870
18	—	—	—	-0,049	-0,242	—	-0,45	-1,08
20	—	—	—	-0,075	-0,290	—	-0,555	-1,23
22	—	—	—	-0,100	-0,320	—	-0,65	-1,34
26	—	—	—	-0,144	-0,342	—	-0,79	-1,43
30	—	-0,90	—	-0,177	-0,34	—	-0,86	-1,5
40	—	-0,99	—	-0,25	-0,25	—	-0,82	-1,0
50	—	-0,94	—	-0,15	0,0	—	-0,4**	-0,4
60	—	-0,71	—	0,25	0,51	—	0,2**	0,24
70	—	-0,44	—	0,70	1,16	—	0,7**	1,04
80	—	-0,15	—	1,15	1,75	—	1,2**	1,67
90	—	0,16	—	1,60	2,30	—	1,6**	2,16
100	—	0,49	—	2,05	2,81	—	2,05	2,60
110	—	0,84	—	2,49	3,28	—	2,37	2,99
120	—	1,20	—	2,91	3,71	—	2,63	3,33
130	—	1,54	—	3,30	4,10	—	2,85	3,62
140	—	1,86	—	3,65	4,45	—	3,04	3,86
150	—	2,16	—	3,96	4,76	—	3,20	4,06
160	—	2,44	—	4,22	5,03	—	3,34	4,23
170	—	2,70	—	4,44	5,27	—	3,47	4,37
180	—	2,94	—	4,63	5,48	—	3,59	4,49
190	—	3,16	—	4,79	5,66	—	3,70	4,59
200	—	3,36	—	4,93	5,81	—	3,80	4,67
220	—	3,67	—	5,18	6,02	—	3,97	4,80
240	—	3,86	—	5,39	6,12	—	4,11	4,92
260	—	3,97	—	5,56	6,20	—	4,23	5,02
280	—	4,04	—	5,71	6,28	—	4,33	5,09
300	3,5	4,08	5,6	5,82	6,36	4,3	4,41	5,15
350	3,8	4,14	5,7	6,03	—	—	4,78	5,3
400	4,1	—	5,7	6,23	6,4	4,5	5,07	5,3
450	4,4	—	5,8	6,42	—	—	5,29	5,3
500	4,7	—	5,8	6,61	6,4	4,7	5,45	—
550	—	—	—	6,80	—	—	5,57	—
600	—	—	5,9	6,98	6,4	4,9	5,67	—
700	5,2*	—	6,0	7,2	—	5,2	5,82	—
800	—	—	6,1	7,4	—	5,9	5,92	—
900	—	—	6,2	—	—	7,3	—	—

* Значение получено в интервале 288—1113 °K.

** Значения получены интерполяцией.

Фосфид галлия. Тепловое расширение фосфида галлия было изучено рентгеновским методом в температурном интервале 211—473° К [471]. Содержание примесей в исследуемом материале не превышало $3 \cdot 10^{-6}\%$. Среднее значение коэффициента расширения $\alpha = (5,81 \pm 0,13) \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$. В [472] исследования проводились от комнатной температуры до 1373° К индикаторным методом. Образцы получались простым синтезом с последующей перекристаллизацией из галлия марки ГЛ-000 и фосфора полупроводниковой чистоты класса В-5. Среднее значение коэффициента расширения в интервале 300—1270° К равно: $\alpha = 5,39 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$. При 1270° К наблюдается увеличение α , что связано, по-видимому, с началом термической диссоциации GaP при этих температурах. В температурном интервале 300—950° К тепловое расширение фосфида галлия исследовалось интерференционным методом [473] на поликристаллическом образце. Значения коэффициента расширения приведены в табл. 80. Данные, приведенные в работах [471—473], довольно хорошо согласуются между собой.

Арсенид галлия. Тепловое расширение арсенида галлия изучалось в работах [266, 454, 467, 470, 473—481], краткая характеристика которых дана в табл. 81. Результаты этих работ представлены на рис. 173, а, б. Максимальное расхождение значений коэффициентов расширения, по данным различных авторов, составляет 20%. Это расхождение, вероятнее всего, объясняется несовершенством исследуемых образцов. В температурной области 14—55° К коэффициент расширения арсенида галлия принимает отрицательные значения, что связано с особенностями фононного спектра (см. гл. 1, § 4).

Значения коэффициента расширения приводятся в табл. 80.

В работе [479] было исследовано тепловое расширение твердых растворов GaP — GaAs. Изменение коэффициента расширения в зависимости от

Таблица 81

Характеристика работ по исследованию теплового расширения арсенида галлия

Литературный источник	Метод исследования	Температурный интервал, °К	Характеристика образцов
[467, 474, 475], 1959	Рентгеновский	184—620	Исходные материалы: Ga очищался зонной плавкой, As очищался перегонкой
[476], 1959	Кварцевый dilatометр	100—600	Не охарактеризован
[454], 1961	Кварцевый dilatометр	30—340	Спектрально чистый
[473], 1961	Интерференционный	300—950	Концентрация носителей $n \sim (2 \div 4) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$
[478], 1965	Рентгеновский	373—973	Образец сплавлен из спектрально-чистых компонент
[480], 1965	Рентгеновский	283—333	Чистота исходных материалов: Ga—99,999%, As сублимировался в вакууме
[266], 1967	Индукционный	2—40	Концентрация носителей $n \sim 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$
[477, 479], 1967	Рентгеновский	211—473	Чистота исходных материалов: Ga—99,9999%, As—99,9999%; загрязнение полученного соединения $\sim 1 \cdot 10^{-6}\%$
[481], 1968	Интерференционный	300—450	Монокристалл, удельное сопротивление $\rho \sim 10^8 \text{ Ом}\cdot\text{см}$, легирован Сг
[470], 1969	Компараторный	300—1500	Чистота исходных материалов: Ga—99,9999%, As—99,9999%, концентрация носителей $n \sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$

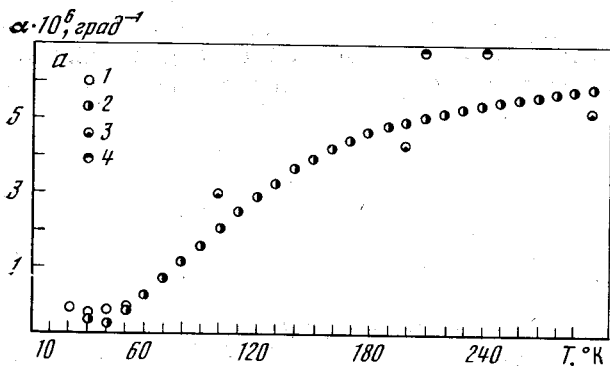
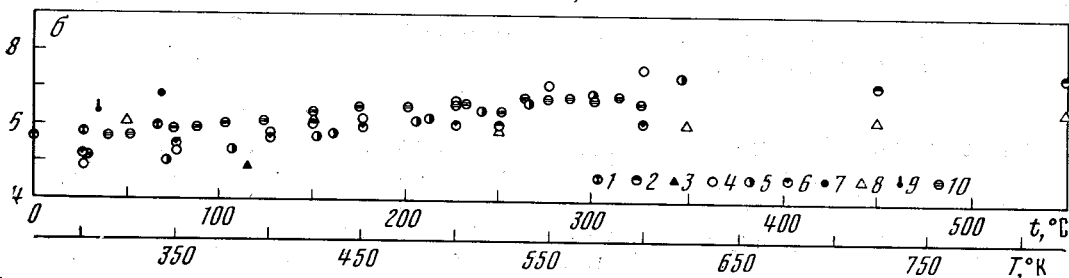


Рис. 173. Зависимость $\alpha = f(T)$ для арсенида галлия

α — низкие температуры
1 — [266], 2 — [454], 3 — [476],
4 — [477]

β — высокие температуры:
1 — [454], 2 — [473], 3 — [474],
4 — [467], 5 — [475], 6 — [476],
7 — [477], 8 — [478], 9 — [480],
10 — [481]



изменения состава показано на рис. 174. Максимальное значение α соответствует сплаву состава $\text{GaAs}_{0,59}\text{P}_{0,41}$.

Антимонид галлия. Тепловое расширение антимонида галлия исследовалось в работах [266, 455, 470, 473]. Краткие сведения об этих работах даны в табл. 82; значения коэффициента расширения приведены в табл. 80. В об-

Таблица 82

Характеристика работ по исследованию теплового расширения антимонида галлия

Литературный источник	Метод исследования	Температурный интервал, °К	Характеристика образцов
[473], 1961	Интерференционный	300—950	Монокристалл, концентрация носителей $n \sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$
[455], 1963	Кварцевый dilatометр	30—340	Чистота исходных материалов: галлий 99,99%, сурьма 99,999%
[266], 1967	Индукционный	2—30	Концентрация носителей $n \sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$
[470], 1969	Компараторный	300—980	Чистота исходных материалов: Ga ~ 99,9999%, концентрация носителей $n \sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$

ласти низких температур от 6 до $\sim 50^\circ \text{ К}$ коэффициент расширения GaSb принимает отрицательные значения (рис. 175), что обуславливается особенностями фононного спектра (см. гл. 1, § 4). В интервале $300\text{—}600^\circ \text{ К}$ коэффициент расширения не зависит от температуры [473] и равен $\alpha = 6,4 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$, что находится в хорошем согласии с данными работы [455]. В [470] приводится среднее значение $\alpha = 7,38 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ для широкой области температур, от комнатной до температуры плавления. Столь высокое значение связано, по-видимому, с прогрессивным ростом коэффициента расширения антимонида галлия, которое наблюдается при $T > 700^\circ \text{ К}$ [473]. Природа этого явления до настоящего времени не выяснена.

Фосфид индия. Тепловое расширение фосфида индия исследовалось в работе [473] интерференционным методом от 300 до 950° К . Чистота образ-

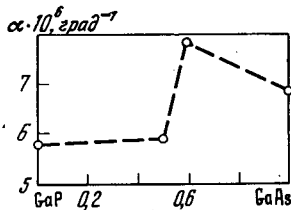


Рис. 174. Концентрационная зависимость линейных коэффициентов теплового расширения твердых растворов GaP — GaAs при $T = 300^\circ \text{K}$

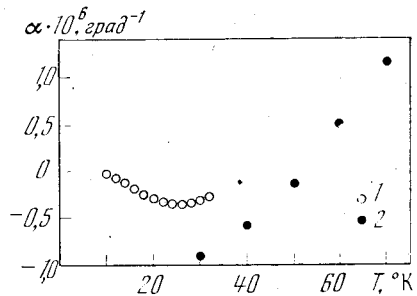


Рис. 175. Зависимость $\alpha = f(T)$ для антимонида галлия
1 — [266], 2 — [455],

ца не указана. Значения коэффициента расширения приведены в табл. 80. Из табл. 80 видно, что при $T \sim 700^\circ \text{K}$ начинается значительный рост коэффициента расширения.

В [472] исследование проводилось индикаторным методом от комнатной температуры до 1370°K . Для синтеза материала использовался In-50 и фосфор полупроводниковой чистоты класса В-5. Приводится среднее значение коэффициента расширения в интервале $300\text{—}1120^\circ \text{K}$, равное $3,87 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$, которое значительно ниже данных работы [473]. При $T > 1120^\circ \text{K}$ наблюдался прогрессивный рост α , что связано, по-видимому, с началом термической диссоциации InP.

Арсенид индия. Тепловое расширение арсенида индия было изучено в работах [266, 467, 470, 473—476], краткие характеристики которых даны в табл. 83. Данные различных авторов довольно хорошо согласуются между

Таблица 83

Характеристика работ по исследованию теплового расширения арсенида индия

Литературный источник	Метод исследования	Температурный интервал, $^\circ \text{K}$	Характеристика образцов
[467, 474, 475], 1959	Рентгеновский	78—673	Исходные материалы: индий очищался зонной плавкой; галлий очищался перегонкой
[476], 1959	Компараторный	100—600	Не охарактеризован
[473], 1961	Интерференционный	300—950	Концентрация носителей $n \approx (3\text{—}4) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$
[266], 1967	Интерференционный	2—40	Концентрация носителей $n \sim 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$
[470], 1969	Компараторный	300—1200	Чистота исходных материалов: In—99,9999%, концентрация носителей $n \sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$

собой (рис. 176, а, б). Исключение составляют результаты работы [475], которые при $T > 500^\circ \text{K}$ превышают остальные на $\sim 20\%$. Значения коэффициента расширения приведены в табл. 80. При $T > 4^\circ \text{K}$ α арсенида индия становится отрицательным. Верхний температурный предел области отрицательных значений коэффициента расширения находится между 50 и 60°K . Более точно этот предел определить нельзя из-за недостатка экспериментальных данных. Появление отрицательного коэффициента расширения связано с особенностями фононного спектра (см. гл. 1, § 4).

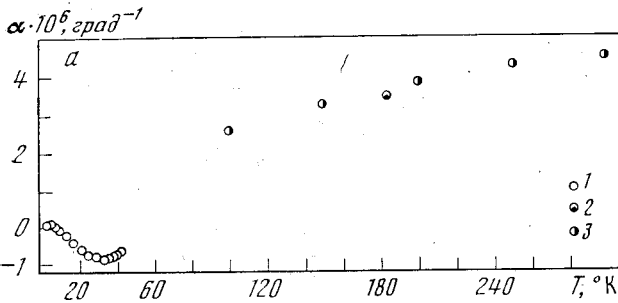


Рис. 176. Зависимость $\alpha = f(T)$ для арсенида индия

α — низкие температуры:
1 — [266], 2 — [476], 3 — [476]
 α — высокие температуры:
1 — [473], 2 — [475], 3 — [476]

Рис. 177. Зависимость $\alpha = f(T)$ для антимонида индия

1 — [125], 2 — [266], 3 — [284]

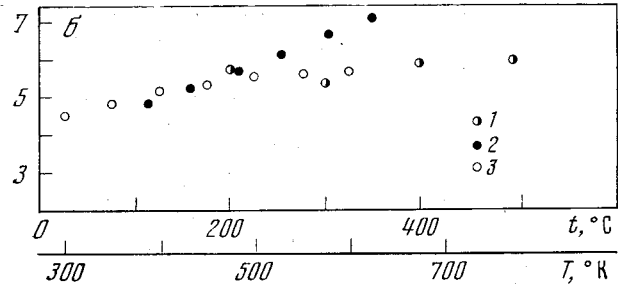


Рис. 176

Рис. 178. Сравнение линейных коэффициентов теплового расширения соединений $A^{III}B^V$ при $T = 300^\circ K$

1 — фосфиды, 2 — арсениды, 3 — антимониды

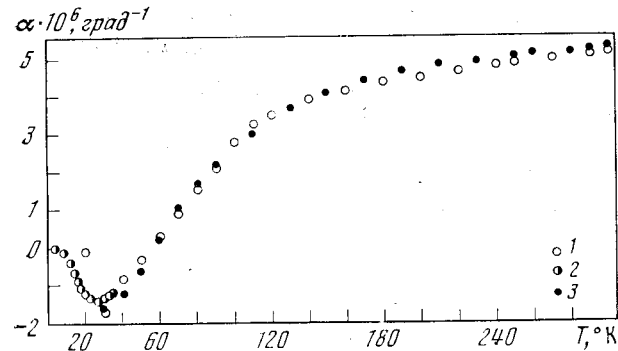


Рис. 177

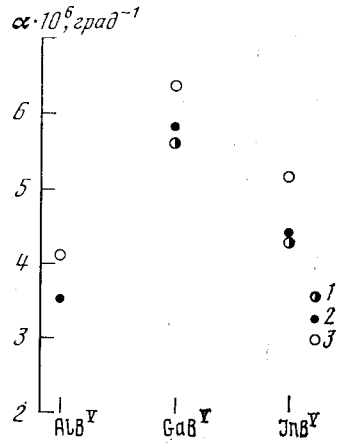


Рис. 178

Антимонид индия. Тепловое расширение антимонида индия было исследовано в работах [125, 266, 284, 470, 473, 478]. Их краткие характеристики даны в табл. 84. На рис. 177 приведена температурная зависимость коэффициента расширения при низких температурах по данным различных авторов, которые довольно хорошо, в пределах 5%, согласуются между собой. В температурной области $4-57^\circ K$ коэффициент расширения принимает отрицательные значения, появление которых объясняется особенностями фононного спектра (см. гл. 1, § 4).

Среднее значение $\alpha = 5,47 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$, полученное в работе [470] для температурного интервала $300-800^\circ K$, не противоречит низкотемпературным значениям коэффициента расширения. Согласно работе [478], коэффициент расширения практически не зависит от температуры в области $300-750^\circ K$ и равен $5,71 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$, что на $\sim 4\%$ выше значения, данного в [470]. Значения коэффициента расширения приведены в табл. 80.

Проведем сравнение коэффициентов теплового расширения соединений типа $A^{III}B^V$.

На рис. 178 приведены коэффициенты расширения фосфидов, антимонидов и арсенидов алюминия, галлия и индия. Из рис. 178 следует, что при замене в соединении элемента «В» тепловое расширение уменьшается при уве-

Характеристика работ по исследованию теплового расширения
антимонида индия

Литературный источник	Метод исследования	Температурный интервал, °К	Характеристика образцов
[125], 1958	Интерференционный	10—300	Монокристаллы с концентрацией носителей $n_1 \sim 10^{14} \text{ см}^{-3}$, $n_2 \sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$
[284], 1960	Кварцевый dilatометр	30—340	Чистота исходных материалов: In—99,999%, Sb—99,999%
[473], 1969	Интерференционный	300—800	Монокристалл, концентрация носителей $n \sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$
[478], 1965	Рентгеновский	273—773	Образец сплавлен из спектрально чистых компонент
[266], 1967	Индукционный	2—34	Концентрация носителей $n < 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$
[470], 1969	Компараторный	300—800	Чистота исходных материалов: In—99,9999%; концентрация носителей $n \sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$

Таблица 85

Температура $t_{пл}$, температура Дебая θ и параметры, характеризующие область отрицательных значений коэффициентов расширения соединений A^{III}B^V.

Соединение	$t_{пл}$, °С [463]	θ , °К [460]	$T_{1пер}$, °К	$T_{2пер}$, °К	$\alpha_{min} \cdot 10^6 \text{ град}^{-1}$
AlP	1800	585	—	—	—
AlAs	1700	415	—	—	—
AlSb	1050	286	—	85	—1,0
GaP	1467	445	—	—	—
GdAs	1237	345	14	55	—0,2 ₅
GaSb	712	225	6	50	—0,3 ₅
InP	1058	317	—	—	—
InAs	942	262	4	58	—0,9
InSb	536	203	4	57	—1,5

Примечание. $T_{1пер}$, $T_{2пер}$ обозначают границы области со стороны низких и высоких температур соответственно; α_{min} — значение коэффициента расширения, соответствующее минимуму на кривой $\alpha = f(T)$.

личении атомного номера элемента. По-видимому, это связано с упрочнением химической связи в соединении, которая косвенно характеризуется величиной температуры Дебая. Температура Дебая фосфидов больше температуры Дебая арсенидов, а последняя больше температуры Дебая антимонидов (табл. 85) [460]. Соответственно коэффициенты расширения фосфидов меньше коэффициентов расширения арсенидов, которые в свою очередь меньше коэффициентов расширения антимонидов. При замене в соединении металлического компонента четкая корреляция между коэффициентом расширения и температурой Дебая отсутствует. Коэффициенты расширения соединений галлия имеют максимальные, а не промежуточные значения между значениями коэффициентов расширения соединений алюминия и индия, как можно было бы ожидать на основании данных табл. 85. Отсюда можно заключить, что ангармонизм межатомных сил в соединениях галлия значительно больше по сравнению с ангармонизмом в соединениях алюминия и индия, т. е. взаимодействие колебаний фононного спектра в соединениях галлия проявляется сильнее. Это предположение подтверждается тем, что параметр Грюнрайза, который является мерой ангармоничности, для анти-

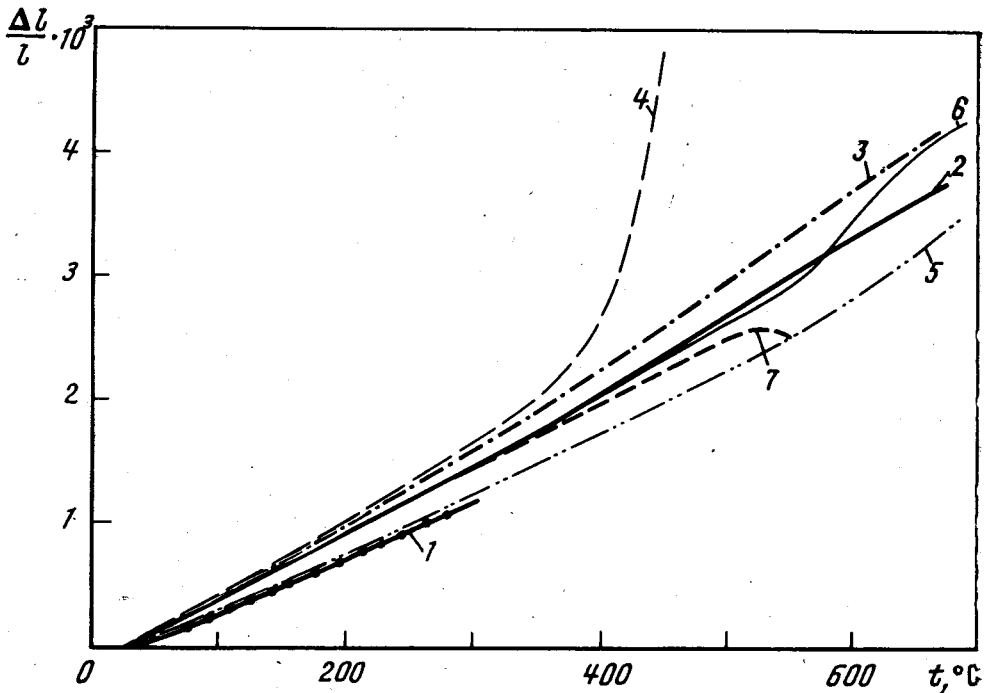


Рис. 179. Зависимость $\Delta l/l = f(T)$ для $A^{III}B^V$

1 — AlAs [467, 468], 2 — GaP [473], 3 — GaAs [473], 4 — GaSb [473], 5 — InP [473], 6 — InAs [473], 7 — InSb [473]

монида галлия больше, чем для антимонидов алюминия и индия (см. рис. 171, а) [301].

В области средних температур до $T < 500^\circ \text{K}$ коэффициенты расширения соединений $A^{III}B^V$ изменяются слабо, что приводит к практически линейной зависимости относительного удлинения от температуры (рис. 179). При более высоких температурах зависимость $\Delta l/l = f(T)$ становится более сильной, что связано с прогрессивным возрастанием коэффициента расширения. Наиболее сильная зависимость от температуры наблюдается для GaSb и InAs. Этот эффект до настоящего времени не получил своего объяснения. Вряд ли его можно связать с возникновением термических вакансий, так как рост коэффициента расширения начинается задолго до температуры плавления (см. табл. 85). Исключение составляет температурный ход относительного удлинения антимонида индия, для которого наблюдается уменьшение $\Delta l/l$ при $T > 800^\circ \text{K}$, что связано, видимо, с явлением Криппа [473].

При низких температурах коэффициенты теплового расширения соединений $A^{III}B^V$ имеют область отрицательных значений, температурные границы которой указаны в табл. 85. Появление отрицательных значений коэффициентов расширения для этой группы веществ связано с особенностями фононного спектра аналогично кремнию, германию и серому олову. Дисперсионные кривые для соединений $A^{III}B^V$, соответствующие поперечным акустическим колебаниям, имеют горизонтальный участок вблизи границы зоны Бриллюэна (рис. 180) [482], который, согласно теории (см. гл. 1, § 4), обуславливает появление отрицательных коэффициентов расширения. На рис. 181 показана зависимость $\alpha = f(T)$ в области низких температур для $A^{III}B^V$. На рис. 181 видно, что замена элемента «В» в соединении на более тяжелый приводит к понижению температуры, при которой коэффициент расширения меняет знак ($T_{\text{пер}}^\circ \text{K}$), и к увеличению абсолютного значения минимального отрицательного коэффициента расширения $|\alpha_{\text{мин}}|$ (см. табл. 85). Замена металлического компонента в ряду антимонидов не приводит к зако-

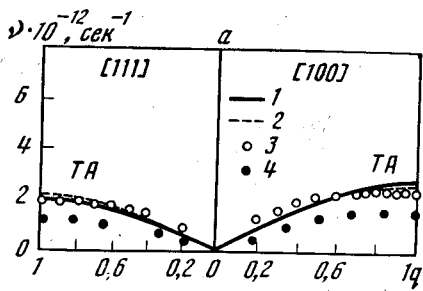
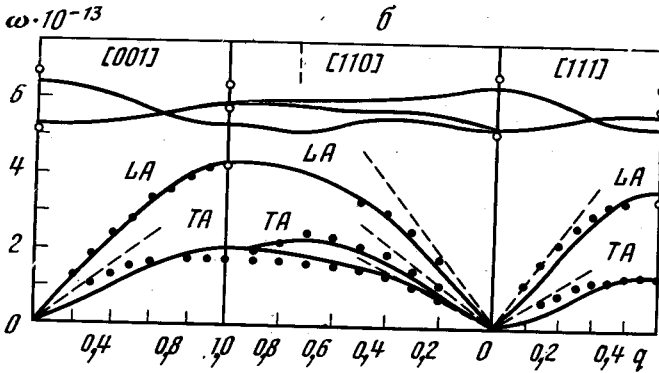


Рис. 180. Дисперсионные кривые

а — для: 1 — AlSb, 2 — GaP, 3 — GaAs, 4 — InSb
б — для кубического ZnS



номерному изменению параметров, характерных для области отрицательных значений коэффициентов расширения: $T_{\text{пер}}^{\circ}\text{K}$, и $|\alpha_{\text{min}}|$ (рис. 182). Для антимонида галлия эти параметры имеют наименьшие значения по сравнению с антимонидами алюминия и индия. Качественно этот эффект можно объяснить, сопоставляя рис. 178 и 182. Относительно большой «положительный» анигармонизм в соединениях галлия, который обуславливает большой положительный коэффициент расширения при $T = 300^{\circ}\text{K}$, задерживает переход коэффициента расширения в область отрицательных значений и уменьшает величину $|\alpha_{\text{min}}|$.

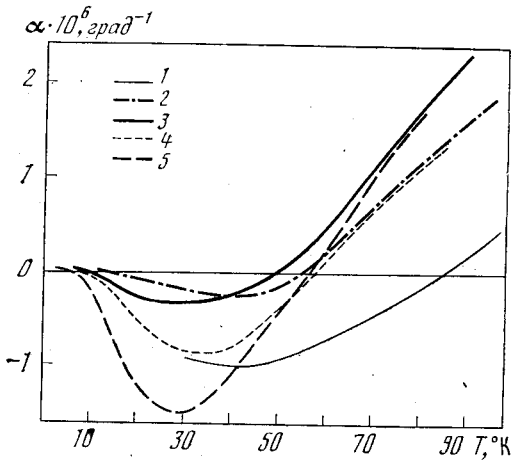


Рис. 181. Зависимость $\alpha = f(T)$ для соединений $A^{III}B^V$
1 — AlSb, 2 — GaAs, 3 — GaSb, 4 — InAs, 5 — InSb

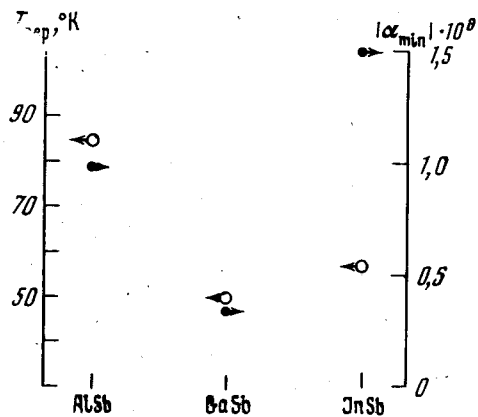
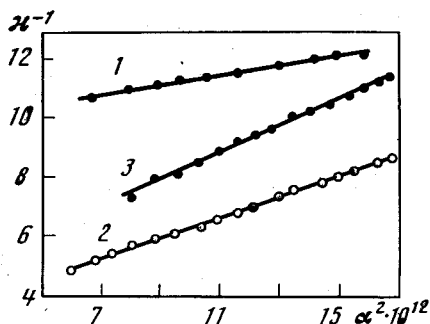


Рис. 182. Сравнение $T_{\text{пер}}^{\circ}\text{K}$ и $|\alpha_{\text{min}}|$ для антимонидов алюминия, галлия и индия

Рис. 183. Зависимость $\kappa^{-1} = f(\alpha^2)$ для:

1 — GaAs, 2 — InAs, 3 — In₂Te₃



При $2 < T \leq 3,3^\circ \text{ K}$, согласно работе [266], коэффициенты расширения $A^{III}V$ пропорциональны T^3 , т. е. электронный вклад в тепловое расширение при этих температурах обнаружен не был.

Между коэффициентом теплового расширения и коэффициентом теплопроводности соединений $A^{III}V$ выполняется соотношение, полученное в работах [483, 484]: $\alpha^2 \sim 1/\kappa$, где κ — коэффициент теплопроводности.

Из рис. 183 видно, что зависимость $\kappa^{-1} = f(\alpha^2)$ для арсенидов галлия и индия является линейной [476].

Соединения типа $A^{IV}VI$

Соединения этого типа кристаллизуются как в кубическую, так и в гексагональную решетку. Халькогениды цинка и кадмия имеют, как правило, две кристаллографические модификации: низкотемпературную кубическую типа сфалерита и высокотемпературную гексагональную типа вюрцита [485]. Температура превращения для сульфида цинка $\sim 1300^\circ \text{ K}$, для сульфида кадмия $\sim 1000^\circ \text{ K}$. Обе структуры близки друг другу, что определяется одинаковым числом атомов в первой и второй координационных сферах. В зависимости от условий получения соединений порядок чередования атомных слоев в решетке может нарушаться, что приводит к образованию многослойных политипных форм. Халькогениды ртути кристаллизуются обычно в структуру сфалерита. Исключение составляет сульфид ртути, низкотемпературная модификация которой имеет структуру киновари. Температура полиморфного превращения равна $\sim 615^\circ \text{ K}$ [485].

Близость структур сфалерита и вюрцита приводит к тому, что обе модификации соединений $A^{IV}VI$ являются устойчивыми в широкой области температур.

Сульфид цинка. Тепловое расширение сульфида цинка исследовалось в работах [35, 486—488], краткая характеристика которых дана в табл. 86. Значения коэффициентов расширения приводятся в табл. 87.

Таблица 86

Характеристика работ по исследованию теплового расширения сульфида цинка

Литературный источник	Метод исследования	Температурный интервал, °K	Характеристика образцов
[35], 1936	Интерференционный	20—300	Не охарактеризован, кубическая модификация
[486], 1965	Рентгеновский	300—1000	Не охарактеризован, кубическая модификация
[487], 1966	Кварцевый dilatометр	80—270	Монокристалл, выращенный из расплава под давлением инертного газа, гексагональная модификация
[488], 1968	—	300	Не охарактеризован, гексагональная модификация

Значения линейных коэффициентов теплового расширения соединений типа $A^{II}B^{VI}$ ($\alpha \cdot 10^6 \text{ град}^{-1}$)

T, °K	ZnS		ZnSe	ZnTe	CdS		CdSe		CdTe	HgSe	HgTe
	кубический	гексагональный $\alpha_{\parallel} = \alpha_{\perp}$			α_{\perp}	α_{\parallel}	α_{\perp}	α_{\parallel}			
30	—	—	-2,87	-0,72	—	—	—	—	-2,75	-7,20	-3,57
40	-0,45	—	-2,64	-0,40	—	—	—	—	-3,20	-6,55	-2,40
50	-0,34	—	-1,51	0,36	—	—	—	—	-1,80	-5,80	-1,23
60	-0,11	—	-0,42	1,36	—	—	—	—	-0,80	-4,95	-0,17
70	0,23	—	0,57	2,31	—	—	—	—	-0,15	-4,05	+0,70
80	0,67	1,2	1,41	3,01	—	—	—	—	0,40	-3,30	1,35
90	1,21	1,6	2,05	3,61	—	—	—	—	0,91	-2,65	1,87
100	1,72	2,0	2,57	4,17	—	—	—	—	1,38	-2,10	2,33
110	2,20	2,3	3,04	4,69	—	—	—	—	1,81	-1,65	2,74
120	2,65	2,6	3,48	5,17	—	—	—	—	2,20	-1,28	3,10
130	3,07	2,9	3,89	5,61	—	—	—	—	2,55	-0,95	3,41
140	3,46	3,2	4,26	6,01	—	—	—	—	2,86	-0,64	3,67
150	3,82	3,5	4,60	6,37	—	—	—	—	3,13	-0,35	3,89
160	4,15	3,8	4,91	6,69	—	—	—	—	3,37	-0,07	4,07
170	4,45	4,1	5,19	6,97	—	—	—	—	3,58	+0,18	4,21
180	4,72	4,4	5,44	7,21	—	—	—	—	3,77	0,40	4,32
190	4,96	4,7	5,66	7,41	4,0*	2,1*	4,4*	2,45*	3,94	0,59	4,41
200	5,17	5,0	5,86	7,58	—	—	—	—	4,09	0,75	4,49
220	5,5	5,3	6,20	7,84	—	—	—	—	4,36	0,98	4,62
240	5,7	5,6	6,49	8,02	—	—	—	—	4,59	1,15	4,71
260	5,8	5,8	6,74	8,15	—	—	—	—	4,76	1,28	4,76
280	5,9	6,0	6,95	8,24	—	—	—	—	4,89	1,39	4,78
300	6,0	6,1	7,14	8,29	6,5	4,1	—	—	4,96	1,48	4,80
350	—	—	7,67	8,5	6,5	4,1	—	—	5,03	1,63	4,80
400	(6)	(6)	8,17	8,7	6,5	4,1	—	—	5,10	1,64	—
450	—	—	8,64	8,9	6,5	4,1	—	—	5,18	1,65	—
500	(6)	(6)	9,09	9,0 ₅	6,5	4,1	—	—	5,26	1,66	—
550	—	—	9,53	9,2	6,5	4,1	—	—	5,35	—	—
600	(6)	(6)	9,97	9,3 ₅	6,6	4,2	—	—	5,45	—	—
650	—	—	10,40	9,5	—	—	—	—	5,55	—	—
700	(6)	(6)	10,83	9,6 ₅	6,8	4,3	—	—	5,66	—	—
750	—	—	11,26	—	7,0	4,5	—	—	—	—	—
800	(6)	(6)	11,69	—	7,3	4,8	—	—	—	—	—
850	—	—	—	—	7,7	5,2	—	—	—	—	—
900	—	—	—	—	8,2	5,8	—	—	—	—	—
1000	(6)	(6)	—	—	9,2	6,8	—	—	—	—	—

* Средние значения в интервале 77—298 °K.

Кубическая модификация сульфида цинка ниже 65° K имеет область отрицательных значений коэффициента расширения [35], появление которой связано с особенностями фонового спектра (см. гл. 1, § 4). Среднее значение коэффициента расширения в температурном интервале 300—1020° K, по данным работы [486], равно $\alpha = 5,9 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$. Это значение не согласуется с низкотемпературными измерениями работы [35], согласно которой $\alpha = 6,14 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ при $T = 263^\circ \text{ K}$.

Исследования гексагонального сульфида цинка [487] в температурном интервале 80—290° K показали, что коэффициенты расширения, измеренные параллельно и перпендикулярно главной оси кристалла, не отличаются

в пределах ошибки эксперимента (точность при $93^\circ \text{K} \pm 10\%$, при $290^\circ \text{K} \pm 3\%$). Значения коэффициента расширения гексагональной модификации близки значениям коэффициента расширения кубической модификации (см. табл. 87). При $T \approx 100^\circ \text{K}$ они отличаются на $\sim 10\%$, при $T \approx 200^\circ \text{K}$ на $\sim 5\%$ и при дальнейшем повышении температуры это различие будет, по-видимому, уменьшаться. Следовательно, преобразование структуры сфалерита в структуру вюрцита сопровождается крайне незначительным изменением межатомных сил. Значение коэффициента расширения при $T \approx 300^\circ \text{K}$, согласно работе [488], на $\sim 10\%$ ниже по сравнению со значением работы [487], что объясняется, по-видимому, недостаточной точностью методов исследования.

Селенид цинка. Тепловое расширение кубической модификации селенида цинка исследовано в работах [454, 489]. В [454] измерения проводились при низких температурах на dilatометре типа Стрелкова. Образец был приготовлен из компонент чистотой: цинк — 99,9996%, селен — 99,992%. В [489] использовался рентгеновский метод. Измерения проводились от 300 до 800°K . Используемый образец не охарактеризован. Данные обеих работ довольно хорошо «сшиваются». Расхождение при 300°K составляет 6%. Значения коэффициента расширения приведены в табл. 87. При $T < 64^\circ \text{K}$ коэффициент расширения селенида цинка меняет знак, становясь отрицательным. Появление отрицательного коэффициента расширения в данном случае связано с особенностями фононного спектра (см. гл. 1, § 4).

В работе [490] исследовалась зависимость коэффициента расширения ZnSe от содержания активных примесей в образце в температурной области $80\text{--}600^\circ \text{K}$. Чистота образцов характеризовалась электропроводностью: для первого образца $\sigma \sim 10^{-10} \text{ ом}^{-1}\text{см}^{-1}$; для второго $\sigma \sim (1 \div 10) \text{ ом}^{-1}\text{см}^{-1}$. Коэффициент расширения низкоомного образца оказался на 2—4% больше коэффициента расширения высокоомного образца во всем интервале температур, т. е. увеличение концентрации активных примесей в образце приводит к увеличению α . Аналогичный результат был получен при исследовании теплового расширения германия (см. § 1, IV группа).

Теллурид цинка. Тепловое расширение кубической модификации теллурида цинка исследовалось в работах [455, 470, 491, 492]. Краткие сведения об этих работах приведены в табл. 88. Коэффициенты расширения, по

Таблица 88

Характеристика работ по исследованию теплового расширения теллурида цинка

Литературный источник	Метод исследования	Температурный интервал, $^\circ \text{K}$	Характеристика образцов
[455], 1963	Кварцевый dilatометр	20—340	Чистота 99,99%
[491], 1968	Рентгеновский	273—723	Основная примесь: Fe — $1 \cdot 10^{-5}\%$
[470], 1969	Компараторный	300—1530	Чистота $\sim 99,9999\%$
[492], 1970	Рентгеновский	300—720	Ультрочистый, отожжен в течение 4 час при 256°C

данным работ [455, 491], совпадают в пределах 1% при 300°K . В работе [470] приведено среднее значение коэффициента расширения в широком интервале температур, равное $9,7 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$, что не противоречит работе [491]. Значения α , приведенные в работе [492], превышают значения α из [491] на $\sim 7,5 \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$ при всех температурах от 300 до 700°K (рис. 184). Такое расхождение может быть вызвано, скорее всего, систематической ошибкой измерений.

Значения коэффициента расширения теллурида цинка приведены в табл. 87. Из данных табл. 87 видно, что в области низких температур коэффи-

циент расширения теллурида цинка имеет отрицательные значения. Температура инверсии знака $\sim 46^\circ \text{K}$. Появление отрицательного коэффициента расширения обуславливается особенностями фононного спектра (см. гл. 1, § 4).

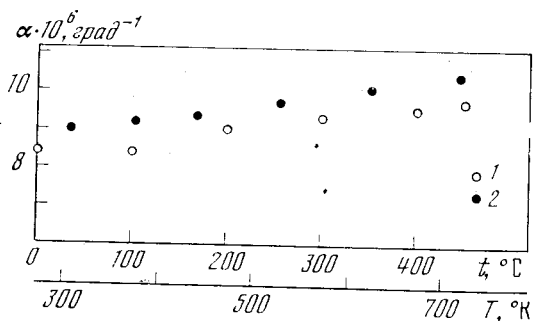


Рис. 184. Зависимость $\alpha = f(T)$ для теллурида цинка
1 — [491], 2 — [492]

Сульфид кадмия. Известна только одна работа по изучению теплового расширения сульфида кадмия [493], в которой исследовалась его гексагональная модификация. Измерения проводились компараторным методом от 300 до 1000° К. Исследуемый образец не охарактеризован. В работе [494] приведены средние значения главных коэффициентов расширения в температурном интервале 77—298° К: $\alpha_{\parallel} = 2,1 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$; $\alpha_{\perp} = 4,0 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$. Значения главных коэффициентов расширения приведены в табл. 87. Начиная с $T \sim 700^\circ \text{K}$ коэффициент расширения сульфида кадмия начинает прогрессивно возрастать. Рост этот нельзя объяснить возникновением термических вакансий, так как он начинается задолго до температуры плавления, которая равна 2023° К [485].

Подобное явление наблюдалось для соединений $A^{III}B^V$, о чем говорилось выше.

В отличие от гексагонального сульфида цинка для сульфида кадмия наблюдается значительная анизотропия теплового расширения (см. табл. 87). При нагревании кристалл деформируется, вытягиваясь в направлении, перпендикулярном главной оси.

Селенид кадмия. В работе [494] приводятся средние значения главных коэффициентов расширения гексагональной модификации селенида кадмия в температурном интервале 77—298° К: $\alpha_{\parallel} = 2,45 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$; $\alpha_{\perp} = 4,4 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$.

Теллурид кадмия. Тепловое расширение кубической модификации теллурида кадмия при низких температурах было исследовано в работах [284, 495]. В [284] для измерений использовался кварцевый dilatометр типа Стрелкова. Образец был сплавлен из компонент чистотой: кадмий — 99,99%, теллур — 99,9%. В [495] исследовался прессованный образец емкостным методом. Значения α , полученные в работе [495], больше значений α из работы [284] на $\sim 6\%$ при 300° К. С понижением температуры расхождения увеличивается и достигает $\sim 30\%$ при 100° К. В [496] проводились исследования рентгеновским методом в температурном интервале 300—700° К. Чистота исследуемого образца 99,999%. Данные для α , полученные в [284] и [496], хорошо «сшиваются» друг с другом. Значения коэффициента расширения теллурида кадмия приведены в табл. 87. В [470] дано среднее значение коэффициента расширения, полученное компараторным методом, для интервала 300—1310° К: $\alpha = 4,99 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$. Чистота исследуемого образца 99,999%. Данные работ [470, 496] не противоречат друг другу. Из табл. 87 следует, что коэффициент расширения теллурида кадмия в области низких температур при $T < 72^\circ \text{K}$ имеет отрицательные значения. Это явление связано с особенностями фононного спектра (см. гл. 1, § 4).

Селенид ртути. Тепловое расширение селенида ртути изучалось в работах [456, 492]. Исследовалась кубическая модификация HgSe . В [456] в температурной области 20—300° К для измерений использовался кварцевый ди-

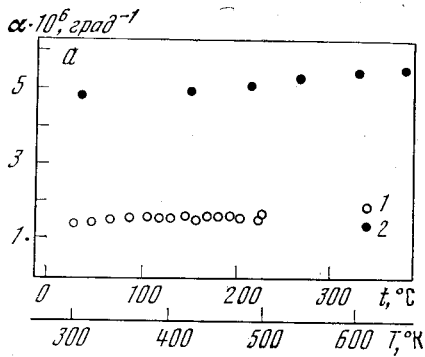
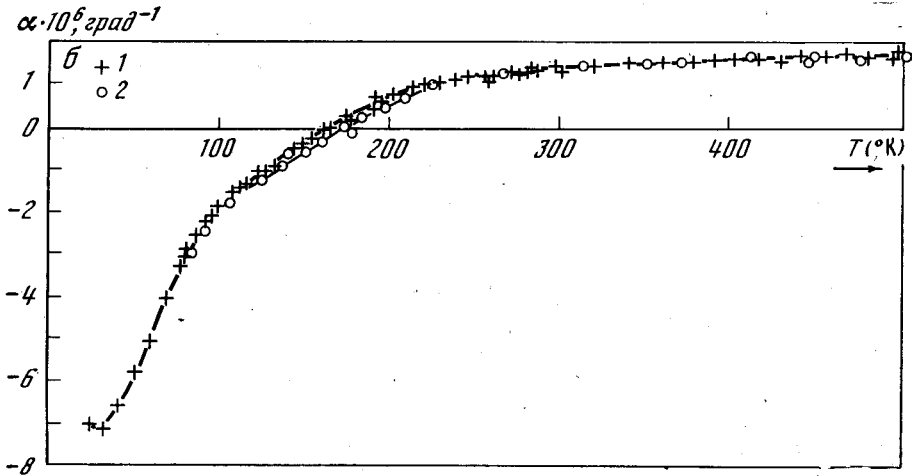


Рис. 185. Зависимость $\alpha = f(T)$ для селенида ртути
 а — сравнение данных: 1 — [456], 2 — [492], б — для образцов с различной концентрацией носителей тока
 1 — $n = 4 \cdot 10^{17} \div 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, 2 — $n = 4,8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$



латометр Стрелкова; при более высоких температурах — дилатометр с вертикальным оптиметром. Концентрация носителей тока в образцах была следующей: $n \sim 4 \cdot 10^{17} - 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и $n = 4,8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. В [492] измерения проводились рентгеновским методом на чистом селениде ртути, отожженном в течение 3 часов при 150°C . Коэффициент расширения рассчитывался из температурной зависимости, периода решетки. Полученные значения превышают значения α из работы [456] в 3 раза (рис. 185, а). Столь большое расхождение трудно объяснить без дополнительных исследований. Возможно, оно обуславливается разным качеством исследованных образцов. Значения коэффициентов расширения приведены в табл. 87. При низких температурах селенид ртути имеет широкую область отрицательных значений коэффициента расширения. Знак коэффициента расширения изменяется при температуре 164°K . Отрицательное значение коэффициента расширения при 30°K по своей абсолютной величине почти в 4 раза превышает значения α при $T = 300^\circ \text{K}$. Отсюда следует, что вклад поперечных акустических колебаний в тепловое расширение селенида ртути чрезвычайно велик (см. гл. 1, § 4). Увеличение концентрации носителей в материале повышает температуру, при которой коэффициент расширения меняет знак (см. рис. 185, б). Аналогичный эффект наблюдался для кремния (см. гл. 4, § 1). Теория этого явления была рассмотрена в главе 1, § 9.

Теллурид ртути. Тепловое расширение исследовано только для кубической модификации теллурида ртути в работах [455, 497, 498]. Данные, характеризующие эти работы, приведены в табл. 89. Результаты, полученные различными авторами, приведены на рис. 186. При низких температурах до 150°K данные работ [455, 498] довольно хорошо согласуются между собой. При более высоких температурах наблюдается некоторое расхождение,

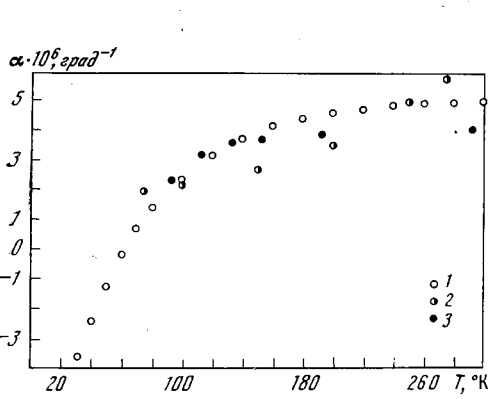


Рис. 186. Температурная зависимость линейного коэффициента теплового расширения теллурида ртути

1 — [455], 2 — [497], 3 — [498]

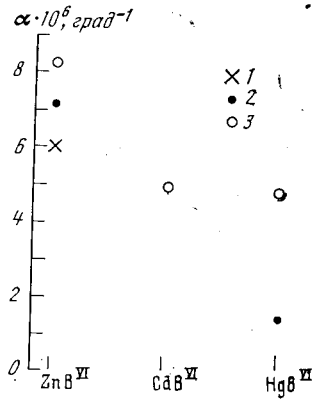


Рис. 187. Сравнение линейных коэффициентов теплового расширения соединений $A^{II}B^{VI}$ при $T = 300^\circ K$

1 — сульфиды, 2 — селениды, 3 — теллуриды

которое при $T = 300^\circ K$ составляет $\sim 14\%$. В работе [497] получена несколько необычная температурная зависимость коэффициента расширения, что приводит к большому расхождению (до $\sim 35\%$) с данными других авторов. При температурах ниже $62^\circ K$ коэффициент расширения теллурида ртути имеет отрицательные значения. Появление отрицательного коэффициента расширения связано с особенностями фононного спектра (см. гл. 1, § 4). В табл. 87 приведены значения коэффициента расширения в основном по данным работы [455].

Проведем сравнение теплового расширения кубической модификации соединений типа $A^{II}B^{VI}$, воспользовавшись табл. 87. При $T = 300^\circ K$ коэффициент теплового расширения при замене в соединении элемента «В» возрастает с увеличением порядкового номера халькогена (рис. 187), что соответствует уменьшению температуры Дебая этих соединений (табл. 90). Аналогичная закономерность наблюдалась для соединений $A^{II}B^V$. При замене элемента «А» происходит уменьшение коэффициента расширения с возрастанием порядкового номера атома металла (см. рис. 187) Дебаевская температура соединений $A^{II}B^{VI}$ при такой замене уменьшается (см. табл. 90), что, казалось бы, должно было привести к возрастанию коэффициента расширения. Наблюдаемое уменьшение α связано, по-видимому,

Таблица 89

Характеристика работ по исследованию теплового расширения теллурида ртути

Литературный источник	Метод исследования	Температурный интервал, °K	Характеристика образцов
[453], 1963	Кварцевый дилатометр	20—340	Чистота исходных материалов: Hg—99,999%, Te—99,99%
[497], 1967	Дилатометрический	50—300	Чистота исходных материалов: Hg—99,999%, Te—99,999%
[498], 1968	Рентгеновский	93—293	Монокристалл, чистота не охарактеризована

Температуры Дебая и параметры, характеризующие область отрицательных значений коэффициентов расширения, соединений $A^{II}B^{VI}$

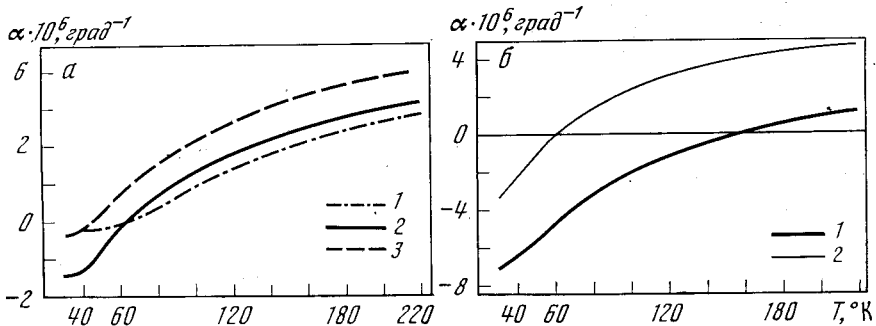
Соединение	θ , °K	$T_{2пер}$, °K	$\alpha_{min} \cdot 10^6$ град ⁻¹	Соединение	θ , °K	$T_{2пер}$, °K	$\alpha_{min} \cdot 10^6$ град ⁻¹
ZnS	375 [460]	~65	-0,45	CdTe	200 [461]	72	-2,75
ZnSe	284 [460]	64	<-2,87	HgSe	174 [460]	164	<-7,20
ZnTe	210 [460]	46	-0,72	HgTe	144 [460]	62	<-3,57

Примечание. $T_{2пер}$ обозначает границу области со стороны высоких температур; α_{min} — значение коэффициента расширения, соответствующее минимуму кривой $\alpha = f(T)$.

с уменьшением «положительного» ангармонизма межатомных сил, действующих в соединении при замене атомов цинка на атомы кадмия или ртути.

При низких температурах коэффициенты расширения соединений $A^{II}B^{VI}$ становятся отрицательными. Температура инверсии знака $T_{пер}$ дана в табл. 90. Из данных табл. 90 и рис. 188, а, б, следует, что для соединений цинка и ртути при замене атома халькогена на более тяжелый температура, при которой коэффициент расширения меняет знак, понижается, а абсолютная величина отрицательного коэффициента расширения становится меньше. Исключение составляет коэффициент расширения сульфида цинка, который имеет наименьшее значение $|\alpha_{min}|$. В настоящее время не установлено однозначно, является ли этот факт характерным для данного соединения или обуславливается несовершенством образца, исследованного в работе [35]. При замене элемента «А» в соединении $A^{II}B^{VI}$ не удается установить четкую закономерность изменения $T_{пер}$ и $|\alpha_{min}|$.

По аналогии с соединениями $A^{III}B^V$ на основании теории, изложенной в главе 1, § 4, можно предположить, что дисперсионные кривые поперечных акустических колебаний фононного спектра соединений $A^{II}B^{VI}$ имеют

Рис. 188. Зависимость $\alpha = f(T)$

а — для халькогенидов цинка: 1 — ZnS, 2 — ZnSe, 3 — ZnTe;
б — для халькогенидов ртути: 1 — HgSe, 2 — HgTe

горизонтальный участок вблизи границы зоны Бриллюэна. Экспериментально этот факт установлен только для сульфида цинка [499], рис. 180, б. К сожалению, исследования фононного спектра других соединений $A^{II}B^{VI}$ до настоящего времени не проводились.

В работах [500, 501] была проведена оценка параметра Грюнайзена для соединений $A^{III}B^V$ и $A^{II}B^{VI}$ с помощью соотношения

$$\lg \theta = -\gamma \lg V + C,$$

которое легко получить из (1.18) в предположении γ — пост, что справедливо при $T \sim \theta$. Данные для халькогенидов цинка и кадмия довольно хорошо

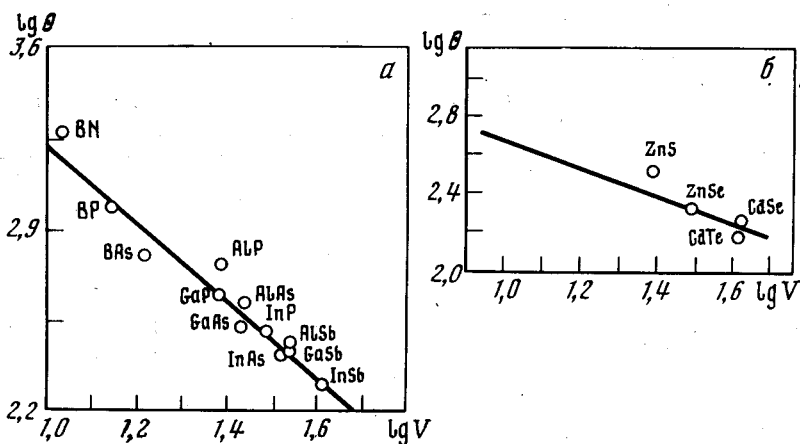


Рис. 189. Зависимость $\lg \theta = f(\lg V)$

a — для соединений $A^{III}B^V$ [500], *b* — для соединений $A^{II}B^{VI}$ [501]

ложатся на одну прямую (рис. 189) [500]. Параметр Грюнайзена, вычисленный по наклону этой прямой, равен 0,74, что неплохо согласуется с результатами работы [488], в которой γ вычислялось из соотношения (1.18): $\gamma_{ZnS} = 0,63$; $\gamma_{CdS} = 0,61$. Параметр Грюнайзена для соединений $A^{III}B^V$, вычисленный по наклону прямой рис. 189 [501], равен 1,49. Эта величина в ~ 2 раза превышает значение γ , полученное из (1.18) (см. рис. 171). Столь большое расхождение связано, по-видимому, со значительным разбросом точек, по которым проводилась прямая $\lg \theta = f(\lg V)$.

Соединения типа $A^I B^{VII}$

Тепловое расширение этих соединений изучено мало. Для иодида меди, кристаллизующегося в решетку сфалерита, известно среднее значение коэффициента расширения в температурном интервале 300—875° К, равное $25,2 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ [470].

Измерения проводились компараторным методом. Чистота образца не охарактеризована.

Более подробно изучено тепловое расширение иодида серебра. Известны четыре кристаллографические модификации иодида серебра [465]. Одна из

Таблица 91

Значения линейных коэффициентов теплового расширения соединений типа $A^I B^{VII}$ ($\alpha \cdot 10^6 \text{ град}^{-1}$)

T, °K	CuI	AgI			T, °K	CuI	AgI		
		α -фаза	β -фаза	γ -фаза			α -фаза	β -фаза	γ -фаза
100	—	—	—0,3	—	500	25,2*	—	—	—
150	—	—	—0,6	—	550	—	34,45	—	—
200	—	—	—0,9	—1,6**	600	—	36,83	—	—
250	—	—	—1,2	—	650	—	39,30	—	—
300	—	—	—1,5	—	700	—	41,81	—	—
350	—	—	—2,1	—	750	—	44,57	—	—
400	—	—	—3,2	—					

* Значение получено в температурном интервале 300—875° К.

** Значение получено в температурном интервале 120—300° К.

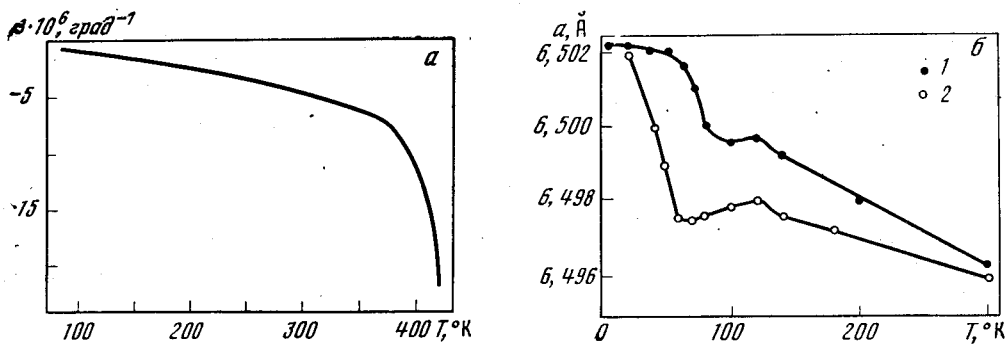


Рис. 190. Температурные зависимости

$a - \alpha = f(T) \beta\text{-AgJ}$; $b - \alpha = f(T) \gamma\text{-AgJ}$ [464]: 1 — первый образец, 2 — второй образец

них стабильна при давлениях выше 3550 атм и рассматриваться здесь не будет. β - и γ -модификации стабильны ниже 423° К. $\beta\text{-AgJ}$ имеет структуру вюрцита; $\gamma\text{-AgJ}$ структуру сфалерита. Высокотемпературная α -фаза имеет структурный тип В-23. Тепловое расширение β - и α -иодида серебра изучено компараторным методом в работе [465]. Коэффициент расширения $\alpha\text{-AgJ}$ имеет положительные значения в температурной области 523—773° К (табл. 91). Коэффициент расширения $\beta\text{-AgJ}$ является отрицательным при температурах 86—421° К (табл. 91). Начиная с $T \sim 370^\circ \text{K}$ абсолютное значение отрицательного коэффициента расширения прогрессивно возрастает (рис. 190, а). Резкое падение коэффициента расширения связано с полиморфным превращением ($\beta \rightarrow \alpha$)-модификацией, которое сопровождается уменьшением объема на 5,4%.

Тепловое расширение γ -иодида серебра изучено в работе [464]. Исследования проводились рентгеновским методом на двух образцах. Первый образец был приготовлен закалкой расплава от температуры плавления в холодную воду и содержал 90% γ -фазы. Второй образец был получен прессованием мелкого порошка при 3000 атм. В этом случае переход в γ -фазу происходил полностью. Из рис. 190, б следует, что коэффициент расширения имеет отрицательные значения от 4 до 300° К, за исключением узкого интервала 80—110° К. Среднее значение коэффициента расширения в температурном интервале 120—300° К для прессованного образца (образец II) равно $(-1,6 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1})$. Наличие второй фазы в образце (образец I) приводит к увеличению абсолютного значения отрицательного коэффициента расширения: $\alpha_1 = -2,8 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$.

Появление отрицательного коэффициента расширения у β - и γ -иодида серебра, по-видимому, вызвано одними и теми же причинами — особенностями фононного спектра (впервые отрицательное значение коэффициента расширения иодида серебра неизвестной модификации было получено еще в 1867 г. в работе [502]).

Если считать, что при $T \sim 300 \div 400^\circ \text{K}$ все частоты фононного спектра β - и γ -фаз возбуждены, то в этом случае за высокотемпературный предел параметра Грюнайзена можно принять γ при $T \simeq 300^\circ \text{K}$, которое имеет отрицательное значение. Возможность появления отрицательного γ_∞ для веществ со структурой сфалерита была рассмотрена в гл. 1, § 4. Конкретный расчет проведен в работе [464], в которой рассматривались вклады в γ_∞ отдельно акустических и оптических колебаний. В потенциале взаимодействия учитывалось кулоновское притяжение всех соседей и отталкивание только ближайших соседей (член r^{-n} в потенциале вида Леннарда — Джонса).

Расчет проводился для $n = 6$ (модель, использованная в гл. 1, § 4) и $n = 11$ (возможная модель для иодида серебра). При вычислении вклада

акустических колебаний проводилось пространственное усреднение для каждого γ . В результате было получено:

n	γ_{∞} (акустич.)	γ_{∞} (оптич.)	γ_{∞}
6	-1,03	1,75	0,36
11	-2,73	2,35	-0,19

Вычисленное значение высокотемпературного предела параметра Грюнайзена для $n = 11$ (γ_{∞})_{теор} = -0,19 довольно хорошо согласуется с экспериментальным значением для γ -иодида серебра: (γ_{∞})_{эксп} = $\alpha V/C_0 \chi_T$ = -0,136 (за (γ_{∞})_{эксп} принято γ при $T = 300^\circ \text{K}$).

Появление области положительных значений коэффициента расширения у γ -AgI связано с существованием группы поперечных оптических колебаний с низкой частотой. При температурах 80—110° K вклад в тепловое расширение этих колебаний и продольных акустических колебаний, который является положительным, несколько превышает отрицательный вклад поперечных акустических колебаний. В результате коэффициент расширения становится положительным. При повышении температуры доля поперечных акустических колебаний вновь возрастает, и коэффициент расширения становится отрицательным [464].

Соединения типа $A_2^{III}B_3^{VI}$

Соединения этого типа кристаллизуются в дефектную структуру типа сфалерита, которая имеет дефекты по отношению к металлическим атомам.

Тепловое расширение Ga_2Se_3 было исследовано на dilatометре Стрелкова от 25 до 340° K [466]. Исследуемый образец был сплавлен из материалов чистой: галлий — 99,99%, селен — 99,99%. Значения коэффициента теплового расширения приведены в табл. 92.

Таблица 92

Значения линейных коэффициентов теплового расширения соединений типа $A_2^{III}B_3^{VI}$ ($\alpha \cdot 10^6 \text{ град}^{-1}$)

$T, ^\circ\text{K}$	Ga_2Se_3	Ga_2Te_3	In_2Te_3	$T, ^\circ\text{K}$	Ga_2Se_3	Ga_2Te_3	In_2Te_3
30	1,70	—	2,97	160	7,63	—	9,50
40	2,31	—	4,25	170	7,79	—	9,64
50	3,02	—	5,32	180	7,92	—	9,76
60	3,73	—	6,17	190	8,03	—	9,86
70	4,37	—	6,81	200	8,14	—	9,94
80	4,91	9,2 (77 °K)	7,29	220	8,34	—	10,4
90	5,39	—	7,68	240	8,51	—	10,9
100	5,83	—	8,03	260	8,67	—	10,10
110	6,23	—	8,35	280	8,83	—	10,10
120	6,59	—	8,64	300	8,99	8,3	10,10
130	6,91	—	8,90	320	9,13	—	10,10
140	7,19	—	9,13	340	9,27	—	10,10
150	7,43	—	9,33				

Для Ga_2Te_3 значения коэффициента расширения известны при двух температурах: при $T = 77^\circ \text{K}$ $\alpha = (9,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$; при $T = 300^\circ \text{K}$ $\alpha = (8,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ [503]. В работе [470] дано среднее значение коэффициента расширения в температурном интервале 300—1060° K, равное $11,86 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$. В обеих работах измерения проводились компараторным методом. В первом случае образец не охарактеризован, во втором чис-

Характеристика работ по исследованию теплового расширения In_2Te_3

Литературный источник	Метод исследования	Температурный интервал, °К	Характеристика образцов
[476], 1959	Кварцевый dilatометр	100—600	Не охарактеризован
[503], 1961	Компараторный	77,333	Не охарактеризован
[466], 1968	Кварцевый dilatометр	25—340	Чистота исходных материалов: In—99,999%, Te—99,999%
[470], 1969	Компараторный	300—960	Чистота исходных материалов: In—99,999%, Te—99,999%

тота исходных материалов была следующей: галлий — 99,999%, теллур — 99,999%.

Тепловое расширение In_2Te_3 изучено более подробно в работах [466, 470, 476, 503]. Краткие сведения об этих работах даны в табл. 93. На рис. 191 приведены результаты, полученные различными авторами. Значения коэффициентов расширения, по данным [466, 503], отличаются друг от друга на ~20%; значения работы [476] почти в 2 раза меньше других при $T \approx 100^\circ \text{K}$. При повышении температуры это расхождение несколько уменьшается. Причины расхождения могут быть связаны как с несовершенством

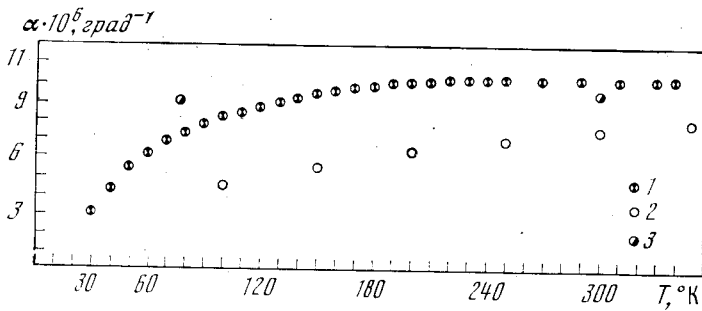


Рис. 191. Зависимость $\alpha = f(T)$ In_2Te_3
1 — [466], 2 — [476], 3 — [503]

исследуемых образцов, так и с ошибками методов измерений. В работе [470] приводится среднее значение коэффициента расширения в температурной области 300—960° К, равное $14,65 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$. Столь большая по сравнению с другими данными величина α может быть обусловлена прогрессивным ростом коэффициента расширения вблизи температуры плавления за счет появления термических вакансий. В табл. 92 приведены значения коэффициента расширения по данным работы [466].

Коэффициенты теплового расширения соединений $\text{A}_2\text{B}_3^{\text{III,VI}}$ остаются положительными до температур $T \approx 0,1\theta$. Общий вид кривых зависимости $\alpha = f(T)$ (рис. 192) не дает оснований предполагать, что при дальнейшем понижении температуры коэффициент расширения перейдет в область отрицательных значений. Отсюда следует вывод, что появление структурных дефектов в решетке типа сфалерита приводит к существенному качественному изменению фононного спектра вещества. К сожалению, прямых исследований фононного спектра этих соединений до настоящего времени нет.

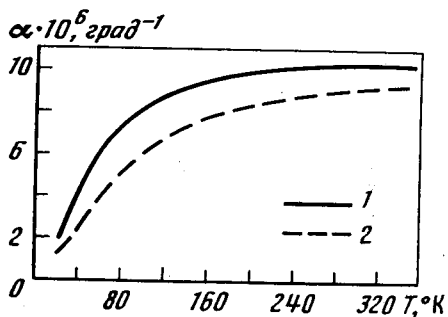


Рис. 192. Зависимость $\alpha = f(T)$ для

1 — In_2Te_3 , 2 — Ga_2Se_3

Соединения типа $\text{Mg}_2\text{B}^{\text{IV}}$

Соединения этого типа кристаллизуются в структуру антифлюорита. Атомы магния образуют гранецентрированную кубическую решетку; атомы элемента B^{IV} занимают все тетраэдрические пустоты (см. рис. 169). Тепловое расширение соединений Mg_2Si и Mg_2Sn было изучено в работе [466] на dilatометре Стрелкова в температурном интервале $30\text{--}300^\circ\text{K}$. Образцы сплавлялись из материалов чистотой: магний — 99,998%, олово — 99,999%, кремний имел концентрацию носителей $\sim 10^{14}\text{ см}^{-3}$. Значения коэффициентов расширения приведены в табл. 94. Из данных табл. 94 следует, что при понижении температуры коэффициент расширения этих соединений плавно уменьшается, оставаясь положительным до $T \approx 30^\circ\text{K}$. Однако при более низких температурах вероятно появление отрицательных коэффициентов расширения, так как уже при $T \approx 25^\circ\text{K}$ α стремится к нулю. Об этом свидетельствуют дисперсионные кривые, полученные для Mg_2Sn в работе [504]. Ветвь поперечных акустических колебаний вблизи границы зоны Бриллюэна имеет горизонтальный участок (рис. 193). Как следует из теории (см. гл. 1, § 4) γ_i , соответствующие этим колебаниям, имеют отрицательные значения, что может привести к отрицательному значению γ при низких температурах, а следовательно, и к отрицательному коэффициенту расширения.

Аналогичный результат был получен для других веществ, кристаллизующихся в решетку типа флюорита (см. § 3). По-видимому, более плотная

Таблица 94

Значения линейных коэффициентов теплового расширения соединений типа $\text{Mg}_2\text{B}^{\text{IV}}$ ($\alpha \cdot 10^6 \text{ град}^{-1}$)

$T, ^\circ\text{K}$	Mg_2Si	Mg_2Sn	$T, ^\circ\text{K}$	Mg_2Si	Mg_2Sn
30	0,08	0,85	160	10,13	13,5
40	0,27	1,8	170	10,75	13,9
50	0,74	3,2	180	11,32	14,3
60	1,75	4,6	190	11,84	14,6
70	2,73	5,9	200	12,31	14,9
80	3,68	7,1	220	13,03	15,3
90	4,60	8,2	240	13,50	15,6
100	5,49	9,2	260	13,77	15,8
110	6,35	10,1	280	13,90	15,9
120	7,18	10,9	300	13,96	16,0
130	7,98	11,7	320	—	—
140	8,74	12,4	340	—	—
150	9,46	13,0			

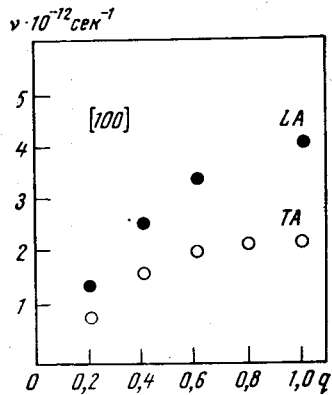


Рис. 193. Дисперсионные кривые для Mg_2Sn

упаковка атомов в структуре флюорита по сравнению с упаковкой в структуре сфалерита приводит к тому, что отрицательный вклад поперечных акустических колебаний в тепловое расширение уменьшается (см. гл. 1, § 4).

Соединения типа $A^{IV}B^{VI}$

Сульфид и селенид германия. Оба эти соединения кристаллизуются в орторомбической решетке [485]. Их тепловое расширение изучалось в работе [505] индикаторным методом. Исследуемые образцы синтезировались из материалов, содержащих примесей не более $1 \cdot 10^{-4}\%$. Значения коэффициентов расширения обоих соединений близки: $GeS - \alpha = 11,6 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$; $GeSe - \alpha = 11,8 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$.

Теллурид германия. Теллурид германия известен в двух кристаллографических модификациях: ромбоэдрической низкотемпературной α -GeTe и кубической высокотемпературной β -GeTe [485]. Температура полиморфного превращения $\sim 648^\circ K$. Тепловое расширение GeTe изучалось в работах [506—509], краткие характеристики которых даны в табл. 95. В работах [506, 508, 509] образцы синтезировались с учетом отклонения от стехиометрии [485]. Значения коэффициента расширения для образца состава 49,4 ат. % Ge; 50,6% Te приведены в табл. 96. Коэффициент расширения кубической фазы в 1,5 раза больше коэффициента расширения ромбоэдрической фазы, что свидетельствует об ослаблении межатомных связей.

Таблица 95

Характеристика работ по исследованию теплового расширения теллурида германия

Литературный источник	Метод исследования	Температурный интервал, °K	Характеристика образцов
[506], 1965	Кварцевый dilatометр	300—750	Исходные материалы: германий марки ГЭС 40/3,0; чистота теллура — 99,97%; содержание теллура в образце 50,6 ат. %
[507], 1967	Рентгеновский	300—770	Исходные материалы — особо чистые; содержание теллура в образце 50,2—50,9 ат. %
[508], 1970	Кварцевый dilatометр	300—670	Исходные материалы: германий марки ГЭС 40/3,0; теллур особой чистоты с содержанием примесей $< 1 \times 10^{-3}\%$; содержание теллура в образце 50,6 ат. %, монокристалл
[509], 1971	Кварцевый dilatометр	300—670	Исходные материалы те же, что и в [508], содержание теллура в образце $< 50,6$ ат. %, монокристалл

Значения линейных коэффициентов теплового расширения соединений типа $A^{IV}B^{VI}$ ($\alpha \cdot 10^6 \text{ град}^{-1}$)

T, °K	GeTe	SnTe	PbS	PbSe	PbTe	T, °K	GeTe	SnTe	PbS	PbSe	PbTe
25	—	4,7	—	—	—	160	—	19,5	19,3	18,6	19,2
30	—	6,4	7,54	7,65	9,02	170	—	19,8	19,5	18,6	19,3
35	—	8,1	—	—	—	180	—	20,0	19,6	18,7	19,4
40	—	9,7	10,2	10,6	12,1	190	—	20,2	19,7	18,8	19,5
45	—	11,4	—	—	—	200	—	20,4	19,8	18,9	19,6
50	—	14,0	12,4	12,9	14,3	220	—	20,6	19,9	19,0	19,7
55	—	14,5	—	—	—	240	—	20,7	20,0	19,2	19,8
60	—	15,9	14,1	14,6	15,6	260	—	20,8	20,1	19,3	19,8
65	—	17,3	—	—	—	280	—	20,8	20,2	19,3	19,8
70	—	18,1	15,4	15,6	16,4	300	13,6	20,8	20,3	19,4	19,8
80	—	—	16,4	16,4	16,9	350	13,8	—	20,4	19,5	19,8
90	—	—	17,0	16,9	17,3	400	14,1	—	—	—	—
100	—	17,6	17,6	17,4	17,7	450	14,4	—	—	—	—
110	—	17,8	17,9	17,7	18,0	500	14,7	—	—	—	—
120	—	18,0	18,3	17,9	18,3	550	15,5	—	—	—	—
130	—	18,4	18,6	18,1	18,6	700	22,2	—	—	—	—
140	—	18,8	18,9	18,2	18,8	750	22,2	—	—	—	—
150	—	19,2	19,1	18,4	19,0						

Фазовое превращение $\alpha\text{-GeTe} \rightleftharpoons \beta\text{-GeTe}$ сопровождается изменением объема. Объемный эффект зависит от содержания теллура в исследуемом соединении [509]. В образце, состав которого соответствует максимуму

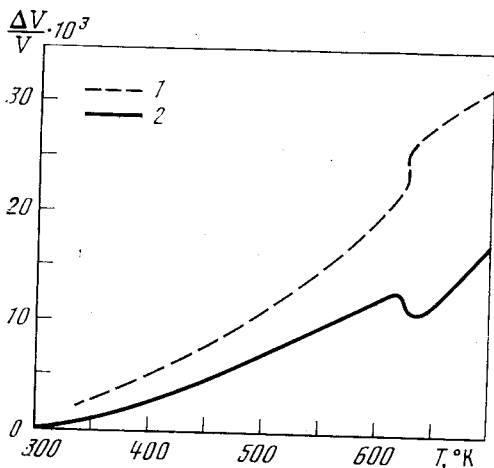


Рис. 194. Относительное изменение объема теллурида германия при фазовом превращении $\alpha\text{-GeTe} \rightleftharpoons \beta\text{-GeTe}$

1 — образец с содержанием теллура 50,6 ат.%, 2 — < 50,6 ат.%

на кривой ликвидуса (49,4 ат. % Ge; 50,6 ат. % Te), превращение происходит с увеличением объема (рис. 194, кривая 1). При меньшем содержании теллура в образце¹ превращение происходит с уменьшением объема (см. рис. 194, кривая 2).

Сульфид и селенид олова. Сульфид и селенид олова имеют две кристаллографические модификации. Низкотемпературная модификация орторомбическая; структура высокотемпературной модификации точно не опре-

¹ Монокристаллический образец выращен из расплава стехиометрического состава. Согласно диаграмме состояния Ge—Te, содержание теллура в нем несколько меньше 50,6 ат. % [509].

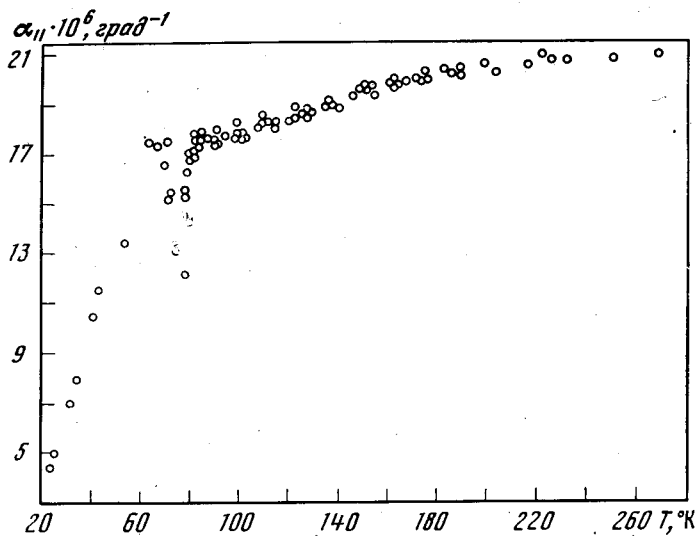


Рис. 195. Зависимость $\alpha = f(T)$ для теллурида олова

делена [485]. Температуры фазовых переходов 870 и 810° К для SnS и SnSe соответственно.

Тепловое расширение сульфида олова исследовалось в работе [505] индикаторным методом. Исходные материалы, из которых синтезировался образец, содержали примесей не более $1 \cdot 10^{-4}\%$. Средний коэффициент расширения низкотемпературной орторомбической модификации $\alpha_{\text{ср}} = 14,1 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$. Коэффициент расширения высокотемпературной модификации, структура которой в [505] предполагается кубической, равен $15,0 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$.

Селенид олова исследовался в работах [505, 510]. В [505] для измерений применялся индикаторный метод, в [510] измерения проводились на кварцевом dilatометре. В работе [505] образцы синтезировались из материалов чистотой 99,999%; в работе [510] исследовался монокристалл селенида олова неохарактеризованной чистоты. По данным работы [505], значение среднего коэффициента теплового расширения низкотемпературной модификации $\alpha_{\text{ср}} = 16,9 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$. Авторы этой работы предполагают, что высокотемпературная модификация кристаллизуется в кубической решетке, и приводят для нее значение $\alpha = 22,1 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$. Тепловое расширение монокристаллического селенида олова крайне анизотропно. Значения главных коэффициентов расширения в интервале 300—500° К: $\alpha_a = -26,6 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$; $\alpha_c = 26,7 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$; $\alpha_b = 35,5 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ [510]; т. е. кристалл при нагревании сокращается в направлении, параллельном оси *a*. Средний коэффициент расширения, вычисленный из главных коэффициентов, $\alpha_{\text{ср}} = 12 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$, что меньше значения, полученного в работе [505], на 30%. Кроме того, в высокотемпературной фазе коэффициенты расширения в указанных направлениях не равны друг другу, что противоречит предположению, сделанному в [505], о кубической структуре высокотемпературной модификации. По-видимому, этот вопрос требует дополнительного исследования.

Теллурид олова. При комнатной температуре теллурид олова имеет кубическую решетку типа NaCl. Тепловое расширение теллурида олова изучалось в работах [511, 512] на кварцевом dilatометре Стрелкова. Измерения проводились на монокристалле, содержащем 50,4 ат.% теллура, с учетом отклонения от стехиометрии. Чистота исходных компонент: олово — 99,999%; теллур — 99,98%. При $\sim 77^\circ \text{ К}$ коэффициент расширения имеет нерегулярность в виде перевернутой λ (рис. 195). Природа этой нерегуляр-

ности не установлена. Возможно, она соответствует полиморфному превращению, аналогичному в теллуриде германия. В [513] тепловое расширение SnTe исследовалось емкостным методом. Чистота исходных материалов: $\text{Sn} - 99,999\%$; $\text{Te} - 99,999\%$. Монокристаллический образец содержал $50,4\%$ Te ; концентрация носителей $p \sim 8 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ при 77° K . На кривой $\Delta l/l = f(T)$ авторы не получили никакого излома, который свидетельствовал бы о фазовом превращении. Противоречие результатов работ [512] и [513], возможно, объясняется различным составом исследуемых образцов. Во всяком случае, этот вопрос требует дополнительного тщательного исследования.

Значения коэффициентов расширения теллурида олова, по данным работы [512], приведены в табл. 96.

Халькогениды свинца. Халькогениды свинца кристаллизуются в кубическую решетку типа NaCl . Их тепловое расширение изучалось в работе [514] на кварцевом dilatометре Стрелкова. Исследуемые образцы были сплавлены из компонент чистотой $99,99\%$. Сульфид свинца был менее чистым и содержал $99,9\%$ основного вещества. Коэффициенты расширения всех трех веществ близки друг другу и отличаются не более чем на $1,5 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$. Их значения даны в табл. 96. В [515] приводится значение коэффициента расширения для сульфида свинца при 300° K ($\alpha = 18,69 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$), которое на $\sim 8\%$ ниже значения, данного в табл. 96. В [516] емкостным методом исследовалось тепловое расширение теллурида свинца, полученного из компонент чистотой $99,999\%$. При $T = 300^\circ \text{ K}$ $\alpha = 20,4 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$, что на $\sim 3\%$ выше значения, приведенного в табл. 96. Полученные расхождения носят, по-видимому, методический характер.

Соединения типа $\text{A}_2^{\text{V}}\text{B}_3^{\text{VI}}$

Из соединений этого типа коэффициенты расширения известны только для халькогенидов сурьмы [517]. Соединения Sb_2S_3 и Sb_2Se_3 кристаллизуются в ромбическую решетку; Sb_2Te_3 — в ромбоэдрическую. Измерения коэффициента расширения проводились пикнометрическим методом в температурном интервале $300-500^\circ \text{ C}$ на поликристаллических образцах стехиометрического состава. Средние значения коэффициентов расширения

Таблица 97

Значения линейных коэффициентов теплового расширения соединений типа $\text{A}_2^{\text{V}}\text{B}_3^{\text{VI}}$ ($\alpha \cdot 10^6 \text{ град}^{-1}$)

Соединение	Температурный интервал, $^\circ \text{ K}$	$\alpha_{\text{ср}}$
Sb_2S_3	573—773	17
Sb_2Se_3	573—773	16
Sb_2Te_3	573—773	12

приведены в табл. 97. Из данных табл. 97 следует, что коэффициент расширения соединений уменьшается при замене атома халькогена от серы к теллуру, т. е. при увеличении атомного номера элемента «В». Для соединений $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ закономерность в изменении коэффициентов расширения при замене атома халькогена была обратной.

Соединения типа $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}_2^{\text{VI}}$

Тепловое расширение известно только для одного соединения этого типа: теллурида железа [518]. FeTe_2 кристаллизуется в орторомбическую решетку. Исследования проводились рентгеновским методом в температурном интервале $273-831^\circ \text{ K}$ на образцах двух составов: $\text{FeTe}_{2,00}$ и $\text{FeTe}_{2,10}$.

Образцы были однофазными. Концентрация вакансий в сплаве $\text{FeTe}_{2,10}$, вычисленная из сопоставления рентгеновской плотности с пикнометрической, составляла $\sim 5\%$. Значения коэффициентов расширения для сплава стехиометрического состава приведены в табл. 98. На рис. 196, а показана температурная зависимость главных коэффициентов расширения для обоих образцов. На рис. 196, а видно, что наличие вакансий относительно атомов железа приводит к существенному изменению коэффициентов расширения в направлениях оси «b» и оси «с». Значения α_c и α_b для $\text{FeTe}_{2,10}$ отклоняются в противоположные стороны от значений соответствующих коэффициентов расширения $\text{FeTe}_{2,00}$, т. е. имеют различные температурные зависимости. Объемный коэффициент расширения для сплава стехиометрического состава больше, чем для сплава с отклонением от стехиометрии (см. рис. 196, б).

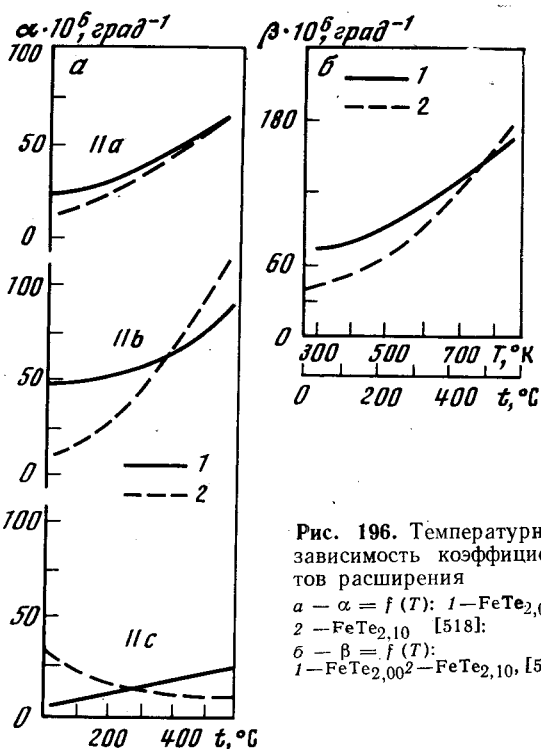


Рис. 196. Температурная зависимость коэффициентов расширения
 а — $\alpha = f(T)$: 1 — $\text{FeTe}_{2,00}$; 2 — $\text{FeTe}_{2,10}$ [518];
 б — $\beta = f(T)$: 1 — $\text{FeTe}_{2,00}$; 2 — $\text{FeTe}_{2,10}$ [518]

Тройные полупроводниковые соединения

Соединения типа $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{IV}}\text{C}_2^{\text{V}}$ являются аналогами двойных соединений типа $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ [463]. Коэффициенты теплового расширения, по данным работы [519], приведены в табл. 99. Из данных табл. 99 следует, что замена элементов «А» или «В» на более тяжелый приводит к увеличению коэффициента расширения. Значения коэффициентов расширения соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{IV}}\text{C}_2^{\text{V}}$ и $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ (см. табл. 80) одного порядка.

Соединения типа $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$, $\text{A}_2^{\text{I}}\text{B}^{\text{IV}}\text{C}_3^{\text{VI}}$ и $\text{A}_3^{\text{I}}\text{B}^{\text{V}}\text{C}_4^{\text{VI}}$ являются аналогами двойных соединений типа $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ [463]. Их коэффициенты расширения приведены в табл. 99 в основном по данным работ [519, 520]. Значения коэффициентов расширения для CuInSe_2 по данным работы [520], на $\sim 24\%$ больше, чем по данным работы [519].

В табл. 99 приведены значения α согласно [521]. Для AgGaTe_2 и AgTlTe_2 значения коэффициентов расширения взяты из работы [522]. Значения коэффициентов расширения тройных соединений по порядку величины

Таблица 98

Значения линейных коэффициентов теплового расширения теллурида железа ($\alpha \cdot 10^6 \text{ град}^{-1}$)

T, °K	FeTe _{2,00}			T, °K	FeTe _{2,00}		
	α_a	α_b	α_c		α_a	α_b	α_c
300	21	46	3	600	38	58	15
400	24	48	7	700	47	68	19
500	30	51	11	800	61	80	22

Значения линейных коэффициентов теплового расширения тройных полупроводниковых соединений

Тип соединения	Соединение	Структура [463]	$\alpha \cdot 10^6$	Температура, °К
$A^{II}B^{IV}C_2^V$	ZnGeAs ₂	Халькопирит	1,0	300
	ZeSnAs ₂		2,3	300
	CdGeAs ₂		3,5	300
	CdSnAs ₂		4,7	300
$A^I B^{III} C_2^{VI}$	CuGaSe ₂	Халькопирит	5,4	300
	CuGaTe ₂		6,9	300
	CuInSe ₂		8,6	300
	AgGaTe ₂		4,2	300—573
	AgInTe ₂		7,3	300
	AgTlTe ₂		12,8	300—340*
$A_2^I B^{IV} C_3^{VI}$	Cu ₂ GeS ₃	Кубическая	7,2	300
	Cu ₂ GeSe ₃	Тетрагональная	8,4	300
	Cu ₂ SnS ₃	Кубическая	7,8	300
	Cu ₂ SnSe ₃	Кубическая	8,9	300
$A_3^I B^V C_4^{VI}$	Cu ₃ AsS ₄	Фаматинит	3,2	300
	Cu ₃ AsSe ₄		9,5	300
	Cu ₃ SbSe ₄		7,1	300
$A^I B^V C_1^{VI}$	CuSbTe ₂	Тип Bi ₂ Te ₃	20,5	300—573
	CuBiSe ₂	ГЦК	20,8	300—520* ¹
	CuBiTe ₂	Тип Bi ₂ Te ₃	25,0	543—673* ¹
	AgSbSe ₂	Тип NaCl	23,0	300—673
	AgSbTe ₂	Тип NaCl	23,0	300—673
			23	300—373* ²
	AgBiTe ₂	Тип Bi ₂ Te ₃	31	400—573* ²
		20	300—393* ³	
		25	410—673* ³	
$A^I B^{VIII} C_2^{VI}$	CuFeS ₂	Халькопирит	17,5	300—373
	CuFeSe ₂		30,0	300—500
			82,0	500—640
	CuFeTe ₂		18	300—473
			70	473—673
	AgFeSe ₂		Тетрагональная	33
AgFeTe ₂	Тетрагональная	23	300—413* ⁵	
		30	433—623	

*¹ При 533—543 °К полиморфное превращение.*² При 393—400 °К полиморфное превращение.*³ При ~400 °К полиморфное превращение.*⁴ При 368—373 °К полиморфное превращение.*⁵ При 413—423 °К полиморфное превращение.

близки значениям коэффициентов расширения соединений типа $A^{II}B^{VI}$ (см. табл. 87).

Тепловое расширение соединения CuInTe₂ подробно было изучено в работе [301] на кварцевом dilatометре Стрелкова. Чистота исходных материалов, из которых сплавлялся образец, была не хуже 99,99%. Значения коэффициентов расширения от 30 до 340° К приведены в табл. 100. Из дан-

Значения линейного коэффициента теплового расширения соединения CuInTe_2 ($\alpha \cdot 10^6 \text{ град}^{-1}$)

$T, ^\circ\text{K}$	α	$T, ^\circ\text{K}$	α	$T, ^\circ\text{K}$	α	$T, ^\circ\text{K}$	α
30	-1,14	100	5,25	160	7,73	240	9,00
40	-0,33	110	5,77	170	8,02	260	9,12
50	0,95	120	6,23	180	8,26	280	9,21
60	2,12	130	6,65	190	8,45	300	9,29
70	3,12	140	7,04	200	8,59	320	9,36
80	3,95	150	7,40	220	8,83	340	9,43
90	4,65						

ных табл. 100 следует, что коэффициент расширения CuInTe_2 при $T \approx 43^\circ \text{K}$ меняет знак и при более низких температурах становится отрицательным. CuInTe_2 кристаллизуется в структуру типа халькопирита, которая является усложненной структурой сфалерита (см. рис. 169). При этом элементарная ячейка последней как бы удваивается, образуя тетрагональную решетку. В идеальном случае отношение $c/a = 2$. Для исследуемого соединения $c/a = 1,98$, т. е. близко к идеальному. Полученные результаты (см. табл. 100) показывают, что подобное усложнение решетки не изменяет существенно фоновый спектр по сравнению с фоновым спектром веществ со структурой типа алмаза и сфалерита (см. гл. 1, § 4). По-видимому, дисперсионные кривые поперечных акустических колебаний имеют горизонтальный участок вблизи границы зоны Бриллюэна и дают существенный отрицательный вклад в параметр Грюнайзена. Какие-либо окончательные выводы делать еще рано, так как для этого недостаточно экспериментального материала.

Значения коэффициентов расширения соединений типа $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}\text{C}_2^{\text{VI}}$ и $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VIII}}\text{C}_2^{\text{VI}}$, по данным работы [522] приводятся в табл. 99; эти данные показывают, что значения коэффициентов расширения соединений этого типа в несколько раз превышают значения тройных соединений аналогов $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$. Это свидетельствует об ослаблении межатомных связей при замене в соединениях $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$ элемента «В» третьей группы на элемент «В» пятой или восьмой групп.

§ 3. Фториды магния и щелочноземельных металлов

Фторид магния имеет тетрагональную структуру типа SnO_2 [523]. Его коэффициенты теплового расширения, вычисленные по температурной зависимости параметров решетки «а» и «с» [524], даны в табл. 101, откуда следует, что тепловое расширение MgF_2 анизотропно. Разность коэффициентов расширения ($\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$) практически остается постоянной в исследованном температурном интервале и равна $\sim 4 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$. Этот факт свидетельствует о том, что анизотропия сил, действующих в кристалле, не зависит от температуры до 900°K .

Фториды щелочноземельных металлов кристаллизуются в структуру типа флюорита. Атомы металла занимают узлы гранцентрированной кубической ячейки; атомы фтора — центры восьми тетраэдрических пустот (см. рис. 169).

Наиболее подробно исследовано тепловое расширение CaF_2 [255, 267, 525, 526]. Основные характеристики этих работ приведены в табл. 102. На рис. 197 показаны значения коэффициентов расширения, полученные различными авторами. Все данные хорошо согласуются между собой. Наибольшее расхождение не превышает 3%.

Значения линейных коэффициентов теплового расширения фторида магния ($\alpha \cdot 10^6 \text{ град}^{-1}$)

$T, ^\circ\text{K}$	α_{\perp}	α_{\parallel}	$T, ^\circ\text{K}$	α_{\perp}	α_{\parallel}
300	(9,44)*	(13,42)*	650	13,32	17,58
350	9,75	13,95	700	14,09	18,39
400	10,17	14,49	750	14,90	19,28
450	10,68	15,04	800	15,77	20,24
500	11,26	15,61	850	16,72	21,26
550	11,90	16,21	900	(17,77)*	(22,33)*
600	12,59	16,86			

* Значения получены интерполяцией.

Характеристика работ по исследованию теплового расширения фторида кальция

Литературный источник	Метод исследования	Температурный интервал, $^\circ\text{K}$	Характеристика образцов
[255], 1915	Интерференционный	77—280	Не охарактеризован
[267], 1964	Рентгеновский	30—320	Чистота 99,9998%
[525], 1967	Интерференционный	20—270	Чистота 99,99998%; основные примеси: Sr— $9,5 \cdot 10^{-5}\%$, Ba— $<1,2 \cdot 10^{-5}\%$, Si— $3 \cdot 10^{-6}\%$, Cl— $<6 \cdot 10^{-6}\%$, Pb— $<5 \cdot 10^{-6}\%$, Na, La, Eu—следы
[526], 1967	Кварцевый dilatометр	40—260	Образцы природные и синтетические; небольшая примесь урана

Значения линейных коэффициентов теплового расширения фторидов щелочноземельных металлов ($\alpha \cdot 10^6 \text{ град}^{-1}$)

$T, ^\circ\text{K}$	CaF_2	SrF_2	BaF_2	$T, ^\circ\text{K}$	CaF_2	SrF_2	BaF_2
20	(0,05)	(0,05)	(0,1)	150	12,50	13,0	13,9
30	0,3	0,4	0,7	160	13,23	13,7	14,5
40	0,8	1,1	1,6	170	13,91	14,3	15,0
50	1,6	2,1	2,9	180	14,53	14,8	15,4
60	2,6	3,3	4,5	190	15,09	15,3	15,8
70	3,78	4,7	6,0	200	15,60	15,7	16,1
80	5,06	6,0	7,4	220	16,59	16,4	16,7
90	6,30	7,3	8,7	240	17,38	16,9	17,2
100	7,52	8,5	9,9	260	17,99	17,3	17,7
110	8,71	9,6	10,9	280	18,45	17,5(270 $^\circ\text{K}$)	17,9(270 $^\circ\text{K}$)
120	9,85	10,6	11,8	300	18,80	—	—
130	10,82	11,5	12,6	320	19,09	—	—
140	11,70	12,3	13,3				

Значения коэффициента расширения приведены в табл. 103. В работе [526] проводилось сравнительное исследование природных и синтетических кристаллов. Их коэффициенты расширения совпали в пределах ошибки эксперимента, так что авторы приводят усредненные значения α (см. рис. 197).

Тепловое расширение SrF_2 и BaF_2 исследовалось в работе [525] интерференционным методом от 20 до 270° К. Образец SrF_2 содержал примесей $5 \cdot 10^{-9}\%$, данных о чистоте BaF_2 в работе нет. Значения коэффициентов расширения приведены в табл. 103, откуда следует, что коэффициенты расширения фторидов щелочноземельных элементов при $T = 20^\circ \text{К}$ имеют очень малые величины, равные $\sim (5 \div 10) \cdot 10^{-8} \text{ град}^{-1}$. Обычно коэффициенты расширения принимают такие значения при температурах ниже 10° К. По-видимому, столь малые коэффициенты расширения этих веществ можно объяснить отрицательным вкладом в тепловое расширение поперечных акустических колебаний фононного спектра¹. Это предположение подтверждается теоретическими работами [528, 529]. В работе [528] была вычислена зависимость от T параметра Грюнрайзена для CaF_2 без учета

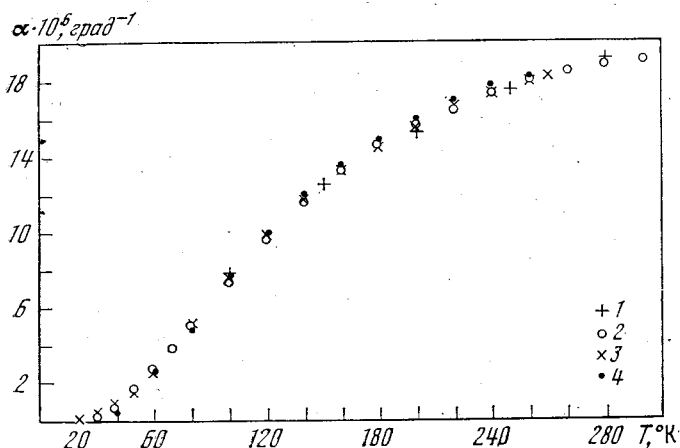


Рис. 197. Зависимость $\alpha = f(T)$ для фторида кальция
1 — [255], 2 — [267], 3 — [525], 4 — [526]

отрицательного вклада поперечных акустических колебаний. В этом приближении оказалось, что параметр Грюнрайзена возрастает при понижении температуры. Более поздние экспериментальные данные [267, 525] не подтвердили результат, полученный в [528]. Учет влияния всех акустических ветвей при расчете γ_0 в работе [529] привел к хорошему согласованию теоретических и экспериментальных значений:

	CaF_2	SrF_2	BaF_2
γ_0 (теор.)	0,84	0,55	-0,03
γ_0 (эксп.)	$0,8 \pm 0,5$	$0,4 \pm 0,3$	$0,2 \pm 0,4$

По-видимому, коэффициенты расширения фторидов щелочноземельных элементов могут иметь отрицательные значения при некоторых температурах ниже 20° К.

В работе [530] был проведен теоретический расчет $\gamma = f(T)$ в квазигармоническом приближении. Теоретические кривые довольно хорошо совпали с экспериментальными данными [525], рис. 198. Параметр Грюнрайзена остается постоянным до 80° К и начинает резко уменьшаться при дальнейшем понижении температуры, достигая значений γ_0 .

Температурная зависимость коэффициентов теплового расширения фторидов щелочноземельных металлов в предположении чисто ионного взаимодействия между атомами была рассчитана в [531]. Теоретические и экс-

¹ Аналогичная ситуация наблюдалась для соединений типа $\text{Mg}_2\text{B}^{\text{IV}}$ со структурой антифлюорита (§ 2). Однако в отличие от $\text{Mg}_2\text{B}^{\text{IV}}$ ветви поперечных акустических колебаний фононного спектра этих веществ не имеют четко выраженного горизонтального участка вблизи границы зоны Бриллюэна [527].

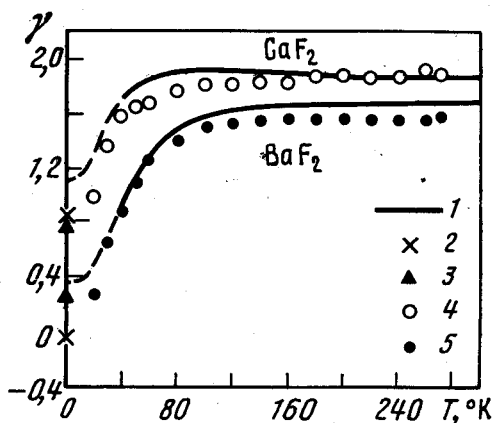


Рис. 198. Зависимость $\gamma = f(T)$ для CaF_2 и BaF_2 .
Теоретические кривые: 1 — [530],
2, 3 — γ_0 [529]; экспериментальные
значения 4, 5 [525]

Экспериментальные значения α хорошо совпали для CaF_2 ($\alpha_{\text{теор}} = 19,0 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$). Наибольшее расхождение для BaF_2 составляет $\sim 15\%$ ($\alpha_{\text{теор}} = 21,0 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$). Сопоставление теоретических и экспериментальных данных показывает, что связи в кристаллах этих веществ носят в основном ионный характер.

§ 4. Кварцевое стекло

Подробные сведения о тепловом расширении стекол даны в [532]. В настоящем параграфе детально рассмотрено тепловое расширение кварцевого стекла, или, как его часто называют, плавленого кварца. Плавленый кварц часто используется в экспериментальной технике. Например, в газовых термометрах на высокие температуры [533]; в дилатометрии (см. гл. 2, § 4) и т. п. Кроме того, плавленый кварц привлекает внимание многочисленных исследователей, так как некоторые его свойства носят аномальный характер [534]: 1) модули Юнга, модули сдвига и отношение Пуассона выше 60°K увеличиваются с температурой; 2) для средних давлений сжимаемость увеличивается при повышении давления; 3) температурный коэффициент коэффициента преломления положительный, в то время как для кристаллического кварца отрицательный; 4) коэффициент теплового расширения имеет значения на порядок меньше по сравнению с коэффициентами теплового расширения других веществ при средних и высоких температурах и при 190°K переходит в область отрицательных значений. По-видимому, аномалии, наблюдающиеся для перечисленных свойств (1—3), появляются в результате чрезвычайно малого коэффициента расширения [535, 536].

На рис. 199 приведены экспериментальные значения для линейного коэффициента теплового расширения по данным различных авторов [225, 533, 536—555]. Характеристика этих работ дана в табл. 104. Из рис. 199 следует, что температурная зависимость α имеет необычный и сложный характер. При низких температурах коэффициент расширения принимает отрицательные значения. Впервые этот факт установлен в работе [537]. Однако температура перехода 227°K была определена неправильно. Почти одновременно в работах [538] и [539] температура перехода была установлена более точно и равнялась 193 и 189°K соответственно. Тщательное исследование, проведенное в работе [255], показало, что температура, при которой коэффициент расширения меняет знак, равняется $197,8^\circ \text{K}$. Однако следует отметить, что температура перехода, хотя и в незначительной степени, зависит от сорта исследуемого плавленого кварца. В настоящее время за температуру перехода можно принять значение, равное $\sim 193^\circ \text{K}$. При понижении температуры коэффициент расширения переходит через глубокий минимум и остается отрицательным до 4°K [536]. Из-за чрезвычайной сложности эксперимента до сих пор остается невыясненным вопрос, с

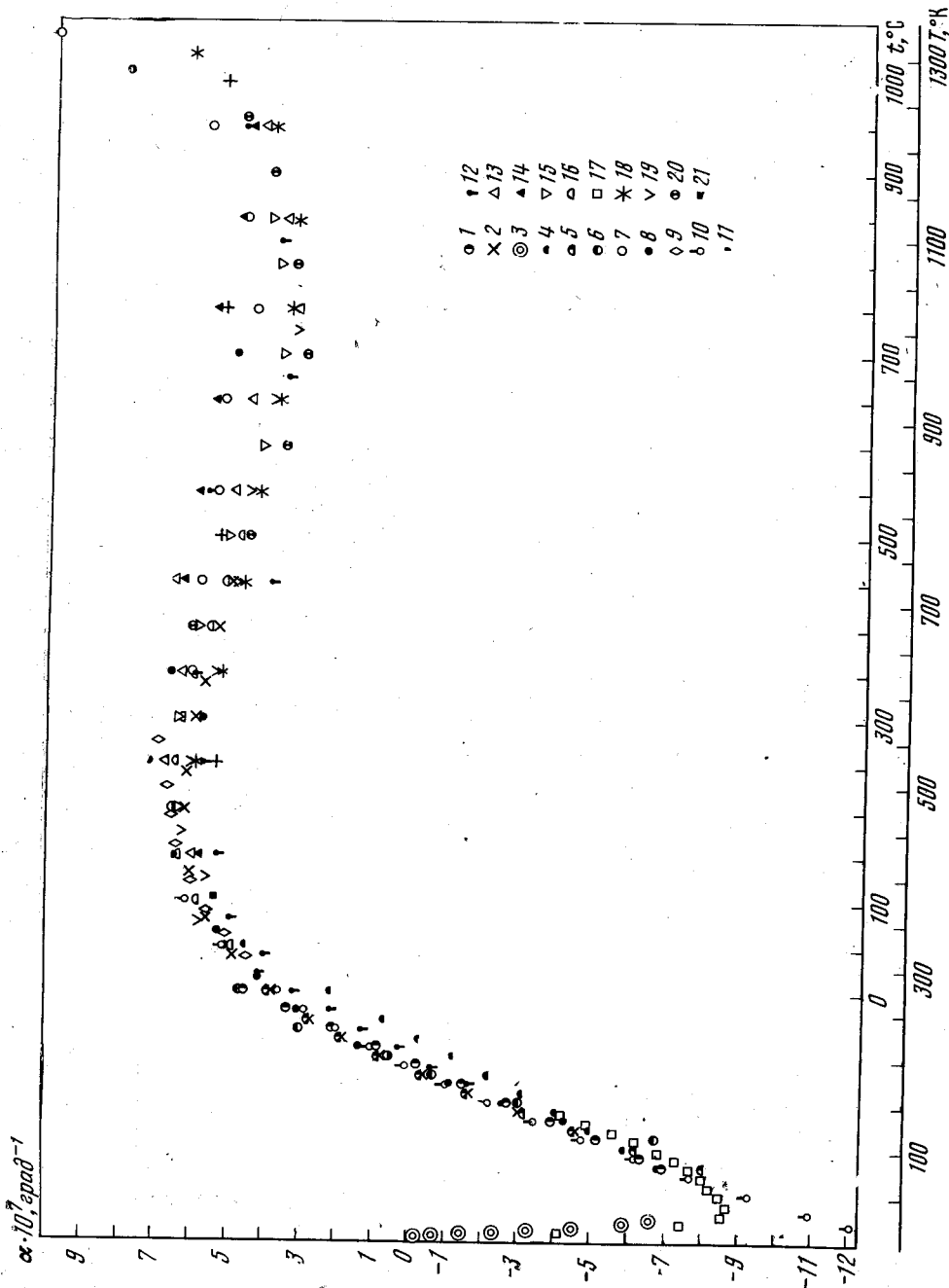


Рис. 199. Зависимость $\alpha = f(T)$ для плавленного кварца (кварцевого стекла)

- 1 — [255],
- 2 — [533],
- 3 — [536],
- 4, 5 — [537, 538],
- 6 — [539, 540],
- 7 — [541],
- 8 — [542],
- 9 — [543, 544],
- 10 — [545],
- 11 — [546],
- 12 — [547],
- 13, 14 — [548],
- 15 — [549],
- 16 — [550],
- 17 — [551],
- 18 — [552],
- 19 — [553],
- 20 — [554],
- 21 — [555]

**Характеристика работ по исследованию теплового расширения
кварцевого стекла (плавленого кварца)**

Литературный источник	Метод исследования	Температурный интервал, °К	Характеристика образцов	Точность
[537, 538]*, 1907	Интерференционный	80—370	1) Кварцевое стекло (Quartzglass) от фирмы Heraeus; 2) плавленый кварц (fused quartz) от Цейсса	
[539, 540], 1907	Интерференционный	110—270	1) Кварцевое стекло (Quartzglass), чистое, но непрозрачное, плотность 2,01 г/см ³ ; 2) кварцевое стекло (Quartzglass), чистое и прозрачное, плотность 2,20 г/см ³	±0,5%
[541], 1910	Интерференционный	300—1370	Плавленый кварц (fused quartz) от Цейсса, очень чистый, совершенно без пузырьков	0,02—0,01% полосы
[542], 1910	Интерференционный	110—1370	Плавленый кварц (fused silica), чистый, прозрачный, отожженный	
[543, 544], 1912, 1913	Интерференционный	270—570	Стеклообразный кварц (vitreous silica)	
[545]*, 1914	Интерференционный	20—373	Кварцевое стекло (quartzglass)	
[255], 1915	Интерференционный	80—290	Кварцевое стекло (quartzglass)	
[546], 1921	Интерференционный	273—773	Кварцевое стекло (quartzglass)	
[547], 1926	Компараторный	150—1273	Приведены средние значения, полученные для 17 образцов (fused quartzglass, fused silica) прозрачных, непрозрачных, отожженных и неотожженных	0,1—1%
[548], 1930	Компараторный	300—1273	1) Прозрачный (Quartzglass) 2) с большим количеством пузырьков (Quartzgut)	
[533], 1941	Интерференционный	120—720	Образец вырезан из кварцевой колбы (Green bulb), используемой в газовом термометре, отожжен так же, как колба	
[549], 1942	Интерференционный	300—1100	Плавленый кварц (fused quartz)	
[550], 1955	Индикаторный	300—773	Плавленый кварц (fused quartzgut)	5%
[551], 1959	Интерференционный	5—140	Оптический стеклообразный кварц (vitreous silica), отожжен при 800 °С	
[555], 1958	—	300—470	Аморфный кварц (amorphous solid), получен облучением кристаллического кварца потоком быстрых нейтронов	
[552], 1963	Компараторный	573—1300	Кварцевое стекло (Quartzglass) четырех сортов: Herasil, Ultra-sil, Heralux, Rotasil (непрозрачный); образцы отожжены в течение 8 час при 1080 °С	±2,5% при 470 °К, ±0,6% при 570 °К, ±0,3% при 670 °С
[536], 1964	Емкостной	4—30	Синтетический кварц (synthetic silica); содержит 0,1 вес. % гидроксила (Spectrosil „В“)	1%
[553], 1965	Интерференционный	300—1070	Плавленый кварц производства фарфорового завода им. Ломоносова	7%

Таблица 104 (окончание)

Литературный источник	Метод исследования	Температурный интервал, °К	Характеристика образцов	Точность
[554], 1969	Компараторный	600—1300	Плавленый кварц (fused quartz) трех сортов: Vitreosil, Spectrosil; от фирмы Toshiba Ceramics	3%

* Данные взяты из [547].

какой стороны, положительной или отрицательной, α подходит к нулю при $T \rightarrow 0$. Однако существуют косвенные указания на то, что коэффициент расширения плавленого кварца остается отрицательным вплоть до 0°К . В работе [556] из упругих данных было показано, что низкотемпературный предел параметра Грюнайзена плавленого кварца $\gamma_0 = -2,36$. Это возможно только в том случае, если при $T \rightarrow 0$ $\alpha \rightarrow 0$ с отрицательной стороны (см. гл. 1, § 3, 4). Наибольшее абсолютное значение коэффициента расширения при температуре $\sim 40^\circ \text{К}$, соответствующей минимуму α , в 1,5 раза превышает значения коэффициента расширения при высоких температурах.

В области высоких температур коэффициент расширения достигает своего наибольшего значения при $T \simeq 500^\circ \text{К}$ после чего при дальнейшем повышении температуры вновь уменьшается и проходит через второй относительный минимум при $T \simeq 1000^\circ \text{К}$. Глубина второго минимума существенно зависит от сорта исследуемого материала. Вторичный быстрый рост коэффициента расширения при $T > 1200^\circ \text{К}$, по-видимому, связан с явлением предплавления.

Значения коэффициента расширения приведены в табл. 105: для температурного интервала $4 \div 20^\circ \text{К}$ по данным работы [536]; для $30 \div 50^\circ \text{К}$ по данным работы [551]; для более высоких температур значения α полученные усреднением по данным различных авторов.

О влиянии сорта плавленого кварца на величину теплового расширения можно судить на основании рис. 200, а, б. Следует сравнивать значения α для различных образцов, полученные одним и тем же автором, чтобы исключить влияние возможных систематических ошибок, появление которых

Таблица 105

Значения линейного коэффициента теплового расширения
плавленого кварца

T, °К	$\alpha \cdot 10^7$	T, °К	$\alpha \cdot 10^7$	T, °К	$\alpha \cdot 10^7$	T, °К	$\alpha \cdot 10^7$
4	-0,20	90	-6,75	220	1,55	700	5,55
6	-0,68	100	-6,10	240	2,50	750	5,15
8	-1,43	110	-5,40	260	3,30	800	4,80
10	-2,35	120	-4,75	280	3,95	850	4,45
12	-3,3	130	-4,05	300	4,50	900	4,20
15	-4,5	140	-3,35	350	5,40	950	3,95
20	-5,9	150	-2,70	400	6,10	1000	3,80
30	-8,54	160	-2,05	450	6,40	1050	3,70
40	-8,67	170	-1,40	500	6,50	1100	3,75
50	-8,46	180	-0,75	550	6,45	1150	4,00
60	-8,25	190	-0,15	600	6,25	1200	4,40
70	-7,80	200	0,45	650	5,95	1250	4,90
80	-7,30						

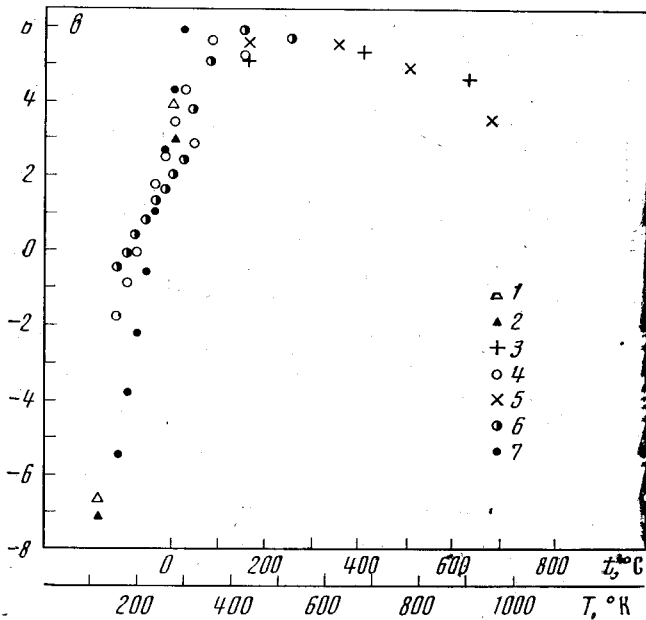
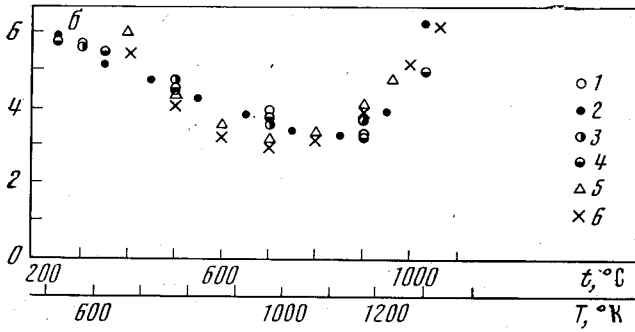
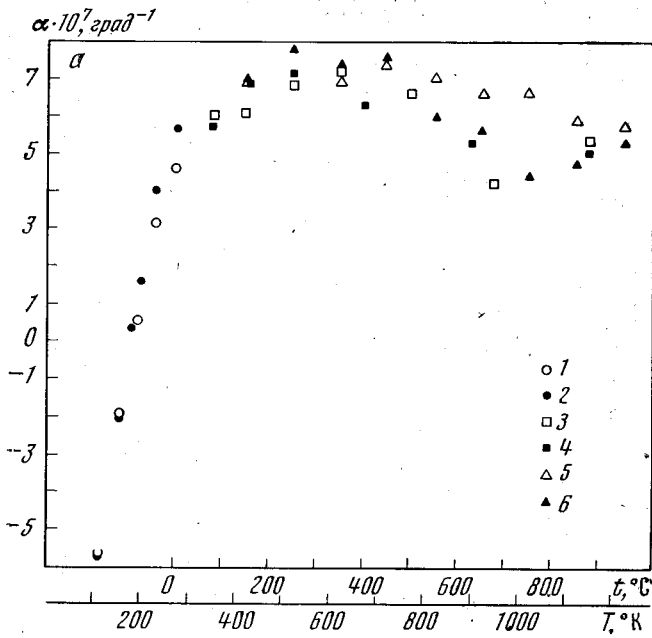


Рис. 200. Зависимость линейного коэффициента расширения плавленого кварца

a — от качества материала: 1, 2 — [539], 3, 4 — [547], 5, 6 — [548], 1, 3, 5 — прозрачный, 2, 4, 6 — непрозрачный

b — от сорта материала: 1, 2, 3, 4 — [552], 5, 6 — [554];

в — от термической обработки:

1 — отожженный, 2 — закаленный в воду от температуры желтого каления [540], 3, 4 — отожженный, 5, 6, 7 — неотожженный [547]

весьма вероятно при измерении столь малых величин, как коэффициент расширения плавленного кварца. Из рис. 200, а следует, что коэффициент расширения прозрачного кварца несколько больше коэффициента расширения непрозрачного при $T > 500^\circ \text{K}$ и меньше при более низких температурах. Коэффициент расширения разных сортов кварца (см. рис. 200, б) в температурной области $500 \div 1300^\circ \text{K}$ различаются не более чем на $\sim 10\%$.

Наиболее стабильным при высоких температурах является качественный кварц [554] (сорт Vitreosil).

В работе [555] исследовалось тепловое расширение аморфного кварца, полученного облучением кристаллического кварца потоком быстрых нейтронов плотностью $1,4 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Значение коэффициента расширения $\alpha = 5,4 \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$, полученное в температурном интервале $300 \div 470^\circ \text{K}$, согласуется со значениями α для плавленного кварца других сортов.

Предварительная тепловая обработка образцов влияет незначительно на коэффициент расширения плавленного кварца (см. рис. 200, в). При низких температурах $T < 270^\circ \text{K}$, коэффициент расширения отожженных образцов слегка больше коэффициента расширения неотожженных. Для более высоких температур сказать что-либо определенное пока нельзя, из-за ограниченности экспериментального материала.

Теоретическое рассмотрение теплового расширения плавленного кварца было проведено в работе [557]. Ближний порядок, который сохраняется в плавленном кварце, представляет собой тетраэдрическое расположение атомов кислорода вокруг атома кремния. При этом каждый атом кислорода связан с двумя атомами кремния и оказывается относительно свободным для колебаний в направлении, перпендикулярном связи Si—O—Si. В работе [558] было показано, что основной вклад в теплоемкость при температурах $\leq 300^\circ \text{K}$ дают именно поперечные колебания атомов кислорода. В связи с этим было сделано предположение о том, что тепловое расширение плавленного кварца при температурах ниже 193°K обусловлено в основном поперечными колебаниями атомов кислорода. В этом случае коэффициент теплового расширения может быть записан в следующем виде:

$$\alpha = -A \left[\frac{\frac{h\nu_t}{kT^2} \exp \frac{h\nu_t}{kT}}{\left(\exp \frac{h\nu_t}{kT} - 1 \right)^2} \right] \frac{d\nu_t}{dr},$$

где A — постоянная; ν_t — частота поперечных колебаний атомов кислорода; r — расстояние между атомами кислород — кремний.

Постоянная A и выражение в квадратных скобках величины существенно положительные. Следовательно, коэффициент расширения может принимать отрицательные значения только в том случае, если производная $\frac{d\nu_t}{dr} > 0$, т. е. если частота поперечных колебаний атомов кислорода возрастает при увеличении расстояния Si—O, что соответствует общей теории отрицательного расширения (см. гл. 1, § 4). Тот факт, что за отрицательное расширение плавленного кварца ответственны атомы кислорода, а не атомы кремния, косвенно подтверждается данными работы [536], в которой изучалось тепловое расширение стекла типа Вусог. Это стекло содержит 96% SiO_2 ; 3% B_2O_3 и менее 1% Al_2O_3 и Na_2O_3 . Небольшое количество атомов бора, которые занимают места атомов кремния, не изменяет заметно характер теплового расширения. Коэффициенты теплового расширения плавленного кварца и стекла типа Вусог отличаются в среднем на $\sim 2\%$ (рис. 201).

В работе [559] для объяснения появления отрицательного коэффициента расширения у плавленного кварца использован другой, более формальный

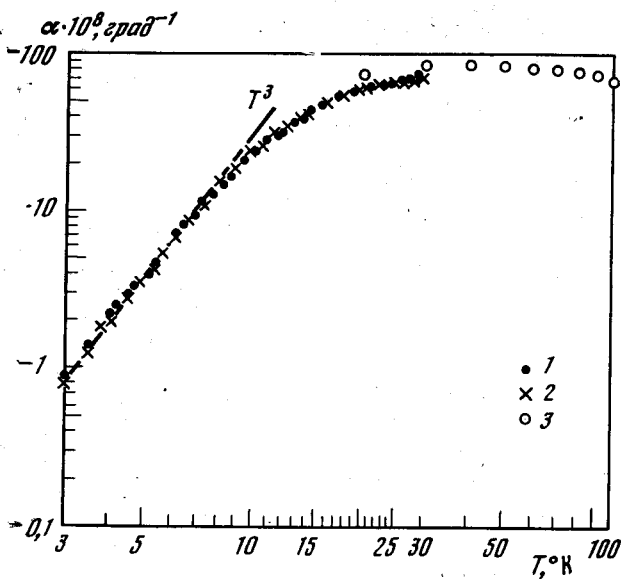
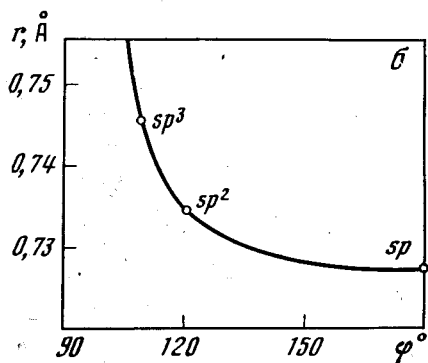
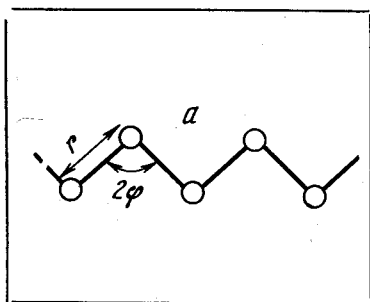


Рис. 201. Сравнение зависимости $\alpha = f(T)$ для плавленого кварца (1), стекла типа Vycor (2) [536] и плавленого кварца (3) [551]

Рис. 202. Теоретическая модель плавленого кварца a — гофрированная цепочка; b — соотношение атомного радиуса r и угла связи при различной степени гибридизации



подход. Известно, что параметр Грюнайзена для j -й моды колебаний γ_j записывается в виде (см. 1, § 3)

$$\gamma_j = - \frac{d \ln \gamma_j}{d \ln V}.$$

Предположим, что для твердых тел типа плавленого кварца объем не является простой функцией от расстояния между ближайшими атомами, а является более сложной функцией внутренней координации, структуры. В частности, для плавленого кварца объем зависит от длины связи Si—O (r); от угла O—Si—O (ϕ); и от угла Si—O—Si (ψ). В связи с этим вместо одного обычного параметра Грюнайзена для j -й моды можно ввести три:

$$(\gamma_j)_r = - \frac{d \ln \gamma}{d \ln r}; \quad (\gamma_j)_\phi = - \frac{d \ln \gamma}{d \ln \phi}; \quad (\gamma_j)_\psi = - \frac{d \ln \gamma}{d \ln \psi}.$$

Один из этих параметров $(\gamma_j)_r$ оказывается отрицательным, но величина его мала и не может определить знак суммарного параметра Грюнайзена γ_j . Однако введенные три параметра не являются независимыми. Связь между ними определяется внутренней координацией структуры и может привести к отрицательному значению γ_j , т. е. к отрицательному коэффициенту расширения (см. гл. 1, § 4). Для наглядности рассмотрим двумерную модель гофрированной цепочки (рис. 202, а). В этом случае параметр Грюнайзена равен

$$\gamma = - \frac{d \ln \gamma}{d \ln L}$$

и может быть выражен в членах

$$\gamma_r = -\frac{d \ln \gamma}{d \ln r}; \quad \gamma_\varphi = -\frac{d \ln v}{d \ln \sin \varphi}.$$

При этом $1/\gamma = 1/\gamma_r + 1/\gamma_\varphi$, так как

$$L = 2nr \sin \varphi; \quad d \ln L = d \ln r + d \ln \sin \varphi,$$

где n — число звеньев цепочки.

Предположим, что в выбранной модели при изменении длины связи r изменяется угол связи φ , т. е.

$$d \ln \sin \varphi = p d \ln r.$$

В этом случае параметры γ_r и γ_φ не являются независимыми и связаны соотношением

$$\frac{1}{\gamma_\varphi} = p \frac{1}{\gamma_r}.$$

Следовательно:

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{1}{\gamma_r} (1 + p). \quad (3.19)$$

Из (3.19) следует, что знак γ определяется не только знаком γ_r , но знаком и величиной параметра p . При $p < -1$, если γ_r положительна, параметр γ становится отрицательным.

Для оценки параметра p рассмотрим структуру плавленного кварца. Тетраэдрические связи между атомами кремния и кислорода осуществляются гибридными орбиталями sp^n , где n принимает значение между 1 и 2; угол связи Si—O—Si равен $\sim 145^\circ$. На рис. 202, б показано соотношение между атомным радиусом и углом связи для различной степени гидридизации, полученное для атома углерода. Если связи Si—O изменяются подобным образом, то, как следует из рисунка, незначительное увеличение длины связи приводит к значительному уменьшению угла связи. Оценка показала, что в этом случае параметр $p \simeq -9$. В результате параметр Грюнайзена оказывается отрицательным, ($\gamma_r > 0$), что приводит к отрицательному коэффициенту теплового расширения.

Большие абсолютные значения отрицательного коэффициента расширения плавленного кварца, возможно, связаны с аномально большой теплоемкостью, которая наблюдается при $T < 50^\circ \text{K}$ и обусловлена существованием оптических мод в фоновом спектре с необычно низкой частотой [560].

В заключение следует отметить, что тепловое расширение плавленного кварца подтверждает общую закономерность появления отрицательного расширения у веществ с открытой структурой, которая характеризуется тетраэдрическим расположением атомов (см. гл. 1, § 4).

§ 5. Тепловое расширение некоторых конструкционных материалов

Стали

Данные о тепловом расширении сталей приведены в работах [561—565]. Состав сталей дан в табл. 106, а значения коэффициентов расширения — в табл. 107, 108. Из табл. 107 следует, что большое содержание хрома в сталях увеличивает их коэффициент расширения почти в 1,5 раза (обр. 23—25). Увеличение содержания никеля до $\sim 20\%$ при том же содержании хрома уменьшает коэффициент расширения (обр. 22, 26). Незначительные добавки молибдена также приводят к некоторому уменьшению коэффициента расширения (обр. 36 по сравнению с обр. 24). В работе [564] исследовался отожженный и закаленный образец одного состава (обр. 41). Коэффициент расширения закаленного образца значительно меньше, чем отожженного (см.

Состав сталей

Номер образца	Содержание элементов, вес. %									Литературный источник
	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	V	Другие элементы	
1 (Ст.3)	0,14— 0,22	0,40— 0,65	0,12— 0,30	≤0,045	≤0,055	—	—	—		[562]
2	0,18	0,33	0,01	—	—	—	—	—		[563]
3	0,252	0,06	0,007	0,012	0,035	—	—	—		[561]
4	0,41	0,64	0,086	0,052	0,061	—	—	—		
5	0,418	0,68	0,23	0,012	0,025	—	—	—		
6	0,47— 0,55	0,50— 0,80	0,17— 0,37	<0,04	<0,04	—	—	—		[562]
7	0,49	1,21	0,12	0,05	0,050	—	—	—		[561]
8	0,59	0,92	0,25	0,024	0,033	—	—	—		
9	1,1	0,3	0,2	0,03	0,02	—	—	—		[563]
10	3,08	—	1,68	—	—	—	—	—		[561]
11	0,94	0,34	0,27	—	—	0,95	—	—		[563]
12	1,28	0,37	—	—	—	0,19	—	—		[561]
13	0,3— 0,4	—	—	—	—	13	—	—		
14	0,380	1,17	0,10	0,055	0,067	—	0,81	—		
15	0,410	1,11	0,115	0,053	0,049	—	2,00	—		
16	0,326	0,78	0,094	0,014	0,035	—	3,59	—		
17	0,388	1,21	1,04	0,10	0,043	—	3,67	—		
18	0,44	0,57	0,161	0,013	0,033	—	—	0,14		
19	0,512	0,42	1,45	0,016	0,021	—	—	—	W—1,58	
20	0,396	0,25	0,095	0,012	0,023	—	—	—	W—3,96	
21	0,20	1,10	—	0,05	0,05	0,5	0,5	—		
22	0,05	1,18	0,62	0,06	0,06	15,3	35,2	—		
23	0,13	0,80	0,54	—	—	16,9	7,25	—		
24	0,08— 0,20	≤2	≤1	—	—	17—19	8—10	—		
25	≤0,08	≤0,2	≤1	—	—	18—20	8—11	—		
26	0,11	1,51	0,42	0,02	0,01	27,2	21,6	—		
27	0,36	0,46	0,09	0,011	0,029	0,57	—	0,12		[561]
28	0,122	0,05	0,846	0,02	0,040	0,85	—	0,23		
29	0,35	1,42	0,20	0,013	0,057	1,00	—	0,11		
30	0,35	0,08	0,110	0,010	0,027	1,17	—	0,14		
31	0,09	0,19	3,70	—	—	1,76	0,005	0,05		
32	0,168	0,01	0,135	0,010	0,026	2,50	0,39	3,94		
33	0,342	0,28	0,094	0,01	0,043	0,82	—	0,26	Cu—2,70	
34	0,144	0,10	0,034	0,03	0,035	1,15	—	0,21	Cu—1,85	
35	0,168	0,08	0,038	0,010	0,029	0,92	—	0,24	Mo 0,64	

Таблица 106 (окончание)

Номер образца	Содержание элементов, вес. %									Литературный источник
	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	V	Другие элементы	
36	≤0,01	≤2	≤1	—	—	16—18	10—14	—	Mo—2÷3	[563]
37	<0,1	0,52	0,48	<0,1	0,28	17,07	0,14	—	Mo—0,32	
38	0,07	1,74	0,56	0,019	0,006	18,65	11,3	—	Nb—0,77	
39	0,09	0,32	0,36	0,01	0,01	12,6	0,12	—	N—0,03; Cu—0,06	
40	0,07	0,43	0,53	—	—	17,0	6,5	—	Al—0,12; Ti—0,37	
41	0,12	0,82	0,15	<0,1	<0,1	16,2	4,5	<0,1	Mo—2,8; Cu—0,23 N<0,1 Ti<0,1; Nb<0,1	[564]
42	0,40	0,50	0,35	—	—	1,6	—	—	Al—1,10; Mo—0,20	[565]

табл. 107). Уменьшение коэффициента расширения объясняется, по-видимому, тем, что закаленный образец состоит в основном из мартенситной фазы, ~ 95%, которая появляется в процессе закалки.

Известно, что при ~ 720° С в сталях происходит фазовое превращение из феррита и цементита в аустенит [566], сопровождающееся изменением объема. Температура и характер фазового превращения существенно зависят от состава сталей. В работах [567, 568] исследовано изменение характера перехода при увеличении содержания углерода от 0,045 до 1,25%. При малом содержании углерода (до 0,76%) фазовый переход происходит с уменьшением объема, при содержании углерода выше 0,76% с увеличением. На рис. 203 показаны характерные кривые $\Delta l/l_0 = f(T)$ [561]. Из приведенных графиков следует, что фазовое превращение при нагреве и охлаждении имеет значительный гистерезис (~ 50°; см. рис. 203, а). Для никелевых сталей гистерезис увеличивается в 2 раза (см. рис. 203, б). Для сталей с большим содержанием кремния (~ 3%) низкотемпературная фаза сохраняется до ~ 1000° С (см. рис. 203, в).

Железоникиелевые сплавы

Тепловое расширение железоникиелевых сплавов существенно зависит не только от состава сплава, но и от тепловой предыстории исследуемого образца. Наиболее чувствительны к тепловой обработке сплавы с большим содержанием железа, в которых наблюдается мартенситное превращение γ -фазы в α -фазу (рис. 204) [569]. Это положение подтверждается, например, рис. 205, на котором представлены кривые относительно удлинения в зависимости от температуры для одного и того же образца с содержанием ~ 29% Ni (табл. 109, обр. 8): 1) при первом охлаждении, что соответствует мартенситному превращению; 2) при повторном охлаждении, когда образец состоял на 95% из мартенситной фазы [564]. При первом охлаждении наблюдается резкое увеличение длины образца, соответствующее мартенситному превращению. При повторном охлаждении, когда образец состоял в основном из α -фазы, кривая $\Delta l/l = f(T)$ носит обычный монотонный характер. Даже в начальной стадии охлаждения, до температуры фазового превращения, наклон кривой 1 на ~ 30% больше наклона кривой 2, т. е. коэффициент расширения исходного образца, находящегося в γ -фазе, больше коэффициента расширения того же образца после превращения его

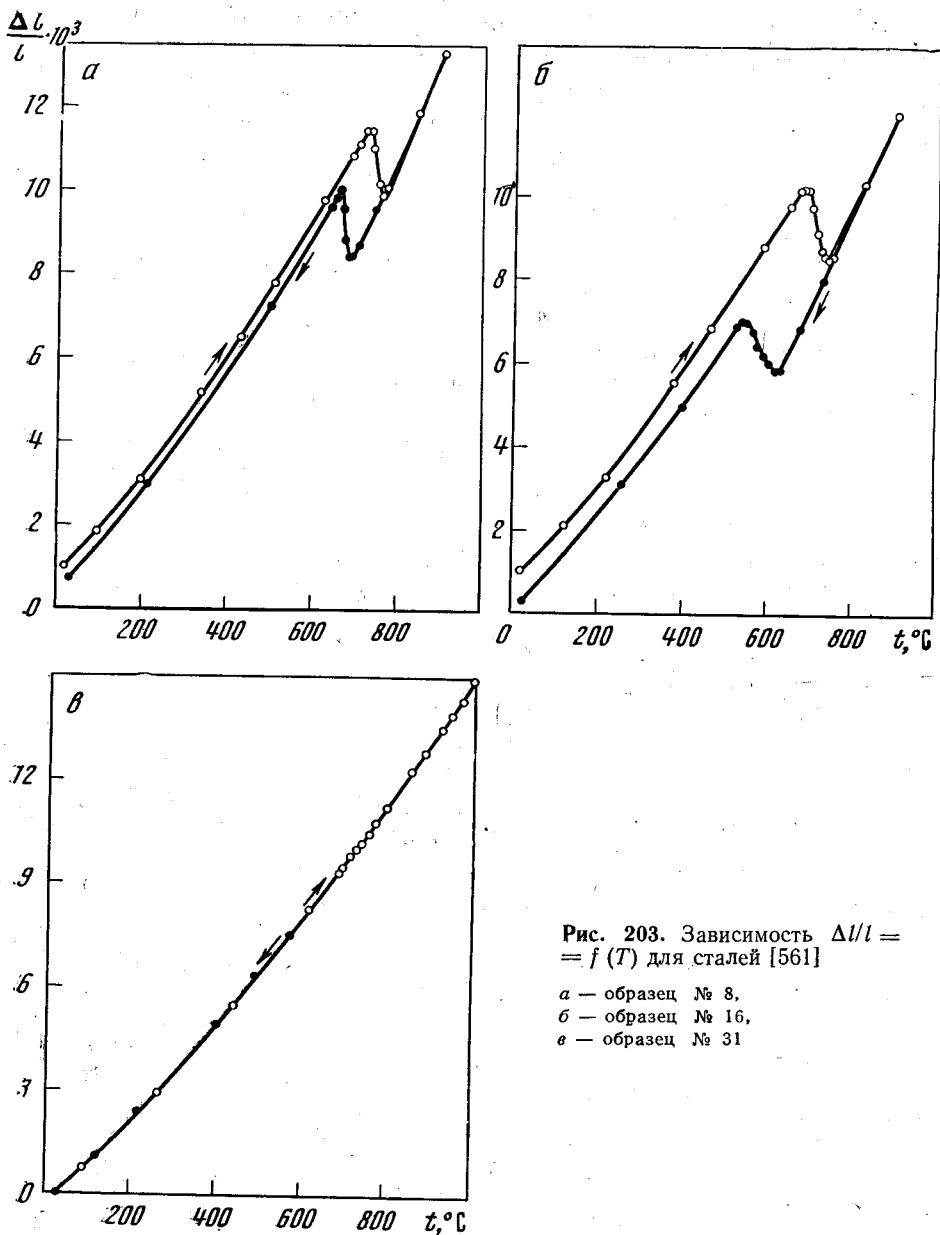


Рис. 203. Зависимость $\Delta l/l = f(T)$ для сталей [561]

а — образец № 8,
 б — образец № 16,
 в — образец № 31

в α -фазу. Согласно работе [570], граница мартенситных превращений проходит вблизи $\sim 34\%$ Ni.

На рис. 206, а показаны температурные зависимости коэффициентов расширения для сплавов различного состава по данным работ [563, 564, 571]. Состав исследованных сплавов дан в табл. 109, значения коэффициентов расширения — в табл. 110. Из рис. 206, а следует, что тепловое расширение довольно сложным образом зависит от состава сплава. Более наглядно это показано на рис. 207, где представлены изотермы теплового расширения железоникелевых сплавов. Изотермы α в данном случае имеют резкий, глубокий минимум для сплавов, содержащих $\sim 36\%$ Ni, которые известны как инварные сплавы. Аномальное изменение свойств для инварных сплавов (низкий коэффициент теплового расширения, большая величина объемной магнитострикции и магнитной восприимчивости в области насыщения и др.) получило название инварной проблемы, которая до настоящего

Значения линейного коэффициента теплового расширения стале́й (низкие температуры) ($\alpha \cdot 10^6 \text{ град}^{-1}$)

Т, °К	1*	2	6	9	11	22	23	24	25	26	36	37	38	39	40	41		42
																отожж.	закал.	
10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
20	—	—	—	—	—	—	—	—	0,02	—	—	0,12	—	—	—	—	0,18	—
30	—	0,3	—	—	—	—	—	0,5	0,62	—	0,38	—	—	0,2	—	—	0,58	0,04
40	—	0,8	—	—	—	—	—	1,4	1,1	—	0,80	—	—	0,4	—	—	1,26	0,21
50	—	1,4	—	—	—	—	—	2,7	2,3	—	1,38	—	—	0,9	—	—	2,20	0,61
60	—	2,3	—	—	—	—	—	4,3	4,3	—	2,05	—	—	1,6	—	—	3,33	1,15
70	—	3,1	—	—	—	—	—	6,5	6,1	—	2,77	—	—	2,4	—	—	4,55	1,86
80	—	4,0	—	—	—	—	—	8,3	7,5	—	3,49	—	—	3,2	—	—	5,79	3,50
90	4,57	4,8	—	—	—	—	—	9,6	8,7	—	4,19	—	—	4,0	—	—	6,97	—
100	5,50	5,5	4,15	6,9	6,6	5,6	9,6	10,4	9,6	8,9	4,83	9,4	9,4	4,7	5	—	8,06	5,02
110	6,29	—	5,60	7,2	6,9	6,3	10,1	—	9,6	9,1	—	9,8	9,8	—	—	—	—	—
120	6,97	6,8	6,30	7,8	7,3	7,5	11,0	—	10,9	9,8	—	10,5	10,5	6,0	5	—	9,90	6,27
130	7,53	—	6,97	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
140	8,03	7,8	7,56	8,3	7,6	8,5	11,8	12,4	12,0	10,7	12,1	6,85	11,3	7,0	6	—	11,2 ₉	7,26
150	8,48	—	8,03	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
160	8,88	8,7	8,37	8,9	8,2	9,3	12,5	13,2	12,8	11,4	12,7	7,58	12,1	7,7	7	—	12,3 ₄	8,10
170	9,24	—	8,64	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
180	9,56	9,4	8,87	9,8	8,9	10,1	13,1	13,8	13,4	12,1	13,2	8,18	12,8	8,3	7	—	13,1 ₃	8,78
190	9,84	—	9,09	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
200	10,0 ₉	9,9	9,30	10,4	9,7	10,8	13,6	14,5	14,0	12,7	13,6	8,68	13,4	8,8	8	—	13,7 ₄	9,35
220	10,5 ₁	10,4	9,69	11,3	10,6	11,5	14,1	15,2	14,5	13,2	14,1	9,10	14,0	9,2	8	—	14,2 ₂	9,80
240	10,8 ₈	10,8	10,0 ₃	12,0	11,3	12,1	14,5	16,0	14,9	13,6	14,5	9,47	14,6	9,5	9	—	14,6 ₁	10,2 ₀
260	11,2 ₁	11,1	10,3 ₄	12,6	11,7	12,7	15,0	16,7	15,3	14,0	15,0	9,79	15,0	9,8	9	—	14,9 ₃	10,5 ₄
280	11,5 ₂	11,5	10,6 ₄	12,9	12,0	13,2	15,4	17,4	15,6	14,3	15,4	10,08	15,4	10,1	10	—	15,2 ₁	—
300	11,7 ₆	11,9	10,9 ₄	13,3	12,1	13,8	15,8	18,1	16,0	14,6	15,8	—	15,7	10,4	10	—	—	—
320	12,0 ₅	—	11,2 ₄	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
340	12,2 ₉	—	11,5 ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

* Указанные номера соответствуют номерам образцов табл. 106.

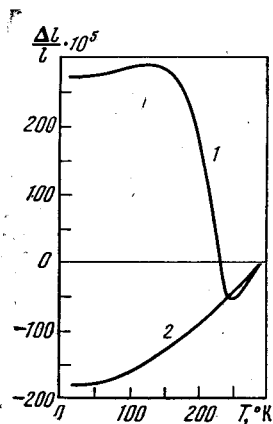
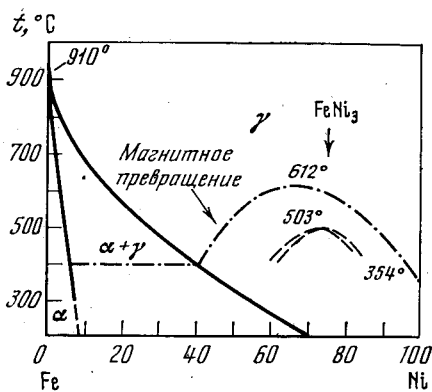


Рис. 204. Диаграмма состояния Fe—Ni

Рис. 205. Зависимость $\Delta L/L = f(T)$ при мартенситном превращении железо-никелевого сплава (содержание Ni — 29%) [564]

1 — первое охлаждение, 2 — второе охлаждение

времени привлекает внимание многочисленных исследователей. Тепловое расширение инвара изучалось в работах [133, 561, 564, 571—573]. Для исследований в работе [564] использовался индикаторный метод, в [133, 573] — емкостной, в [572] — интерференционный, в [571] — кварцевый dilatометр Стрелкова. Состав исследуемых образцов дан в табл. 109. На рис. 206, б представлены результаты, полученные разными авторами. Из рис. 206, б следует, что коэффициент теплового расширения инвара имеет сложную температурную зависимость. При температурах ниже 60° К коэффициент расширения становится отрицательным и сохраняет отрицательные значения до ~ 3° К. Впервые на этот факт было указано в работе

Таблица 108

Значения линейных коэффициентов теплового расширения сталей (высокие температуры) ($\alpha \cdot 10^6 \text{ град}^{-1}$)

Δt °C	$t_{\text{ср}}$ °C	3*	4	5	7	8	10	12	13	14	15	16	17
25—100	62,5	11,1	11,1	9,4	11,3	11,1	8,4	11,0	10,0	11,2	11,6	10,9	11,6
100—200	150	12,0	12,2	12,0	12,2	12,5	11,7	11,6	10,6	12,7	11,9	11,5	12,0
200—300	250	14,2	14,3	14,3	14,2	14,6	14,2	13,6	12,0	14,3	14,0	13,6	13,2
300—400	350	15,5	15,8	15,3	16,3	15,4	15,6	15,1	12,6	15,2	16,2	15,2	14,2
400—500	450	15,9	15,7	16,4	17,7	16,1	14,3	16,3	13,5	16,2	15,7	15,1	15,2
500—600	550	16,6	16,0	17,1	15,4	16,8	—	16,1	13,9	16,7	16,5	15,7	15,6
600—700	650	16,9	16,6	16,8	16,7	16,6	—	17,0	13,7	16,4	16,4	—	—

Δt °C	$t_{\text{ср}}$ °C	18	19	20	21	27	28	29	30	31	32	33	34	35
25—100	62,5	11,2	10,4	11,1	12,3	11,8	11,6	12,4	11,0	11,1	10,8	11,6	11,2	11,3
100—200	150	12,4	12,1	12,0	12,9	12,6	12,5	12,8	12,3	12,4	11,7	12,6	12,6	11,8
200—300	250	14,3	13,7	14,0	14,2	14,4	13,7	14,4	14,8	13,3	13,5	14,2	13,8	13,9
300—400	350	15,4	15,9	15,1	15,9	15,1	14,6	15,1	15,6	14,0	14,0	16,0	15,6	15,3
400—500	450	16,4	15,7	15,7	16,2	16,0	15,2	15,9	15,9	15,6	14,5	15,9	15,6	15,7
500—600	550	16,5	16,1	16,4	16,5	16,6	16,0	15,9	16,5	16,0	14,4	16,4	16,0	16,6
600—700	650	16,8	—	16,5	16,8	16,8	15,8	16,2	16,2	16,9	—	16,9	16,7	16,1

* Указанные номера соответствуют номерам образцов табл. 106.

Состав железоникелевых сплавов

Номер образца	Содержание элементов, вес. %											Состояние	Литературный источник
	Ni	Mn	Si	C	S	P	Se	N	Другие элементы				
1	35,99	0,81	0,35	<0,1	<0,1	<0,1	0,17	—	0—12÷15			После холодного волочения	[564]
2	36,04	—	—	<0,1	<0,1	<0,1	—	0,1	0<0,1			Горячекатаный	[564]
3												Отожженный	[138, 316]
4												Закалка в воду от 1100 °С, двойной отпуск в течение 8 час при 315 °С, в течение 48 час при 95 °С	[572]
5	36	—	Следы	0,003	0,003	0,002	—	—	Al — следы				[571]
6	33,7	0,97	0,72	0,42	—	—	0,01	—	Cr — 0,09; Co — 0,05			Отожженный в атмосфере He в течение часа при 1100 °С, закалка в воду, затем двойной отпуск на воздухе в течение 8 час при 307 °С, охлажден до 95 °С, выдержка при этой температуре 48 час	[573]
7	34,52	—	—	0,14	—	—	—	—	—			Отожженный	[561]
8	28,45	0,51	0,91	<0,1	<0,1	—	—	—	Si — 0,20			Содержание марганца 95%	[564]
9	50,39	0,40	0,28	<0,1	<0,1	<0,1	—	—	Cr, Co, Mo <0,1			Отожженный	[564]
10	78,63	0,51	0,19	<0,1	<0,1	<0,1	—	—	Mo <0,1			Горячекатаный	[564]
11	42	0,8	—	—	—	—	—	—	—			Отожженный	[563]
12	34	<0,3	<0,02	<0,03	—	—	—	—	Co <0,4; Mg <0,05; Si <0,001			1 — отожженный 2 — подвергнут холодной обработке давлением после закалки 3 — Подвергнут холодной обработке	[570, 576]

Значения линейных коэффициентов теплового расширения железоникелевых сплавов ($\alpha \cdot 10^6 \text{ град}^{-1}$)

T, °K	Содержание никеля, вес. %						Δt °C	t_{cp} °C	Ni, вес. %
	7 ⁹ [564]	50 [564]	42 [563]	36 [571, 572]	36 [564]	29 [564]			34,5 [567]
	№ 10*	№ 9	№ 11	№ 4,5	№ 2	№ 8			№ 7
5	—	—	—	-0,5 ₄	—	—	25—100	62,5	3,7
10	0,03**	0,02**	—	-1,0 ₇	—	0,02**	100—200	150	8,4
15	—	—	—	-1,5 ₀	—	—	200—300	250	14,1
20	0,21	0,18	—	-1,7 ₁	-0,16	—	300—400	350	16,6
25	—	—	—	-1,8 ₀	—	—	400—500	450	18,4
30	0,64	0,55	—	-1,7 ₈	-0,12	0,38	500—600	550	18,8
35	—	—	—	-1,6 ₅	—	—	600—700	650	19,1
40	1,34	1,15	—	-1,3 ₅	0,00	0,82			
50	2,23	1,94	—	-0,6 ₅	0,34	1,41			
60	3,22	2,83	—	0,0 ₄	0,77	2,12			
70	4,23	3,74	0,9	0,6 ₀	1,13	2,87			
80	5,18	4,61	1,2	0,9 ₆	1,39	3,63			
90	6,04	5,39	1,5	1,2 ₁	1,64	4,36			
100	6,80	6,08	1,7	1,4 ₂	1,88	5,02			
110	—	—	1,9	1,5 ₅	—	—			
120	8,05	7,17	2,1	1,6 ₀	2,28	6,16			
130	—	—	2,2	1,5 ₇	—	—			
140	8,99	7,96	2,4	1,4 ₈	2,50	7,06			
160	9,72	8,54	2,6	1,2 ₁	2,48	7,75			
180	10,29	8,97	2,95	0,8 ₈	2,20	8,30			
200	10,76	9,30	2,8	0,5 ₆	1,69	8,74			
220	11,15	9,57	2,2	0,2 ₅	1,07	9,11			
240	11,48	9,79	1,8	0,0 ₄	0,58	9,41			
260	11,77	9,98	2,0	-0,0 ₈	0,62	9,68			
280	12,02	10,14	2,6	0,0 ₂	1,30	9,90			
300	12,24**	10,28**	—	0,2	—	10,11**			

* Номера сплавов соответствуют номерам образцов табл. 106.

** Значения полученные экстраполяцией.

[574]. При более высоких температурах коэффициент расширения достигает максимума, вновь понижается и проходит через второй относительный минимум при $T \sim 250 \div 260^\circ \text{K}$. Значительное расхождение данных работы [564] с остальными в основном объясняется разной термической обработкой образцов (см. табл. 109). Значения коэффициентов расширения приведены в табл. 110.

В работе [575] исследовалось тепловое расширение холоднокатаной инварной жести. Обнаружена анизотропия теплового расширения в направлениях, параллельном и перпендикулярном направлению прокатки: $\Delta\alpha = \alpha_{\perp \text{н.п.}} - \alpha_{\parallel \text{н.п.}} = 1,6 \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$ при температуре $T \sim 300^\circ \text{K}$.

Отрицательный коэффициент расширения инвара в области низких температур объясняется, видимо, большим отрицательным значением магнитного вклада в тепловое расширение (см. гл. 1, § 6), который понижает коэффициент расширения при средних температурах и становится доминирующим при низких. Температурная зависимость магнитного вклада может быть вычислена для двух моделей ферромагнетизма [572]: 1) модель коллективизированных электронов; 2) $s-d$ обменная модель. Первая модель приводит к линейной зависимости α_m от температуры; вторая без учета магнетон-

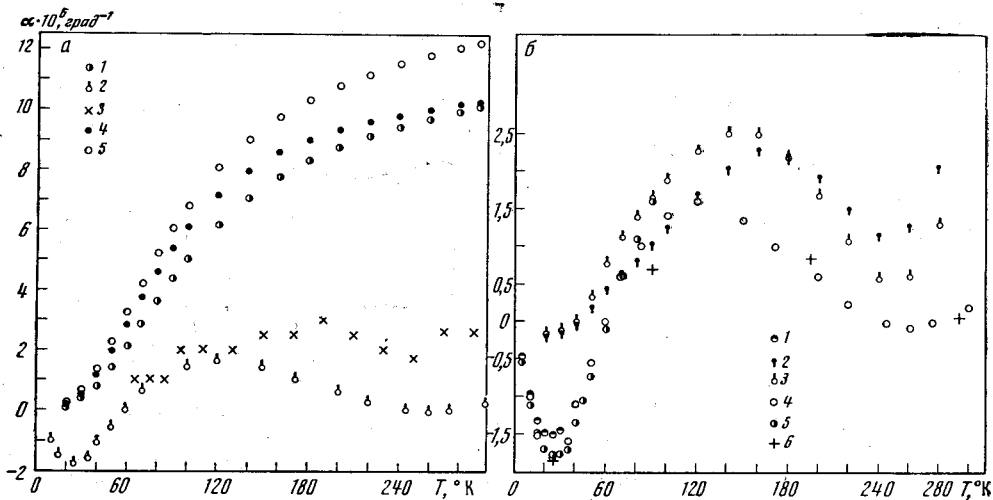


Рис. 206. Зависимость $\alpha = f(T)$ для

а — железоникелевых сплавов:

1 — 29% Ni [564], 2 — 36% Ni [571], 3 — 42% Ni [563], 4 — 50% Ni [564], 5 — 79% Ni [564]

б — инвара:

1 — [133, 316], 2, 3 — [564], 4 — [571], 5 — [572], 6 — [573]

фононного взаимодействия — к зависимости $T^{3/2}$. Электронный вклад в данном случае не учитывается, так как он много меньше магнитного. На рис. 208 показана зависимость $\alpha/T^3 = f(T^{-n})$ для $n = 2$ (модель коллективизированных электронов) и $n = 3/2$ (обменная модель). О правильности выбора модели будет свидетельствовать линейность функции α/T^3 при определенном значении n . Из рис. 208 следует, что при $n = 3/2$ α/T^3 отклоняется от линейности в области низких температур, в то время как при $n = 2$ линейность сохраняется при всех температурах. Следовательно, модель коллективизированных электронов лучше описывает температурную зависимость коэффициента расширения. Однако окончательный выбор модели для описания ферромагнетизма в железоникелевых сплавах пока сделать нельзя, так как при использовании ($s-d$)-модели в расчетах не учитывалось магн-фононное взаимодействие, которое может быть большим.

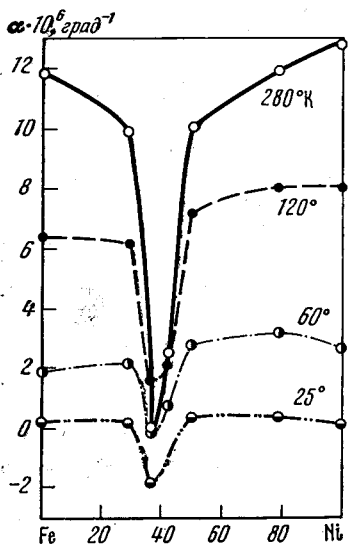
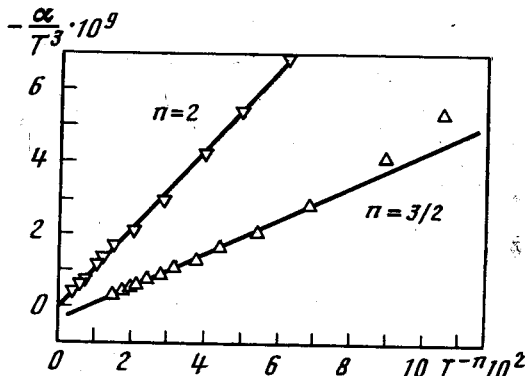


Рис. 207. Изотермы линейного коэффициента теплового расширения железо-никелевых сплавов

Рис. 208. Зависимость $[-\alpha/T^3 = f(T^{-n})]$ для инвара [572]



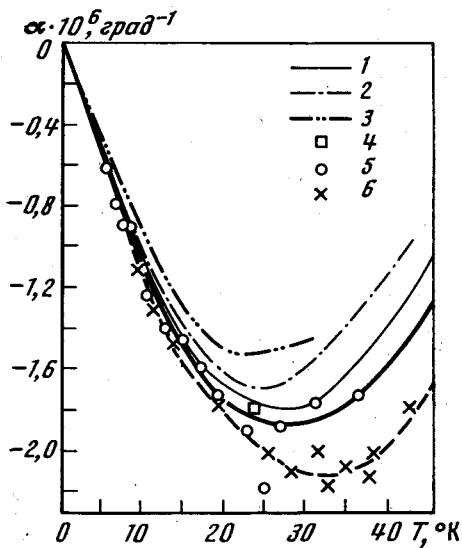


Рис. 209. Зависимость $\alpha = f(T)$ для инвара

1 — $H = 0$, отожженный [572],
 2 — $H = 0$ [571], 3 — $H = 0$ [574];
 4 — $H = 0$, отожженный [573,]
 5 — $H = 21,6$ кэ, отожженный [573], 6 — $H = 21,6$ кэ, холодно-деформированный [573]

При температурах $T \leq 25^\circ \text{K}$ коэффициент расширения можно записать в аналитическом виде [133, 572]: $\alpha = -10,6 \cdot 10^{-8} T + 5 \cdot 10^{-11} T^3$, где первый член соответствует магнитному, а второй — решеточному вкладу в тепловое расширение.

Причина появления аномальных свойств у инваров, т. е. в железоникелевых сплавах в узком интервале концентраций никеля, до настоящего времени не получила однозначного объяснения. Прежде всего обращает на себя внимание тот факт, что инварные сплавы расположены вблизи границы существования области мартенситных превращений на фазовой диаграмме системы железо — никель (рис. 204). Исходя из этого факта и из результатов исследований влияния термообработки на свойства граничных сплавов, в работах [570, 576] для инваров была предложена следующая модель. α -фаза в виде зародышей дисперсно распределена в матрице из γ -фазы. Образование такой структуры сопровождается возникновением больших внутренних напряжений вокруг α -зародышей. Возникшие напряжения приводят к сильному размазыванию спонтанной магнетострикции по температуре. В этой области магнитный вклад компенсирует тепловое расширение решетки. Эта модель подтверждается экспериментом работы [570]. В сплавах, содержащих 32—34% Ni, после холоднойковки или многократного прохождения через мартенситное превращение появляются «инварные свойства» — малый коэффициент теплового расширения.

Можно предположить, что холодная ковка или многократное прохождение через фазовый переход способствуют «накоплению» внутренних напряжений, что в конце концов приводит к появлению сильного парамагнетизма.

Более распространенной является точка зрения, изложенная в работах [577, 578]. Исходное предположение основано на том факте, что ионы железа в гранцентрированной кубической решетке переходят в антиферромагнитное состояние. В железоникелевых сплавах в зависимости от концентрации может быть стабильной антиферромагнитная или ферромагнитная структура. Естественно предположить, что между полностью ферромагнитными и полностью антиферромагнитными должны существовать сплавы, в которых часть ионов железа имеет антипараллельные спины. Расчет, проведенный в [577], показал, что такой «скрытый» антиферромагнетизм появляется в сплавах с концентрацией никеля меньше 50 ат.%. Более четкая граница изменения магнитных свойств ионов Fe в системе железо — никель указана в работе [578]. «Скрытый» антиферромагнетизм является основной причиной аномалий физических свойств инварных сплавов.

Дальнейшее развитие этих представлений дано в работе [579].

В заключение следует остановиться на результатах работы [573], в которой исследовалось тепловое расширение инвара (табл. 109, обр. 6) в магнитных полях ~ 20 кэ. В результате оказалось, что величина коэффициента расширения практически не изменяется при наложении магнитного поля (рис. 209).

Приложение

Схема вычисления относительного удлинения (см. также гл. 2, § 1, п. 1,3)

Расчет основан на соотношении (2.2), из которого следует:

$$\alpha \Delta_i T = \Delta_i l / l,$$

здесь индекс i обозначает, что удлинение $\Delta_i l$ относится к i -му температурному интервалу $\Delta_i T$.

Относительное удлинение в некотором широком температурном интервале складывается из относительных удлинений в интервалах $\Delta_i T$:

$$\frac{\Delta l}{l_x} = \frac{\sum_i \Delta_i l}{l},$$

где l_x — соответствует длине образца при начальной температуре интервала, в котором проводится вычисление¹.

При расчете предполагаем, что α не изменяется в интервале $\Delta_i T$. Если значение α относится к температуре T_i , то границы интервала $\Delta_i T$ определяются соотношениями $(T_i + T_{i-1})/2$ и $(T_{i+1} + T_i)/2$, а величина интервала

$$\Delta_i T = (T_{i+1} - T_{i-1})/2.$$

Примеры:

1) Значения α даны через равные температурные интервалы

$T, ^\circ\text{K}$	$\alpha \cdot 10^6$ град ⁻¹	$\Delta_i T, ^\circ\text{K}$	$\frac{\Delta_i l}{l} \cdot 10^6$	$T, ^\circ\text{K}$	$\alpha \cdot 10^6$ град ⁻¹	$\Delta_i T, ^\circ\text{K}$	$\frac{\Delta_i l}{l} \cdot 10^6$
300	10	250 ÷ 350	1000	500	12	450 ÷ 550	1200
400	11	350 ÷ 450	1100	600	13	550 ÷ 650	1300

$$\frac{\Delta l}{l_{250} ^\circ\text{K}} = 4,6 \cdot 10^{-3} \text{ в температурном интервале } 250\text{--}650 ^\circ\text{K}.$$

2) Значения α даны через различные температурные интервалы

$T, ^\circ\text{K}$	$\alpha \cdot 10^6$ град ⁻¹	$\Delta_i T, ^\circ\text{K}$	$\frac{\Delta_i l}{l} \cdot 10^6$	$T, ^\circ\text{K}$	$\alpha \cdot 10^6$ град ⁻¹	$\Delta_i T, ^\circ\text{K}$	$\frac{\Delta_i l}{l} \cdot 10^6$
300	10	275 ÷ 325	500	450	11,5	425 ÷ 475	575
350	10,5	325 ÷ 375	525	500	12	475 ÷ 550*	900
400	11	375 ÷ 425	550	600	13	550 ÷ 650	1300

$$\frac{\Delta l}{l_{275} ^\circ\text{K}} = 4,35 \cdot 10^{-3} \text{ в температурном интервале } 275\text{--}650 ^\circ\text{K}.$$

* Для точного расчета следует брать значение α , соответствующее средней температуре интервала, т. е. 512,5 °K, а не 500 °K, это значение можно получить линейной интерполяцией.

¹ Замена l_x на l не вносит существенной ошибки.

ЛИТЕРАТУРА

1. *D. Bijl, H. Pullan.* Philos. Mag., 1954, 45, N 312, 290.
2. *D. J. Pastine.* Phys. Rev., 1965, 138, N 3A A767.
3. *T. H. K. Barron.* Philos. Mag., 1955, 46, 720.
4. *A. K. Singh, P. K. Sharma.* Phys. Status Solidi, 1968, 28, N 2, 643.
5. *K. G. Bansigir.* J. Appl. Phys., 1968, 39, N 8, 4024.
6. *G. K. Horton.* Canad. J. Phys., 1961, 39, N 2, 263.
7. *S. S. Mitra, S. K. Joshi.* J. Chem. Phys., 1961, 34, N 4, 1462.
8. *D. B. Sirdeshmukh.* J. Appl. Phys., 1966, 37, 3910.
9. *D. B. Sirdeshmukh.* Current Sci., 1967, 36, N 14, 372.
10. *А. П. Насековский.* Изв. вузов, Физика, 1967, № 7, 76.
11. *А. П. Насековский.* Изв. вузов, Физика, 1969, № 1, 65.
12. *G. Ablers, N. E. Phillips.* Univ. Calif. Lawrence Radiat. Lab., 1963, N 10706, 42.
13. *F. Simon, R. Bergmann.* Z. phys. Chem., 1930, B, 8, 268.
14. *A. E. Owen, G. I. Williams.* Proc. Phys. Soc., 1954, A67, N 418A, 895.
15. *W. B. Pearson.* Canad. J. Phys., 1954, 32, 708.
16. *E. Mäntysalo.* Phys. Letters, 1965, 16, N 1, 17.
17. American institute of Physics Handbook. D. E. Gray (Ed.). N. Y., 1963.
18. *E. B. Hagen.* Ann. Phys., 1883, 19, 436.
19. *J. Dewar.* Proc. Roy. Soc., 1902, A70, 237.
20. *L. Hackspill.* C. r. Acad. sci. Paris, 1911, 152, 259.
21. *E. A. Griffiths, E. Griffiths.* Proc. Phys. Soc., 1915, 27, 477.
22. *S. Siegel, S. L. Quimby.* Phys. Rev., 1938, 54, 76.
23. *E. Schmid, G. Fritsch, E. Lüscher.* Z. angew. Phys., 1969, 27, N 1, 35.
24. *W. B. Pearson.* A handbook of lattice spacings and structures fo metals and alloys. N. Y. Pergamon Press, 1958.
25. *R. Feder, H. P. Charbnau.* Phys. Rev., 1966, 149, N 2, 464.
26. *C. E. Moufort, C. A. Swenson.* J. Phys. Chem. Solids, 1965, 26, 291.
27. *F. M. Kelly, W. B. Pearson.* Canad. J. Phys., 1955, 33, 17.
28. *W. Schreiter.* Seltene Metalle, Bd. I. Leipzig, 1960.
29. Solid State Phys., 1964, 16, 314.
30. *D. C. Wallace.* Phys. Rev., 1968, 176, N 3, 832.
31. *R. S. Srivastava, K. Singh.* Phys. Status Solidi, 1970, 39, N 1, 25.
32. *P. K. Sharma, N. Singh.* Phys. Rev. B, Solid State, 1970, 1, N 12, 4635.
33. *D. C. Wallace.* J. Appl. Phys., 1970, 41, N 13, 5055.
34. *R. M. Buffington, W. M. Latimer.* J. Amer. Chem. Soc., 1926, 48, 2305.
35. *H. Adenstedt.* Ann. Phys., 1936, 26, 69.
36. *F. C. Nix, D. MacNair.* Phys. Rev. 1941, 60, 597.
37. *H. Esser, T. Eusterbrock.* Arch. Eisenhüttenwesen, 1941, 14 (7), 341.
38. *W. Hume-Rothery, K. W. Andrews.* J. Inst. Metals, 1942, 68, 19.
39. *Th. Rubin, H. W. Altman, H. L. Johnston.* J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, 5289.
40. *D. Bijl, H. Pullan.* Physica, 1955, 21, 285.
41. *R. O. Simmons, R. W. Balluffi.* Phys. Rev., 1957, 108, 218.
42. *G. Robbrecht, E. Jacobs, C. Iserentaut.* C. r. Acad. sci. Paris, 1962, 254, N 11, 1960.
43. *И. Е. Лексина, С. И. Новикова.* ФТТ, 1963, 5, вып. 4, 1094.
44. *R. H. Carr, R. D. McCammon, G. K. White.* Proc. Roy. Soc., 1964, 280, N 1380, 72.
45. *D. B. Fraser, A. C. Hollis Hallett.* Canad. J. Phys., 1965, 43, N 2, 193.
46. *D. A. Channing, S. Weintroub.* Canad. J. Phys., 1965, 43, N 5, 955.
47. *G. V. Banton, S. Weintroub.* Cryogenics, 1968, 8, N 6, 354.
48. *И. И. Лифанов, Н. Г. Шерстюков.* Измерительная техника, 1968, № 12, 39.
49. *J. F. Kos, J. L. G. Lamarche.* Canad. J. Phys. 1969, 47, N 22, 2509.
50. *P. D. Pathak, N. G. Vasavade.* J. Phys., 1970, C3, N 2, L 44.
51. *R. F. Cooper, B. Yates.* Cryogenics, 1970, 10, N 5, 442.
52. *F. N. D. D. Pereira, C. H. Barnes, G. M. Graham.* J. Appl. Phys., 1970, 41, N 13, 5050.
53. *T. A. Hahn.* J. Appl. Phys., 1970, 41, N 13, 5096.
54. *F. G. Awad, D. Gagan.* Cryogenics, 1971, 11, N 5, 414.
55. *А. А. Аматыни, Е. Б. Шевченко.* Труды Метрологических институтов СССР. Исследования в области тепловых измерений, 1974.
56. *G. K. White.* Philos. Mag., 1961, 6, N 66, 815.
57. *H. Ebert.* Z. Phys., 1928, 47, 712.
58. *A. Eucken, W. Dannöhl.* Z. S. Elektrochem., 1934, 40, 814.
59. *W. Hume-Rothery, P. W. Reynolds.* Proc. Roy. Soc., 1938, A167, 25.
60. *F. C. Nix, D. MacNair.* Phys. Rev., 1942, 61, N 1—2, 74.
61. *E. A. Owen, G. I. Williams.* J. Scient. Instrum., 1954, 31, 49.
62. *N. Waterhouse, B. Jates.* Cryogenics, 1968, 8, N 5, 267.
63. *M. E. Straumanis, C. L. Woodard.* Acta crystallogr., 1971, A27, N 6, 549.
64. *Л. С. Палатник, А. Т. Пугачев, В. Т. Бойко, В. М. Брацькин.* Изв. АН СССР, серия физ., 1967, 31, № 3, 478.
65. *Ю. И. Петров, Ю. И. Федоров.* Докл. АН СССР, 1967, 175, № 6, 1325.
66. *J. B. Austlin.* Physics, 1932, 3, 240.
67. *B. N. Dutta, B. Dayal.* Phys. Status Solidi, 1963, 3, N 3, 473.

68. J. F. Kos, G. L. Lamerche, L. Savary Phys. Letters, 1968, A 28, N 3, 219.
69. Sugawara Hideaki, Nagano Toyokazu, Kinbara Akira Cunky. J. Vacuum Soc. Japan, 1971, 14, N 7, 260.
70. P. Jongenburger. Phys. Rev., 1957, 106, N 1, 66.
71. G. Borelius. Arkiv fys., 1959, 16, 119.
72. G. B. Mitra, S. K. Mitra. Indian J. Phys., 1962, 36, 200.
73. G. Collins. Philos. Mag., 1963, 8, N 86, 323.
74. I. Biro. Acta phys. Acad. sci. hung., 1961, 13, N 1, 99.
75. I. Biro. Acta phys. Acad. sci. hung., 1963, 16, N 2, 181.
76. R. P. Gupta, P. K. Sharma, S. Pal. Phys. Status Solidi, 1966, 18, N 1, 119.
77. S. K. Sangal. Acta phys. et chem. Szeged, 1969, 15, N 1—2, 35.
78. J. G. Collins. Suomalais tiedekat. toimituks, 1966, Sar. AVI, N 210, 239.
79. В. К. Григорович. Периодический закон Менделеева и электронное строение металлов. М., изд-во «Наука», 1966.
80. P. Hidnert, W. T. Sweney. U. S. Bur. Stand. Sci. Paper, 1927, 22, N 565, 533.
81. Г. Ф. Косолапов, А. К. Трапезников. ЖЭТФ, 1936, 6, вып. 6, 577.
82. E. A. Owen, T. L. Richards. Phil. Mag., 1936, 22, 304.
83. H. D. Erfling. Ann. Phys., 1939, 34, N 2, 136.
84. L. Losana. Alluminio, 1939, 8, 67.
85. P. Gordon. J. Appl. Phys., 1949, 20, 908.
86. R. M. Treco. J. Metals, 1950, 188, 1274.
87. R. W. Meyerhoff, J. F. Smith. J. Appl. Phys., 1962, 33, N 1, 219.
88. В. А. Финкель, И. И. Папиров. ФММ, 1968, 26, вып. 6, 1108.
89. E. Goens, E. Schmid. Phys. Z., 1936, 37, 385.
90. J. D. Hanawalt, L. K. Frevel. Z. Kristallogr., 1937, 98, 84.
91. G. V. Raynor, W. Hume-Rothery. J. Inst. Metals, 1939, 65, 379.
92. K. Andress. Cryogenics, 1961, 2, N 2, 93.
93. G. K. White. Phys. Letters, 1964, 8, N 5, 294.
94. R. D. McCammon, G. K. White. Philos. Mag., 1965, 11, N 114, 1125.
95. K. Andress. Phys. kondens. Mater., 1964, 2, 294.
96. H. D. Erfling. Ann. Physik, 1942, 41, 467.
97. B. T. Bernstein, J. F. Smith. Acta crystallogr., 1959, 12, N 5, 419.
98. P. G. Cath., O. L. Steenis. Z. techn. Phys., 1936, 17, 239.
99. M. Atoji, J. E. Schirber, C. A. Swenson. J. Chem. Phys., 1959, 31, 1628.
100. P. F. Messer, S. Weintraub. Philos. Mag., 1965, 11, N 114, 1127.
101. D. A. Channing, S. Weintraub. Canad. J. Phys., 1965, 43, N 7, 1328.
102. E. Grüneisen, E. Goens. Z. Phys., 1924, 29, 141.
103. E. A. Owen, E. L. Jates. Philos. Mag., 1934, 17, 113.
104. W. P. Staner. Phys. Rev., 1942, 61, 653.
105. В. Ф. Гачковский, П. Г. Стрелков. ЖЭТФ, 1937, 7, вып. 4, 545.
106. T. H. K. Barron, R. W. Munn. Philos. Mag., 1967, 15, N 133, 85.
107. E. A. Owen, E. W. Roberts. Philos. Mag., 1936, 22, 290.
108. Г. Ф. Косолапов, А. К. Трапезников. ЖЭТФ, 1935, 5, вып. 8, 729.
109. C. W. Garland, J. Silverman. Phys. Rev., 1960, 119, N 4, 1218.
110. R. W. Munn. Adv. Phys., 1969, 18, N 75, 515.
111. R. Feder, A. S. Nowick. Phys. Rev. B, 1972, 5, N 4, 1244.
112. G. Carpenter, F. H. Oakley. Philos. Mag., 1931, 12, 511.
113. E. Grüneisen, O. Sckell. Ann. Physik, 1934, 19, 387.
114. D. M. Hill. Phys. Rev., 1935, 48, 620.
115. J. E. Schirber, C. A. Swenson. Phys. Rev., 1961, 123, N 4, 1115.
116. A. H. Cook. Brit. J. Appl. Phys., 1956, 7, N 8, 235.
117. Л. И. Миркин. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов., М., Физматгиз, 1961.
118. C. S. Barrett. Acta crystallogr., 1957, 10, 58.
119. J. F. Smith, C. L. Arbogast. J. Appl. Phys., 1960, 31, N 1, 99.
120. T. R. Long, C. S. Smith. Acta metallurg., 1957, 5, N 4, 200.
121. G. A. Alers, J. R. Neighbours. J. Phys. Chem. Solids, 1958, 7, N 1, 58.
122. R. Srinivasan, R. Ranyi Rao. J. Phys. Chem. Solids, 1972, 33, N 2, 491.
123. Metals Handbook, v. I. T. Lyman (Ed.). Ohio Metals Park Novelty, 1961.
124. B. F. Figgins, G. O. Jones, D. P. Riley. Philos. Mag., 1956, 1, 747.
125. D. F. Gibbons. Phys. Rev., 1958, 112, N 1, 136.]
126. C. P. Abbiss, E. Huzau, G. O. Jones. Proc. 7 Internat. Conf. Low Temperature Phys. Toronto, 1960.
127. E. Huzan, C. P. Abbiss, G. O. Jones. Philos. Mag., 1961, 6, N 62, 277.
128. П. Г. Стрелков, С. И. Новикова. ПТЭ, 1957, № 5, 105.
129. A. Kochanovska. Physica, 1949, 15, 191.
130. F. L. Uffelman. Philos. Mag., 1930, 10, 633.
131. K. Andres, H. Rohrer. Helv. phys. acta, 1961, 34, 398.
132. P. G. Klemens. Phys. Rev., 1960, 120, N 3, 843.
133. J. G. Collins, G. K. White. Thermal expansion of solids.— In: «Progress in Low Temperature Physics», v. IV, 1964, p. 450.
134. Ю. И. Петров. ФТТ, 1963, 5, вып. 9, 2461.
135. R. Feder, A. S. Nowick. Phys. Rev., 1958, 109, N 6, 1959.
136. S. Prakash, S. K. Joshi. Physica, 1970, 47, N 3, 452.
137. R. O. Simmons, R. W. Balluffi. Phys. Rev., 1960, 117, N 1, 52.
138. A. J. C. Wilson. Proc. Phys. Soc., 1942, 54, 487.

139. F. H. Spedding, J. J. Hanak, A. H. Daake. *J. Less-Common Metals*, 1961, **3**, 110.
140. В. А. Финкель, В. В. Воробьев. Кристаллография, 1968, **13**, вып. 5, 550.
141. F. Trombe, M. Foëx. *C. r. Acad. sci. Paris*, 1943, **217**, 501.
142. F. Barson, S. Legvold, F. H. Spedding. *Phys. Rev.*, 1957, **105**, N 2, 418.
143. K. Andres. *Phys. Rev.*, 1968, **168**, N3, 708.
144. F. Barson, S. Legvold, F. M. Spedding. Low temperature dilatometric study of same rare earth metals, 1953.
145. F. H. Spedding, A. H. Daake. The rare earths. N. Y., London, Wiley, 1961.
146. K. Andres. *Phys. Rev. Letters*, 1963, **10**, N 6, 223.
147. A. A. Gomes, A. M. De Graaf. *Phys. Letters*, 1964, **8**, N 4, 246.
148. F. Trombe, M. Foëx. *C. r. Acad. sci. Paris*, 1952, **235**, 42.
149. J. R. Banister, S. Legvold, F. H. Spedding. *Phys. Rev.*, 1954, **94**, N 5, 1140.
150. R. R. Birss. *Proc. Roy. Soc.*, 1960, **255**, N 1282, 398.
151. T. Wakiyama, R. M. Buzorth. *J. Phys. Soc. Japan*, 1962, **17**, N 10, 1670.
152. R. M. Buzorth, T. Wakiyama. *J. Phys. Soc. Japan*, 1963, **18**, N 1, 97.
153. F. J. Darnell. *Phys. Rev.*, 1963, **130**, N 5, 1825.
154. Ю. В. Ергин. ЖЭТФ, 1965, **48**, вып. 4, 1062.
155. К. П. Белов, М. А. Белянчикова, Р. З. Левитин, С. А. Никитин. Редкоземельные ферро- и антиферромагнетики. М., изд-во «Наука», 1966.
156. Дж. Най. Физические свойства кристаллов. М., ИЛ, 1960.
157. V. A. Finkel, J. N. Smirnov, V. V. Vorobjov. *Phys. Status Solidi*, 1967, **23**, N 1, K97.
158. G. Will, R. Nathans, H. A. Alperin. *J. Appl. Phys.*, 1964, **35**, 1045.
159. S. H. Lin. *Phys. Rev.*, 1962, **127**, N 6, 1889.
160. L. Alberts. *J. Appl. Phys.*, 1968, **39**, N 2, pt 1, 581.
161. F. Trombe, M. Foëx. *C. r. Acad. sci. Paris*, 1952, **235**, 163.
162. F. J. Darnell, E. P. Moore. *J. Appl. Phys.*, 1963, **34**, 1337.
163. A. E. Clark, R. M. Buzorth, B. F. Desavage. *Phys. Letters*, 1963, **5**, N 2, 100.
164. J. J. Rhyne. *Phys. Rev.*, 1967, **154**, N 2, 266.
- 165—166. В. А. Финкель, М. И. Палатник. ЖЭТФ, 1970, **59**, вып. 5 (II), 1518.
167. F. J. Darnell. *Phys. Rev.*, 1963, **132**, 6, N 3, 1098.
168. J. Muheim. *Helv. phys. acta*, 1964, **37**, N 7/8, 636.
169. J. J. Tonnie, K. A. Gschneidner, F. H. Spedding. *J. Appl. Phys.*, 1971, **42**, N 9, 3275.
170. W. Kroll. *Metallwirtschaft*, 1939, **18**, 79.
171. J. A. Marples. *Acta crystallogr.*, 1965, **18**, N 4, 815.
172. P. Lehr, J. P. Langeron. *C. r. Acad. sci. Paris*, 1955, **241**, N 17, 1130.
173. J. B. Bridge, C. M. Schwartz, D. A. Vaughan. *Trans. AIME*, 1956, **206**, 1282.
174. J. B. Bridge, C. M. Schwartz, D. A. Vaughan. *J. Metals*, 1957, **9**, N 4, Sec. 2, 532.
175. P. Chiotti, H. H. Klepfer, R. W. White. *Trans. ASM*, 1959, **51**, 772.
176. L. T. Lloyd. *J. Nucl. Mater.*, 1961, **3**, N 1, 67.
177. A. F. Schuch, H. L. Laqner. *Phys. Rev.*, 1952, **86**, 803.
178. A. Hough, J. A. C. Marples, M. J. Mortimer, J. A. Lee. *Phys. Letters*, 1968, **A27**, N 4, 222.
179. C. S. Barrett. *Phys. Rev.*, 1963, **129**, N 2, 625.
180. Н. Т. Чеботарев. Атомная энергия, 1961, **10**, вып. 1, 43.
181. J. H. O. Varley. *Proc. Roy. Soc.*, 1956, **A237**, N 1210, 413.
182. E. S. Fisher, H. J. Mc Skimin. *Phys. Rev.*, 1961, **124**, 67.
183. T. H. Geballe, B. T. Matthias, K. Andres, E. S. Fisher, T. F. Smith, W. H. Zachariasen. *Science*, 1966, **152**, 755.
184. W. H. Zachariasen. *Acta crystallogr.*, 1952, **5**, N 5, 664.
185. F. H. Ellinger. *J. Metals*, 1956, **8**, N 10, 1256.
186. W. H. Zachariasen, F. H. Ellinger. *Acta crystallogr.*, 1955, **8**, N 7, 431.
187. W. H. Zachariasen, F. H. Ellinger. *Acta crystallogr.*, 1959, **12**, N 10, 175.
188. Н. Т. Чеботарев. Атомная энергия, 1959, **7**, вып. 1, 68.
189. Н. Т. Чеботарев, А. В. Безносикова. Атомная энергия, 1959, **7**, вып. 6, 68.
190. А. Коффинберри, Ф. И. Ионфельд, С. И. Креймер, У. Н. Майнер, Ф. Х. Эллигер, П. О. Эллиот, В. О. Струбинг. Труды Второй междунар. конфер. по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1958). Избр. докл. иностр. ученых, т. 6.— Ядерные горючие и реактивные материалы. М., Атомиздат, 1959, 157.
191. R. Lallemand. *J. Phys. Chem. Solids*, 1963, **24**, N 12, 1617.
192. M. B. Waldrom. *Atom. Nucl. Energy*, 1957, **8**, N 10, 383.
193. С. Т. Конобеевский, Н. Т. Чеботарев. Атомная энергия, 1961, **10**, вып. 1, 50.
194. Дж. А. Ц. Марилес, Д. М. Пул, Г. К. Уильямсон. Труды Второй междунар. конфер. по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1958). Избр. докл. иностр. ученых, т. 6— Ядерные горючие и реактивные материалы. М., Атомиздат, 1959, 142.
195. K. A. Gschneidner, R. O. Elliott, J. T. Weber. *Acta metallurg.*, 1963, **11**, N 8, 947.
196. D. B. McWhan, B. B. Cunningham, J. C. Wallmann. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1962, **24**, 1025.
197. T. W. Richards, S. Boyer. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1921, **43**, 274.
198. E. V. Wernon, S. Weintraub. *Proc. Phys. Soc.*, 1953, **66B**, 887.
199. C. A. Swenson. *Phys. Rev.*, 1955, **100**, N 6, 1607.
200. A. Schneider, G. Heymer. *Z. anorg. und allgem. Chem.*, 1956, **286**, 118.
201. J. F. Smith, V. L. Schneider. *J. Less-Common Metals*, 1964, **7**, 17.

202. J. G. Collins, J. A. Cowan, G. K. White. *Cryogenics*, 1967, 7, N 4, 219.
203. J. Graham. *J. Inst. Metals*, 1955, 84, 86.
204. V. T. Deshpande, Ram Rao Powar. *Acta crystallogr.*, 1969, A25, N 3, 415.
205. N. Madaiah, G. M. Gaham. *Canad. J. Phys.*, 1964, 42, 221.
206. M. E. Straumanis, R. B. Rao, W. J. James. *Z. Metallkunde*, 1971, 62, N 6, 493.
207. R. W. Munn. *Acta crystallogr.*, 1970, A26, N 1, 161.
208. B. S. Chandrasekhar, J. A. Rayne. *Phys. Rev.*, 1961, 124, N 4, 1011.
209. J. L. Olsen, H. Rohrer. *Helv. phys. acta*, 1957, 30, 49.
210. A. Schulze. *Z. Metallkunde*, 1930, 22, 308.
211. J. Spreadborough, J. W. Christian. *Proc. Phys. Soc.*, 1959, 74, N 5, 609.
212. D. N. Williams. *Trans. Metallurg. Soc. AIME*, 1961, 221, N 2, 411.
213. J. A. Cowan, A. T. Pawlowich, G. K. White. *Cryogenics*, 1968, 8, N 3, 155.
214. H. W. Altman, T. Rubin, H. L. Johnston. *Ohio State Univ. Cryogenic Techn. Reports*, 1957, 264—27.
215. Rom Rao Pawar, V. T. Deshpande. *Acta crystallogr.*, 1968, A 24, № 2, 316
216. P. Hidnert. *J. Res. NBS*, 1943, 30, N 2, 101.
217. K. Andres. 8-th Internat. Conf. Low Temperature Phys. London, 1963, 397.
218. W. Kroll. *Metallwirtschaft*, 1939, 18, 79.
219. G. B. Skinner, H. L. Johnston. *J. Chem. Phys.*, 1953, 21, N 8, 1383.
220. В. М. Амоненко, П. Н. Вьюгов, В. С. Гуменюк. *ТБТ*, 1964, 2, вып. 1, 29.
221. J. Goldak, L. T. Lloyd, C. S. Barrett. *Phys. Rev.*, 1966, 114, N 2, 478.
222. J. C. Counterne, G. Cizeron. *J. Nucl. Mater.*, 1966, 20, N 1, 75.
223. J. C. Counterne, G. Cizeron. *J. Nucl. Mater.*, 1969, 32, N 2, 310.
224. Б. П. Бродский, Б. Е. Неймарк. *Изв. АН СССР, Металлы*, 1971, № 6, 221.
225. B. V. Argent, G. J. Milne. *J. Less-Common Metals*, 1960, 2, N 2—4, 154.
226. R. G. Ross, W. Hume-Rothery. *J. Less-Common Metals*, 1963, 5, N 3, 258.
227. M. P. Krug, B. E. Davis. *J. Less-Common Met.*, 1970, 22, N 3, 363.
228. M. D. Burdick, B. Zweig. *J. Res. NBS*, 1951, 47, 35.
229. W. H. Martin, F. Entwisle. *J. Nucl. Mater.*, 1963, 10, N 1, 1.
230. N. S. Pasor, J. D. McClelland. *J. Phys. Chem. Solids*, 1960, 15, N 1—2, 17.
231. J. B. Nelson, D. P. Riley. *Proc. Phys. Soc.*, 1945, 57, 477.
232. F. Entwisle. *Phys. Letters*, 1962, 2, N 5, 236.
233. A. C. Bailey, B. Yates. *J. Appl. Phys.*, 1970, 41, N 13, 5088.
234. E. G. Steward, B. P. Cook. *Nature*, 1960, 185, N 4706, 78.
235. E. A. Kellett, B. P. Richards. *J. Nucl. Mater.*, 1964, 12, N 2, 184.
236. E. A. Kellett, B. P. Richards. *J. Appl. Crystallogr.*, 1971, 4, N 1, 1.
237. D. P. Riley. *Proc. Phys. Soc.*, 1945, 57, 486.
238. B. T. Kelly, P. L. Walker. *Carbon*, 1970, 8, N 2, 211.
239. B. T. Kelly. *J. Nucl. Mater.*, 1970, 35, N 1, 51.
240. G. E. Bason. *J. Appl. Chem.*, 1956, 6, N 11, 477.
241. A. L. Sutton, V. C. Howard. *J. Nucl. Mater.*, 1962, 7, N 1, 58.
242. R. J. Price, J. C. Bokros. *J. Appl. Phys.*, 1965, 36, N 6, 1897.
243. J. B. Mason, R. H. Knibbs. *J. Nucl. Energy*, 1964, 18, 311.
244. Дж. Окада. Сб. «Графит как высокотемпературный материал». М., изд-во «Мир», 1964, 65, 77.
245. Ю. С. Вергильев, А. Н. Деев, В. А. Тырин, Э. Ю. Лукина, Б. Н. Борисов. Сб. трудов № 2 «Конструкционные материалы на основе графита». М., изд-во «Металлургия», 1966, 99.
246. Э. Ю. Лукина, Б. К. Дымов, Г. Н. Багров. Сб. трудов № 5 «Конструкционные материалы на основе графита». М., изд-во «Металлургия», 1970, 89.
247. Э. Ю. Лукина, Б. К. Дымов. Сб. «Терлофизические свойства твердых веществ». М., изд-во «Наука», 1971, 21.
248. R. S. Krishnan. *Proc. Indian Acad. Sci.*, 1946, A-24, 33.
249. M. A. Straumanis, E. Z. Aka. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, 73, 5643.
250. J. Thewlis, A. R. Davey. *Philos. Mag.*, 1956, 1, N 5, 409.
251. И. И. Кожина, С. С. Толкачев. *Вестник Ленинградск. ун-та*, 1965, № 10, 91
252. С. И. Новикова. *ФТТ*, 1960, 2, вып. 7, 1617.
253. W. C. Röntgen. *Münch. Ber.*, 1912, 361.
254. М. И. Сохор, В. Д. Витол. *Кристаллография*, 1969, 14, вып. 4, 734.
255. S. Valentiner, J. Wallot. *Ann. Physik* (4), 1915, 46, 837.
256. M. E. Straumanis, E. Z. Aka. *J. Appl. Phys.*, 1952, 23, 330.
257. M. E. Fine. *J. Chem. Phys.*, 1953, 21, 1427.
258. Н. Н. Супота, А. У. Шлег. *Докл. АН БССР*, 1959, 3, № 10, 403.
259. L. Maisse. *J. Appl. Phys.*, 1960, 31, N 1, 211.
260. R. R. Birss, R. J. Horne. *Proc. Phys. Soc.*, 1960, 75, Pt. 5, № 485, 793.
261. R. O. A. Hall. *Acta crystallogr.*, 1961, 14, 1004.
262. R. H. Carr, R. D. McCammon, G. K. White. *Phil. Mag.*, 1965, 12, N 115, 157.
263. С. И. Новикова, П. Г. Стрелков. *ФТТ*, 1959, 1, вып. 12, 1841.
264. W. B. Gauster. *J. Appl. Phys. (USA)*, 1973, 44, N 3, 1089.
265. B. N. Dutta. *Phys. Status Solidi*, 1962, 2, 984.
266. P. W. Sparks, C. A. Swenson. *Phys. Rev.*, 1967, 163, N 3, 779.
267. D. N. Batchelder, R. O. Simmons. *J. Chem. Phys.*, 1964, 41, 2324.
268. С. И. Гащенко, А. В. Тонконог, А. М. Рудич. Сб. «Кремний и германий», вып. 2. М., изд-во «Металлургия», 1970, 59.
269. J. S. Shah, M. E. Straumanis. *Solid State Commun. USA*, 1972, 10, N 1, 159.

270. *H. Ibach*. Phys. Status Solidi, 1969, 31, N 2, 625.
271. *С. И. Новикова*. ФТТ, 1964, 6, вып. 1, 333.
272. *С. И. Новикова, Н. Х. Абрикосов*. Сб. «Химическая связь в полупроводниках и твердых телах». Минск, изд-во «Наука и техника», 1965, 265.
273. *M. E. Fine*. J. Appl. Phys., 1953, 24, 338.
274. *Е. М. Гололобов, Н. Н. Сирота*. Докл. АН БССР, 1959, 3, № 9, 368.
275. *H. Nitka*. Phys. Z., 1937, 38, N 22, 896.
276. *Shaw Nan, Liu Yi-huan*. Scintia sinica, 1965, 14, 1582.
277. *С. И. Новикова*. ФТТ, 1960, 2, вып. 1, 43.
278. *H. P. Singh*. Acta crystallogr., 1968, A24, N 4, 469.
279. *В. В. Жданова*. ФТТ, 1963, 5, вып. 11, 3341.
280. *E. Cohen*. Z. phys. Chem., 1935, A173, 32.
281. *B. G. Childs, S. Weintraub*. Proc. Phys. Soc., 1950, S. B, 63, N 4, 267.
282. *V. T. Deshpande, D. B. Sirdeshmunk*. Acta crystallogr., 1961, 14, N 4, 355.
283. *V. T. Deshpande, V. M. Nuldholner*. Acta Crystallogr., 1960, 13, 483.
284. *С. И. Новикова*. ФТТ, 1960, 2, вып. 9, 2341.
285. *J. Thewlis, A. R. Davey*. Nature, 1954, 174, 1011.
286. *Б. Г. Лазарев, А. И. Судовцев*. Докл. АН СССР, 1949, 69, 345.
287. *J. E. Schirber, C. A. Swenson*. Phys. Rev., 1962, 127, N 1, 72.
288. *T. Rubin, H. L. Johnston, H. W. Altman*. J. Phys. Chem., 1962, 66, N 2, 266.
289. *G. K. White*. Philos. Mag., 1962, 7, N 74, 271.
290. *P. N. Dheer, S. L. Surange*. Philos. Mag., 1958, 3, N 31, 665.
291. *D. A. Channing, S. Weintraub*. Canad. J. Phys., 1965, 43, N 5, 955.
292. *J. Van Duijn, J. Van Gaven*. Physica, 1957, XXIII, N 7, 622.
293. *Eshelby*. J. Appl. Phys., 1954, 25, 255.
294. *J. L. Jarnell, J. L. Warren, R. G. Wenzel*. Phys. Rev. Letters, 1964, 13, 13.
295. *G. Dolling*. Inelastic scattering of neutrons in solids and liquids. (International Atomic Energy Agency Vienna 1963), v. II, p. 37.
296. *B. N. Brockhouse, P. K. Iyengar*. Phys. Rev., 1958, 111, 747.
297. *D. L. Price, J. M. Rowe, R. M. Nicklow*. Phys. Rev. B, Solid State, 1971, 3, N 4, 1268.
298. *Т. И. Кучер*. ФТТ, 1962, 4, вып. 9, 2384.
299. *Т. И. Кучер*. ФТТ, 1962, 4, вып. 4, 992.
300. *З. А. Демиденко, Т. И. Кучер, К. Б. Толыго*. ФТТ, 1961, 3, вып. 8, 2482.
301. *С. И. Новикова*. ФТТ, 1965, 7, вып. 9, 2683.
302. *Л. Н. Васильев, Ю. А. Логачев, Б. Я. Мойжес, М. С. Юрьев*. ФТТ, 1971, 13, вып. 2, 450.
303. *G. Dolling, R. A. Cowley*. Proc. Phys. Soc., 1966, 88, 463.
304. *R. D. McCammon, G. K. White*. Phys. Rev. Letters, 1963, 10, N 6, 234.
305. *V. G. Manzhelii, V. G. Gavrillo, E. I. Voitovich*. Phys. Status Solidi, 1966, 13, 351.
306. *В. Г. Манжелей, А. М. Толкачев, В. Г. Гаврилко*. Сб. «Физика конденсированного состояния». ФТИНТ. Харьков, 1968, вып. 2, 41.
307. *D. C. Heberlein, E. D. Adams, T. A. Scott*. J. Low. Temperat. Phys., 1970, 2, N 3—4, 449.
308. Metals Handbook, v. I. T. Lyman, (Ed.), 8th ed. Metals Park, Amer. Soc. Metals, Ohio, 1961.
309. *W. J. James, M. E. Straumanis*. Z. phys. Chem. (BRD), 1961, 29, N 1—2, 134.
310. *Haruhico Suzuki*. J. Phys. Soc. Japan, 1966, 21, N 12, 2735.
311. *G. K. White*. Cryogenics, 1962, 2, 292.
312. *W. Rostoker*. Metallurgy of vanadium. N. Y., Wiley, 1958.
313. *D. G. Westlake, S. T. Ockers*. J. Less-Common Metals, 1970, 22, N 2, 225.
314. *Б. Е. Неймарк, П. Е. Белякова, Б. Р. Бродский, Л. К. Воронин, С. Ф. Корытина, А. Н. Меркульев*. Сб. «Термофизические свойства твердых веществ». М., изд-во «Наука», 1971, 63.
315. *D. I. Bolef, R. E. Smith, J. G. Miller*. Phys. Rev. B, 1971, 3, N 12, 4100, 4108.
316. *G. K. White*. 8th Internat. Conf. Low. Temperat. Phys. London, 1963, 394.
317. *P. Hidnert, H. S. Krider*. J. Res. NBS, 1933, 11, 279.
318. *В. П. Лебедев, А. А. Мамалуй, В. А. Перваков, Н. С. Петренко, В. П. Попов, В. И. Хоткевич*. Укр. физ. ж., 1969, 14, № 5, 746.
319. *H. Harris, E. Peacock*. Trans. Metallurg. Soc. AIME, 1966, 236, N 4, 471.
320. *W. Edwards, R. Speiser, H. L. Johnston*. J. Appl. Phys., 1951, 22, 424.
321. *Б. Е. Неймарк, Б. Р. Бродский*. Сб. «Термофизические свойства твердых тел при высоких температурах». М., изд-во «Наука», 1969, т. 1, 76.
322. *T. J. Heal*. Second United Nations Internat. Conf. on Peaceful Uses of Atomic Energy A/Conf. 15/p/305. United Kingdom, 1958.
323. *G. L. Miller*. Materials and Methods, 1957, 45, N 5, 131.
324. *P. Hindnert*. J. Res. NBS, 1929, 2, 887.
325. *A. G. Worthing*. Phys. Rev., 1926, 28, 190.
326. *П. Н. Вьюгов, В. С. Гуменюк*. ТВТ, 1965, 3, № 6, 936.
327. *B. G. Childs*. Rev. Modern Phys., 1953, 25, 665.
328. *J. B. Taylor, S. L. Bennett, R. D. Heyding*. J. Phys. Chem. Solids, 1965, 26, 69.
329. *R. R. Pawar, V. T. Deshpande*. J. Mater. Sci., 1970, 5, N 12, 1061.
330. *G. V. Bunton, S. Weintraub*. J. Phys. C, Solid State Phys. (Proc. Phys. Soc.), 1969, S2, 2, N 1, 116.
331. *P. Hidnert*. J. Res. NBS, 1935, 14, N 5, 523.

332. V. T. Deshpande, Ram Rao Powar. Current Sci., (India) 1969, 38, N 1, 9.
333. G. K. White. J. Phys., C2, (Proc. Phys. Soc.), 1969, N 3, 575.
334. A. H. Jay. Proc. Roy. Soc. London, 1934, A143, 465.
335. R. B. Jacobs, A. Goetz. Phys. Rev., 1937, 51, N 3, 159.
336. E. F. Cave, L. V. Holroyd. J. Appl. Phys., 1960, 31, N 8, 1357.
337. В. Ф. Гачковский, П. Г. Стрелков. ЖЭТФ, 1937, 7, вып. 4, 532.
338. В. В. Жданова, Г. А. Иванов, А. И. Инюмин, В. Л. Налетов, В. И. Николаев, А. Р. Реевль, В. П. Сергеев. ФТТ, 1971, 13, вып. 1, 199.
339. N. G. Pace, G. A. Saunders. J. Phys. C, Solid State Phys., (Proc. Phys. Soc.), 1970, 3, N 9, 169.
340. C. S. Barrett, L. Meyer, J. Wasserman. Phys. Rev., 1967, 163, N 3, 851.
341. P. Hidvert. J. Res. NBS, 1941, 26, N 1, 81; 1941, 27, N 2, 113.
342. M. E. Straumanis, C. C. Weng. Acta crystallogr., 1955, 8, 367.
343. G. K. White. Austral. J. Phys., 1961, 14, N 3, 359.
344. D. J. Bolef, J. de Klerk. Phys. Rev., 1963, 129, N 3, 1063.
345. S. Müller, Ph. Dünner. Z. Naturforsch., 1965, 20a, N 9, 1225.
346. Ю. Н. Смирнов, В. А. Финкель. ФММ, 1963, 16, вып. 4, 637.
347. Б. М. Васютинский, Г. Н. Кармазов, В. А. Финкель. ФММ, 1961, 12, вып. 5, 771.
348. G. K. White. Proc. Phys. Soc., 1965, 86, N 549, 159.
349. С. И. Новикова. Сб. «физика твердого тела». Новосибирск, изд-во «Наука», 1971, 56.
350. T. Matsumoto, T. Mitsui. J. Phys. Soc. Japan, 1969, 27, N 3, 786.
351. В. А. Гордиенко, В. И. Николаев. Письма в ЖЭТФ, 1971, 14, вып. 1, 6.
352. Masao Shimizu. J. Phys. Soc. Japan, 1962, 17, 1740.
353. P. W. Bridgman. Proc. Amer. Acad. Arts, Sci., 1933, 68, 33.
354. J. Demarquay. C. r. Acad. Sci. Paris 1945, 220, N 2, 81.
355. J. Disch. Z. Phys., 1921, 5, 174.
356. K. Andres. Phys. Letters, 1963, 7, 315.
357. A. G. Worthing. Phys. Rev., 1917, 10, 683.
358. B. N. Dutta, B. Dayal. Phys. Status Solidi, 1963, 3, N 12, 2253.
359. R. H. Knibbs. J. Phys., E2 (J. Sci. Instrum.), 1969, N 6, 515.
360. J. S. Shan, M. E. Straumanis. J. Appl. Phys., 1971, 42, N 9, 3288.
361. Б. Ф. Ормонт. Структуры неорганических веществ. М.—Л., Гос. изд-во технико-теорет. лит-ры, 1950.
362. A. Schrauf. Z. Kristallogr., 1887, 12, 321.
363. C. M. Looman, F. Tuinstra. Physica, 1969, 42, N 2, 291.
364. Д. М. Чижииков, В. П. Счастливиый. Селен и селениды. М., изд-во «Наука», 1964.
365. M. Straumanis. Z. Kristallogr., 1940, 102, 432.
366. J. Clarence, J. Malcolm. Acta crystallogr., 1951, 4, 477.
367. H. Krebs. Z. Phys., 1949, 126, 769.
368. V. T. Deshpande, R. R. Powar. Current Sci., 1964, 33, N 24, 741.
369. К. П. Мамедов, З. Д. Нуриева. Химическая связь в полупроводниках и твердых телах. Минск, изд-во «Наука и техника», 1965, 321.
370. С. Ф. Чистов, А. П. Чернов, С. А. Дембовский. Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1968, IV, № 12, 2085.
371. Д. М. Чижииков, В. П. Счастливиый. Теллур и теллуриды. М., изд-во «Наука», 1966.
372. P. W. Bridgman. Proc. Amer. Acad. Arts, Sci., 1925, 60, 305.
373. V. T. Deshpande, R. Powar. Physica, 1965, 31, N 5, 671.
374. С. И. Новикова. ФТТ, 1968, 10, вып. 11, 3439.
375. R. E. Brocklehurst, J. M. Goode, L. E. Vassamillet. J. Chem. Phys., 1957, 27, N 4, 985.
376. H. D. Erling. Ann. Physic, 1940, 37, N 2, 162.
377. Z. S. Basinski, J. W. Christian. Proc. Roy. Soc., 1954, A223, 554.
378. C. Agte, H. Alterthum, K. Becker, G. Heyne, K. Moers. Naturwissenschaften, 1931, 19, 108.
379. В. А. Финкель, М. И. Палатник, Г. П. Ковтун. ФММ, 1971, 32, вып. 1, 212.
380. L. L. Hawes. Acta crystallogr., 1959, 12, N 1, 34.
381. M. Straumanis, J. Sauka. Z. phys. Chem., 1943, 53, 320.
382. G. K. White. Nature, 1960, 187, 927.
383. R. Kohlhaas, Ph. Dünner, N. Schmitz-Pranghe. Z. angew. Phys., 1967, 23, 245.
384. Z. S. Basinski, W. Hume-Rothery, A. L. Sutton. Proc. Roy. Soc., 1955, 229, N 1779, 459.
385. H. Esser, W. Eilender. Arch. Eisenhüttenwesen, 1938, 12, 157.
386. Ф. Ю. Алиев, Б. Г. Лазарев, А. И. Судовецев. ЖЭТФ, 1964, 47, вып. 6, 2022.
387. S. Müller, Ph. Dünner, N. Schmitz-Pranghe. Z. angew. Phys., 1967, 22, 403.
388. Hakaru Masumoto, Hideo Saito, Michio Kikuchi. Sci. Repts. Res. Inst. Tohoku Univ., 1967, A19, N 3, 172.
389. H. Bibring, F. Sebillan. Rev. metal-lurg., 1955, 52, 569.
390. И. С. Болгов, Ю. Н. Смирнов, В. А. Финкель. ФММ, 1964, 17, вып. 6, 877.
391. E. A. Owen, E. L. Jates. Philos. Mag., 1936, 21, 809.
392. A. Eucken, W. Dannöhl. Z. Elektrochem., 1934, 40, 814.
393. E. Rosenbohm. Physica, 1938, 5, 385.
394. Clarke Williams. Phys. Rev., 1934, 46, 1011.
395. W. Hume-Rothery, B. R. Coles. Adv. Phys., 1954, 3, 149.
396. E. A. Owen, E. L. Jates. Philos. Mag., 1933, 15, 472.
397. Ram Rao Rawar. Current Sci., 1968, 37, N 8, 224.
398. H. Ebert. Phys. Z., 1938, 39, 6.
399. E. A. Owen, J. I. Jones. Proc. Phys. Soc., 1937, 49, 587.

400. H. F. Schaake. J. Less-Common Metals, 1968, 15, N 1, 103.
401. Я. А. Крафтмахер. ФТТ, 1967, 9, вып. 5, 1528.
402. J. S. Dugdale, F. E. Simon. Proc. Roy. Soc. London, 1953, A218, 291.
403. J. H. Vignos, H. A. Fairbank. Phys. Rev. Letters, 1961, 6, 265.
404. J. S. Dugdall, J. P. Franck. Philos. Trans. Roy. Soc. London, 1964, 257, 1.
405. R. L. Mills, A. F. Schuch. Phys. Rev. Letters, 1961, 6, 263.
406. A. D. Adams, G. C. Straty, E. L. Wall. Phys. Rev. Letters, 1965, 15, N 13, 549.
407. Э. П. Грилли. Труды X Междунар. конф. по физике низких температур, 1966 г. М., ВИНТИ, 1967, 253.
408. D. O. Edwards, R. C. Pandorf. Phys. Rev., 1965, 140, N 3A, A816.
409. D. O. Edwards, R. C. Pandorf. Phys. Rev., 1966, 144, N 1, 143.
410. Дж. Джервис, Г. Мейер. Труды X Междунар. конф. по физике низких температур, 1966 г., М., ВИНТИ, 1967, 258.
411. A. F. Schuch, E. R. Grilly, R. L. Mills. Phys. Rev., 1958, 110, N 3, 775.
412. E. R. Grilly, R. L. Mills. Ann. Phys. (N. Y.), 1959, 8, 1.
413. J. P. Franck. Phys. Rev. Letters, 1961, 7, N 12, 435.
414. R. L. Mills, E. R. Grilly, S. G. Sydorjak. Ann. Phys. (N. Y.), 1961, 12, N 7, 41.
415. И. Померанчук. ЖЭТФ, 1950, 20, вып. 10, 917.
416. G. C. Straty, E. D. Adams. Phys. Rev., 1966, 150, 123.
417. G. C. Straty, E. D. Adams. Phys. Rev., 1968, 169, N 1, 232.
418. L. Goldstein. Ann. Phys. (N. Y.), 1961, 16, N 7, 205.
419. E. C. Heltemes, C. A. Swenson. Phys. Rev., 1962, 128, N 4, 1512.
420. N. Bernardes, H. Primakoff. Phys. Rev., 1960, 119, N 3, 968.
421. M. F. Panczyk, R. A. Scribner, G. C. Straty, E. D. Adams. Phys. Rev. Letters, 1967, 19, N 19, 1102.
422. L. Goldstein. Phys. Rev., 1967, 159, N 1, 120.
423. M. J. Klein, R. D. Mountain. Phys. Rev. Letters, 1960, 5, N 8, 363.
424. D. N. Batchelder, D. L. Losee, R. O. Simmons. Phys. Rev., 1967, 162, 767.
425. D. N. Batchelder, D. L. Losee, R. O. Simmons. Phys. Rev., 1968, 173, 873.
426. L. H. Bolz, T. A. Mauer. Advances in X-Ray analysis. v. 6. W. M. Mueller, M. Fay. (Eds.). N. Y., 1963, p. 242.
427. E. R. Dobbs, B. F. Figgins, G. O. Jones, D. C. Piercey, D. P. Riley. Nature, 1956, 178, N 4531, 483.
428. C. S. Barrett. J. Chem. Phys., 1964, 41, N 4, 1078.
429. O. G. Peterson, D. N. Batchelder, R. O. Simmons. Philos. Mag., 1965, 12, 1193.
430. O. G. Peterson, D. N. Batchelder, R. O. Simmons. Phys. Rev., 1966, 150, N 2, 703.
431. V. G. Manzhelii, V. G. Gavrilko, E. I. Voitoviech. Phys. Status Solidi, 1966, 17, K 139.
432. В. Г. Манжелий, В. Г. Гаврилко, Е. И. Войтович. ФТТ, 1967, 9, вып. 5, 1483.
433. В. Г. Манжелий, А. М. Толкачев, В. Г. Гаврилко. Сб. «Труды физико-технического института низких температур, АН УССР», вып. II. Харьков, 1968, 41.
434. C. R. Tilford, C. A. Swenson. Phys. Rev. Letters, 1969, 22, N 24, 1296.
435. C. R. Tilford, C. A. Swenson. Phys. Rev., B 1972, 5, N 2, 719.
436. B. F. Figgins, B. L. Smith. Philos. Mag., 1960, 5, N 50, 186.
437. D. L. Losee, R. O. Simmons. Phys. Rev., 1968, 172, N 3, 934, 944.
438. V. G. Manzhelii, V. G. Gavrilko, V. I. Kuchnev. Phys. Status Solidi, 1969, 34, K 55.
439. В. Г. Гаврилко, В. К. Манжелий, В. И. Кучнев, А. М. Толкачев. ФТТ, 1968, 10, вып. 10, 3182.
440. H. J. Coufal, R. Veith, P. Korpiun, E. Lüscher. Phys. Status Solidi, 1970, 38, N 2, K127.
441. H. J. Coufal, R. Veith, P. Korpiun, E. Lüscher. J. Appl. Phys., 1970, 41, N 13, 5082.
442. M. L. Klein, G. K. Horton, I. L. Feldman. Phys. Rev., 1969, 184, 968.
443. A. J. Eatwell, B. L. Smith. Philos. Mag., 1961, 6, N 63, 461.
444. D. R. Sears, H. P. Klug. J. Chem. Phys., 1962, 37, N 12, 3002.
445. В. Г. Гаврилко, В. Г. Манжелий. ФТТ, 1964, 6, вып. 7, 2194.
446. J. R. Packard, C. A. Swenson. J. Phys. Chem. Solids, 1963, 24, N 12, 1405.
447. G. L. Pollack. Rev. Modern Phys., 1964, 36, N 3, 748.
448. J. de Boer. Physica, 1948, 14, 139.
449. R. D. Mountain. J. Phys. Chem. Solids, 1967, 28, N 6, 1071.
450. G. K. Horton, J. W. Leech. Proc. Phys. Soc., 1963, 82, N 530, 816.
451. C. Feldman, J. L. Feldman, G. K. Horton, M. L. Klein. Proc. Phys. Soc., 1967, 90, N 570, 1182.
452. Н. Н. Медведев, И. А. Величко. Труды Ленинградского технол. ин-та им. Ленсовета, Л., 1959, вып. 58, 7.
453. N. G. Pace, G. A. Saunders. J. Phys. C, Solid State Phys., 1970, 3, N 9, L 169.
454. С. И. Новикова. ФТТ, 1961, 3, вып. 1, 178.
455. С. И. Новикова, Н. Х. Абрикосов. ФТТ, 1963, 5, вып. 8, 2138.
456. V. V. Zhdanova, V. I. Lukina, S. I. Novikova. Phys. Status Solidi, 1966, 13, K19.
457. A. Taylor, R. M. Jones. Silicon carbide a high temperature semiconductor. J. R. O'Connor, J. Smiltens (Eds.). Oxford — London — N. Y. — Paris, Pergamon Press, 1960, p. 147.
458. Silicon Carbide a High Temperature Semiconductor. J. R. O'Connor, J. Smiltens (Eds.). Oxford — London — N. Y. — Paris, Pergamon Press, 1960, 396.

459. Silicon Carbide — 1968. Pergamon Press, 1969, p. 369.
460. H. Wagini. Z. Naturforsch., 1967, 22a, N 7, 1135.
461. П. В. Гультаев, А. В. Петров. ФТТ, 1959, 1, вып. 3, 368.
462. Е. Музер, В. Пирсон. Сб. «Полупроводниковые вещества. Вопросы химической связи». Под ред. В. П. Жузе. М., ИЛ, 1960, 134, 249.
463. Н. А. Горюнова. Сложные алмазоподобные полупроводники. М., изд-во «Советское радио», 1968.
464. A. Bienenstock, G. Burley. J. Phys. Chem. Solids, 1963, 24, 1271.
465. К. Н. Lieser. Z. Phys. Chem., 1955, 5, 125.
466. С. И. Новикова. ФТТ, 1968, 10, вып. 10, 3141.
467. Ю. И. Пашинцев, Н. Н. Сирота. Докл. АН БССР, 1959, 3, № 2, 38.
468. Н. Н. Сирота, Ю. И. Пашинцев. Докл. АН СССР, 1959, 127, № 3, 609.
469. М. Ettenberg, R. J. Paff. J. Appl. Phys., 1970, 41, N 10, 3926.
470. В. М. Глазов, С. Н. Чижевская, С. Б. Евгеньев. ЖФХ, 1969, 13, № 2, 373.
471. E. D. Pierron, D. L. Parker, J. V. McNeely. J. Appl. Phys., 1967, 38, N 12, 4669.
472. В. М. Глазов, А. Я. Нашельский, А. Д. Лютфалиткова. Сб. «Электронная техника», серия 14, Материалы. М., ЦНИИ Электроника, 1970, вып. 5, 33.
473. L. Bernstein, R. J. Beals. J. Appl. Phys., 1961, 32, N 1, 122.
474. Н. Н. Сирота, Ю. И. Пашинцев. Инж.-физ. ж., 1958, 1, № 12, 38.
475. Н. Н. Сирота, Ю. И. Пашинцев. Докл. АН СССР, 1959, 127, № 3, 609.
476. Н. Н. Сирота, Л. И. Бергер. Инж.-физ. ж., 1959, 2, № 5, 104.
477. E. D. Pierron, D. L. Parker, J. V. McNeely. Acta crystallogr., 1966, 21 (2), 290.
478. Shaw Nan, Liu Yi-huan. Scintia sinica, 1965, 14, 1582.
479. E. D. Pierron, D. L. Parker, J. V. McNeely. J. Appl. Phys., 1967, 38, N 12, 4669.
480. M. E. Straumanis, C. D. Kim. Acta crystallogr., 1965, 19 (2), 256.
481. R. Feder, T. Light. J. Appl. Phys., 1968, 39, N 10, 4870.
482. R. Banerjee, Y. P. Varshni. Canad. J. Phys., 1969, 47, N 4, 451.
483. В. П. Жузе. Докл. АН СССР, 1954, 99, № 5, 711.
484. Т. А. Конторова. ЖТФ, 1956, 26, вып. 9, 2021.
485. Н. Х. Абрикосов, В. Ф. Еанкина, Л. В. Порецкая, Е. В. Скуднова, Л. Е. Шелимова. Полупроводниковые соединения, их получение и свойства. М., изд-во «Наука», 1967.
486. A. J. Majumdar, R. Roy. Amer. Mineralogist, 1965, 50, 1121.
487. И. Б. Кобяков, Л. А. Смоленко. ФТТ, 1966, 8, вып. 9, 2822.
488. D. V. Sirdeshmukh. J. Appl. Phys., 1968, 39, N 1, 349.
489. H. P. Singh, B. Dayal. Phys. Status Solidi, 1967, 23, N 1, K95.
490. В. В. Жданова, В. П. Сергеев. ФТТ, 1972, 14, вып. 7, 2153.
491. H. J. Holland, K. Beck. J. Appl. Phys., 1968, 39, N 7, 3498.
492. H. P. Singh, B. Dayal. Acta crystallogr., 1970, A26, N 3, 363.
493. R. Seiwert. Ann. Physik, 1949, 6, 241.
494. D. Berlincourt, H. Jaffe, L. R. Shiozawa. Phys. Rev., 1963, 129, N 3, 1009.
495. J. S. Browder, S. S. Ballard. Appl. Opt., 1969, 8, N 4, 793.
496. M. G. Williams, R. D. Tomlinson, M. J. Hampshire. Solid State Commun, 1969, 7, N 24, 1831.
497. T. Alper, G. A. Saunders. J. Phys. Chem. Solids, 1967, 28, 1637.
498. L. Sniadower, M. Psoda, R. R. Galazka. Phys. Status Solidi, 1968, 28, N 2, K121.
499. L. A. Feldkamp, G. Venkataraman, J. S. King. Solid State Commun, 1969, 7, N 21, 1571.
500. M. Sangaya. Indian J. Pure and Appl. Phys., 1970, 8, N 4, 232.
501. J. K. D. Verma, M. D. Aggarwal. Solid State Commun, 1970, 8, N 22, 1929.
502. H. Fizeau. Pogg. Ann., 1867, 132, 292.
503. J. C. Woolley, B. R. Pamplin. J. Electrochem. Soc., 1961, 108, N 9, 874.
504. Arunsigh, B. Davjal. Indian J. Pure and Appl. Phys., 1970, 8, 462.
505. В. М. Глазов, О. В. Ситулина. Сб. «Электронная техника», серия 14, Материалы. М., ЦНИИ электроника, 1970, вып. 5, 53.
506. Л. Е. Шелимова, Н. Х. Абрикосов, В. В. Жданова. ЖНХ, 1965, X, вып. 5, 1200.
507. Т. Б. Жукова, А. И. Заславский. Кристаллография, 1967, 12, 37.
508. С. И. Новикова, Л. Е. Шелимова, Н. Х. Абрикосов, В. И. Галютин, Б. А. Евсеев. ФТТ, 1970, 12, вып. 12, 3623.
509. С. И. Новикова, Л. Е. Шелимова, Н. Х. Абрикосов, Б. А. Евсеев. ФТТ, 1971, 13, вып. 9, 2764.
510. В. В. Жданова. ФТТ, 1961, 3, вып. 5, 1619.
511. С. И. Новикова, Л. Е. Шелимова. ФТТ, 1965, 7, вып. 8, 2546.
512. С. И. Новикова, Л. Е. Шелимова. ФТТ, 1967, 9, вып. 5, 1336.
513. H. S. Belson, V. Houston. J. Appl. Phys., 1970, 41, N 1, 422.
514. С. И. Новикова, Н. Х. Абрикосов. ФТТ, 1963, 5, вып. 7, 1913.
515. S. S. Sharma. Proc. Indian Acad. Sci., 1951, A34, 76.
516. V. Houston, R. E. Strakna, H. S. Belson. J. Appl. Phys., 1968, 39, N 8, 3913.
517. В. М. Глазов, Н. Н. Глаголева, С. Б. Евгеньев. Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1969, 5, N 7, 1181.
518. J. P. Llewellyn, T. Smith. Proc. Phys. Soc., 1957, B, 70, 1113.
519. Р. А. Аннамедов, А. Э. Баланевская, Л. И. Бергер, И. А. Добрушина, И. К. Щукина. Сб. «Химическая связь

- в полупроводниках и термодинамика». Минск, изд-во «Наука и техника», 1966.
520. Л. И. Бергер, А. Э. Баланевский. ФТТ, 1964, 6, вып. 5, 1311.
 521. В. М. Глазов, А. У. Мальсагов, А. Н. Крестовников. Изв. АН СССР, Неорганические материалы, 1970, VI, N 1, 143.
 522. В. П. Жузе, В. М. Сергеева, Е. Л. Штрим. ЖТФ, 1958, 28, вып. 10, 2093.
 523. A. Duncanson, R. W. H. Stevenson. Proc. Phys. Soc. (London), 1958, 72, 1001.
 524. K. V. Krishna Rao, S. V. Nagender Naidu, P. L. N. Setty. Acta crystallogr., 1962, 15, Pt. 6, 528.
 525. A. C. Bailey, B. Yates. Proc. Phys. Soc., 1967, 91, 390.
 526. В. М. Гуревич, А. В. Солодухин. Труды метрологических институтов СССР, 1967, вып. 92 (152), 114.
 527. S. Ganesan, R. Srinivasan. Canad. J. Phys., 1962, 40, N 1, 74.
 528. S. Ganesan, R. Srinivasan. Canad. J. Phys., 1962, 40, N 1, 91.
 529. R. Srinivasan. J. Phys. C1 (Proc. Phys. Soc.), 1968, N 4, 1138.
 530. R. Ruppin. J. Phys. Chem. Solids, 1972, 33, N 1, 83.
 531. D. B. Sirdeshmukh. Indian J. Pure and Appl. Phys., 1966, 4, N 8, 323.
 532. О. В. Мазурин, А. С. Томаш, М. В. Стрельцина, Т. П. Швайко-Швайковская. Тепловое расширение стекла. Л., изд-во «Наука», 1969.
 533. J. A. Beattie, B. E. Blaisdell, J. Kaye, H. T. Gerry, C. A. Johnson. Proc. Amer. Acad. Arts, Sci., 1941, 74, N 11, 389.
 534. P. H. Gaskell. Trans. Faraday Soc., 1966, 62, N 6, 1505.
 535. G. J. Dienes. J. Phys. Chem. Solids, 1958, 7, 290.
 536. G. K. White. Cryogenics, 1964, 4, N 1, 2.
 537. K. Scheel. Verhandl. Deutsch. phys. Ges., 1907, 9, 3.
 538. K. Scheel. Verhandl. Deutsch. phys. Ges., 1907, 9, 718.
 539. H. G. Dorsey. Phys. Rev., 1907, 25, 88.
 540. H. G. Dorsey. Phys. Rev., 1910, 30, 221.
 541. H. M. Randall. Phys. Rev., 1910, 30, 216.
 542. G. W. C. Kaye. Philos. Mag., 1910, 20, 718; Proc. Roy. Soc., 1911, A 85, 430.
 543. H. L. Callendar. Proc. Phys. Soc. London, 1912, 24, 195.
 544. F. J. Harlow. Proc. Phys. Soc. London, 1913, 26, 85.
 545. K. Scheel, W. Heuse. Verhandl. Deutsch. phys. Ges., 1914, 16, 1.
 546. K. Scheel. Z. Phys., 1921, 5, 167.
 547. W. Souder, P. Hidnert. Scient. Paper B. S., 1926, N 524.
 548. W. M. Cohn. Ann. Physik (5), 1930, 4, 493.
 549. J. B. Saunders. J. Res. NBS, 1942, 28, 51.
 550. M. Russenberger. Werkstattstechnik und Maschinenbau, 1955, 45, N 3, 142.
 551. D. F. Gibbons. J. Phys. Chem. Solids, 1959, 11, N 3/4, 246.
 552. J. Otto, W. Thomas. Z. Phys., 1963, 175, 337.
 553. А. Н. Королева, Е. Б. Шевченко. Труды ин-та Гос. Комитета стандартов, мер и измерительных приборов СССР, 1965, вып. 78, 90.
 554. J. Oishi, K. Kimura. Metrologia, 1969, 5, N 2, 50.
 555. I. Simon. J. Amer. Ceram. Soc., 1958, 41, N 3, 116.
 556. O. L. Anderson. Progress in very high pressure research. Bundy et al. (Eds.). N. Y., Wiley, 1961, p. 225.
 557. H. T. Smith. J. Amer. Ceram. Soc., 1955, 38, (4), 140.
 558. H. T. Smith. J. Amer. Ceram. Soc., 1953, 36, 327.
 559. P. H. Gaskell. Trans. Faraday Soc., 1966, 62, N 6, 1505.
 560. P. Flubacher, A. J. Leadbetter, J. A. Morrison, B. P. Stoicheff. J. Phys. Chem. Solids, 1960, 12, 53.
 561. W. Souder, P. Hidnert. Scient. Paper B. S., 1922, N 433.
 562. С. И. Новаикова. ПТЭ, 1960, № 3, 147.
 563. R. J. Corruccini, J. Gniewek. NBS Monogr., 29, 1961.
 564. A. F. Clark. Cryogenics, 1968, 8, N 4, 282.
 565. R. F. Cooper, B. Yates. Cryogenics, 1970, 10, N 5, 442.
 566. В. Чалмерс. Физическое металловедение. М., Гос. научн.-техн. изд-во лит-ры по черной и цветной металлургии, 1963, 366.
 567. Ю. А. Кочержинский. Сб. «Металловедение и термическая обработка». Mashfiz, 1955, 63.
 568. В. М. Еришов, Н. Л. Ослон. Сб. «Структурные и фазовые превращения при нагреве стали и сплавов». Изд. Пермского политехнического ин-та, 1969, 136.
 569. М. Хансен, К. Андерко. Структуры двойных сплавов. М., Гос. научн. техн. изд-во лит-ры по черной и цветной металлургии, 1962, т. II, 722.
 570. Y. Tino, H. Kagawa. J. Phys. Soc. Japan, 1970, 28, N 6, 1445.
 571. А. И. Захаров, Л. Н. Федотов. ФММ, 1967, 23, вып. 4, 759.
 572. P. P. M. Meincke, G. M. Graham. Proc. VIII Internat. Conf. Low Temperature Phys. (Butterworths, London, 1963), p. 399.
 573. W. F. Schlosser, G. M. Graham, P. P. M. Meincke. J. Phys. Chem. Solids, 1971, 32, N 5, 927.
 574. G. K. White. Cryogenics, 1961, 1, 151.
 575. G. Puppe. Z. phys. Chem. (DDR), 1957, 207, N 1-2, 91.
 576. Y. Tino, T. Maeda. J. Phys. Soc. Japan, 1968, 24, 729.
 577. Е. И. Кондорский. ЖЭТФ, 1959, 37, вып. 6 (12), 1819.
 578. R. J. Weiss. Proc. Phys. Soc., 1963, 82, 281.
 579. W. F. Schlosser. J. Phys. Chem. Solids, 1971, 32, 939.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Анизотропия т. р. 32, 47, 93

бериллия 121
 висмута 181
 индия 149
 кадмия 119, 121
 кислорода 181
 магния 121
 мышьяка 178, 181
 олова 167
 ртути 121
 селена 190, 191
 сурьмы 180, 181
 теллура 191
 титана 153
 цинка 118, 121
 циркония 156

Вакансии 39

в германии 165
 в золоте 107
 в криптона 218
 в меди 107
 в натрии 99
 в серебре 107

Грюнайзена

параметр 13, 16, 34
 анизотропия 33, 225
 кадмия 122
 магния 122
 цинка 122
 высокотемпературный предел 17, 22, 224
 иодида серебра 249
 i-той моды колебаний 17, 21, 24, 26
 алюминия 125
 калия 100
 кварцевого стекла 268
 натрия 100
 магнитный 16, 31, 35, 224
 металлов 94
 низкотемпературный предел 17, 22, 23, 224
 кварцевого стекла 265
 фторидов щелочноземельных металлов 261
 способ вычисления 15
 полупроводниковых соединений 229, 247
 решеточный 16
 электронный 16, 27, 30, 34, 223
 элементов 224
 алюминия 125
 аргона 222
 золота 108

калия 101
 криптона 222
 ксенона 222
 лантана 130
 меди 108
 натрия 101
 неона 222
 серебра 108
 церия 131
 соотношение 13
 теории 12

Дефекты 39

Деформация 39

Дилатометры 49

акустический 64
 Андреса 54
 дифференциальный 69
 для специальных целей 69
 высокого давления 73
 кинетики фазовых превращений 63, 79, 80
 легковозгоняющихся веществ 75
 облучаемых материалов 81
 пленок 70
 проволоки 72
 твердых газов 76
 емкостной 60
 индикаторный 69
 индукционный 61
 интерференционный 51
 кварцевый 58
 компараторный 66
 контактный 67
 оптического рычага 54
 пикнометрический 50
 резонансный 62
 тензометрический 64

Значения к.т.р.

кварцевого стекла 265
 железоникелевых сплавов 276
 соединений 228
 AgJ 248
 AlAs 233
 AlSb 233
 BaF₂ 260
 CaF₂ 260
 CuJ 248
 CdS 242
 CdSe 242
 CdTe 242
 FeTe₂ 257
 GaAs 233

* Сокращения: т. р. — тепловое расширение; к.т.р. — коэффициент теплового расширения.

- GaP 233
 Ga₂Se₃ 250
 GaSb 233
 Ga₂Te₃ 250
 GeS 253
 GeSe 253
 GeTe 254
 HgSe 242
 HgTe 242
 InAs 233
 InSb 233
 InP 233
 In₂Te₃ 250
 MgF₂ 260
 Mg₂Si 252
 Mg₂Sn 252
 PbS 254
 PbSe 254
 PbTe 254
 Sb₂S₃ 256
 Sb₂Se₃ 256
 Sb₂Te₃ 256
 SiC 232
 SnS 255
 SnSe 255
 SnTe 254
 SrF₂ 260
 ZnS 242
 ZnSe 242
 ZnTe 242
 A^IB^{III}C₂^{VI} 258
 A₂^IB^{IV}C₃^{VI} 258
 A₃^IB^VC₄^{VI} 258
 A^IB^VC₁^{VI} 258
 A^{II}B^{IV}C₂^V 258
 A^IB^{VIII}C₂^{VI} 258
 статей 273, 274
 элементов периодической системы 225
 Азот 172
 Actиний 142
 Алмаз 158
 Алюминий 125
 Америций 143
 Аргон 216
 Барий 112
 Бериллий 112
 Бор 125
 Бром 195
 Ванадий 173
 Висмут 179
 Водород 98
 Вольфрам 185
 Гадолиний 128
 Галлий 150
 Гафний 154
 Гелий 214
 Германий 158
 Гольмий 129
 Графит 158
 Диспрозий 129
 Европий 128
 Железо 197
 Золото 104
 Индий 150
 Иридий 208
 Иттербий 129
 Иттрий 125
 Иод 195
 Кадмий 117
 Калий 98
 Кальций 112
 Кислород 182
 Кобальт 197
 Кремний 158
 Криптон 216
 Ксенон 216
 Лантан 128
 Литий 98
 Лютеций 129
 Магний 112
 Марганец 194
 Медь 104
 Молибден 185
 Мышьяк 179
 Натрий 98
 Неодим 128
 Неон 216
 Нептуний 143
 Никель 197
 Ниобий 173
 Олово 158
 Осмий 208
 Палладий 205
 Платина 208
 Плутоний 143
 Полоний 182
 Празеодим 128
 Прометий 128
 Протактиний 142
 Радий 112
 Рений 194
 Родий 205
 Ртуть 117
 Рубидий 98
 Рутений 205
 Самарий 128
 Свинец 158
 Селен 182
 Сера 182
 Серебро 104
 Скандий 125
 Стронций 112
 Сурьма 179
 Таллий 150
 Тантал 173
 Теллур 182
 Тербий 128
 Технеций 194
 Титан 154
 Торий 142
 Тулий 129
 Уран 142
 Фосфор 172
 Франций 98
 Хлор 195
 Хром 185
 Цезий 98
 Церий 128
 Цинк 117
 Цирконий 154
 Эрбий 129
 Коэффициент т.р. 7
 линейный 44, 46, 93
 объемный 7, 44, 46, 93
 средний 47, 93
 среднее значение 47
 температурная зависимость 14, 16, 47
 тензор 32, 47
 Магнитный вклад, теория 31
 гадолиния 136

- гольмия 139
- диспрозия 138
- железа 199, 204
- инвара 276
- кобальта 200, 204
- марганца 193
- неодима 133
- никеля 203, 204
- тербия 137
- хрома 183, 184
- церия 131
- эрбия 140
- Методы исследования 44
 - абсолютный 49
 - дилатометрический (макроскопический) 49
 - относительный 49
 - рентгеновский (микроскопический) 49, 83, 84
- Обработка результатов 47
- Относительное удлинение 47
- Пленки
 - алюминия 124
 - золота 107
 - метод исследования 70
 - никеля 204
 - серебра 105
- Примеси
 - в ванадии 171
 - в германии 164
 - в индии 151
 - в иттербии 141
 - в кремнии 164
 - в никели 203
 - в полупроводниках, теория 41
- Решеточный вклад, теория 16
 - высокие температуры 17
 - низкие температуры 16
 - отрицательный 20
 - германия 22, 169
 - графита 159
 - кварцевого стекла 262, 267
 - кремния 169
 - α -олова 169
 - полупроводниковых соединений 228, 231, 239, 246
- Сжимаемость 37
- Теория т.р.
 - гелия 212, 213
 - металлов 93
 - микроскопическая 7
 - двухатомная модель 7, 10
 - цепочки атомов 11
 - соответственных состояний 219
 - феноменологическая 12
 - Теплоемкость 35
 - Теплота испарения 96
 - Теплота плавления 37
 - Теплопроводность 38, 241
 - Температура Дебая 36, 97, 238, 246
 - Температура плавления 36, 238
 - Точность 48
- Чувствительность 48
- Электронный вклад, теория 27
 - нормальное состояние 27
 - отрицательный 29
 - урана 146
 - хрома 184
 - сверхпроводящее состояние 29
 - ванадия 178
 - индия 151
 - лантана 130
 - ниобия 178
 - олова 167
 - ртути 120
 - свинца 168
 - талляля 152
 - тантала 178

ОГЛАВЛЕНИЕ

От редактора	3
От автора	5
Принятые обозначения	6
Глава 1. Теоретические модели теплового расширения твердых тел	7
§ 1. Микроскопическая теория теплового расширения	7
§ 2. Феноменологическая теория теплового расширения	12
§ 3. Решеточный вклад в тепловое расширение	16
§ 4. Природа отрицательного коэффициента расширения (решеточный вклад).	20
§ 5. Электронный вклад в тепловое расширение	27
§ 6. Магнитный вклад в тепловое расширение	31
§ 7. Анизотропия теплового расширения	32
§ 8. Взаимосвязь теплового расширения и других свойств твердых тел	34
§ 9. Влияние различных факторов на тепловое расширение	38
Литература	42
Глава 2. Методы исследования теплового расширения твердых тел	44
§ 1. Предварительные замечания	44
§ 2. Объемный (пикнометрический) метод	50
§ 3. Оптические методы	51
§ 4. Кварцевые dilatометры	58
§ 5. Радиотехнические методы	60
§ 6. Акустические методы	64
§ 7. Высокотемпературные dilatометры	66
§ 8. Dilatomетры специального назначения	69
§ 9. Рентгеновские методы исследования	84
Литература	90
Глава 3. Экспериментальные данные о тепловом расширении твердых тел	93
§ 1. Элементы периодической системы	93
§ 2. Полупроводниковые соединения	228
§ 3. Фториды магния и щелочноземельных металлов	259
§ 4. Кварцевое стекло.	262
§ 5. Тепловое расширение некоторых конструкционных материалов	269
Приложение	279
Литература	280
Предметный указатель	289

Светлана Ильинична Новикова

Тепловое расширение твердых тел

Утверждено к печати Институтом металлургии им. А. А. Байкова Академии наук СССР

Редактор *В. И. Кондратьева*. Художник *М. Ф. Ольшевский*
Художественный редактор *А. Н. Жданов*. Технический редактор *В. А. Григорьева*

Сдано в набор 19/IV 1974 г. Подписано к печати 2/VIII 1974 г.
Формат 70×108^{1/16}. Бумага типографская № 2. Усл. печ. л. 25,55. Уч.-изд. л. 25,7.
Тираж 3150 Т-13121 Тип. зак. 554

Цена 1 р. 87 к.

Издательство «Наука» 103717 ГСП, Москва, К-62, Подсосенский пер., 21
2-я типография издательства «Наука». 121099, Москва, Г-99, Шубинский пер., 10

Исправления и опечатки

Страница	Строка	Напечатано	Должно быть
69	3 св.	(рис. 40)	(рис. 29)
125	Табл. 17, 4-я гр. справа, 7 сн.	10,9	10,6
197	Табл. 61, 5-я гр., 2 сн.	1650	1670
282	Левая колонка, п. 167	6, N3	N 3

С. И. Новакова