

# ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Лектор

доцент, к.ф.-м.н. Перминов А.С.,

Кафедра физического материаловедения

# Лекция 1. час 1. Введение. Содержание курса.

1.1. Цель и задачи курса. Определение понятия "физические свойства". Программа курса, его связь с другими дисциплинами.

# Цель и задачи курса

**Цель курса:**

**Научить связывать физические свойства материалов с их структурой и фазовым состоянием.**

**Задачи курса:**

- **Объяснить принципы и механизмы формирования физических свойств материалов;**
- **Научить использовать физические свойства для анализа структуры, фазового состояния.**

# Распределение времени

Вид занятия	Часы
Общая трудоемкость	109
Аудиторные занятия	68
Лекции	34
Лабораторные занятия	34
Самостоятельная работа	41
Семестровый контроль	ЭКЗАМЕН

# РАСПРЕДЕЛЕНИЕ УЧЕБНОГО ВРЕМЕНИ

Лекции – 34 ч

6 Лабораторных работ – 34 ч

Самостоятельная работа – 41 ч

Домашние задания  
№ 1-7

Коллоквиумы:  
№ 1; № 2; № 3



Семестровый контроль –  
ЭКЗАМЕН



# Программа курса

Тема 1. Введение (1 час)

Тема 2. Тепловые свойства (теплоемкость и энтальпия), термическое расширение, теплопроводность (15 часов)

Тема 3. Электрические свойства (8 часов)

Тема 4. Магнитные свойства (12 часов)

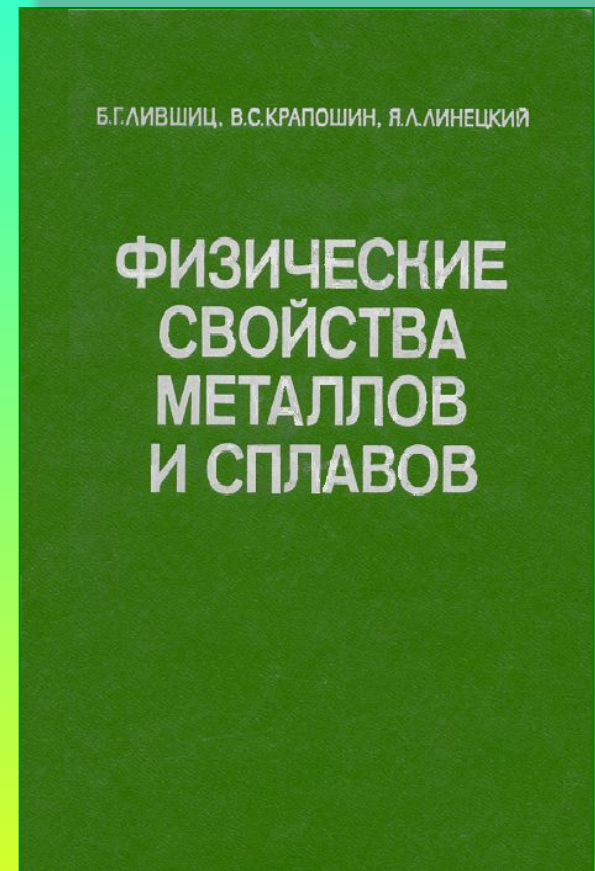
КР № 1 по введению и теме 2;

КР № 2 по теме 3;

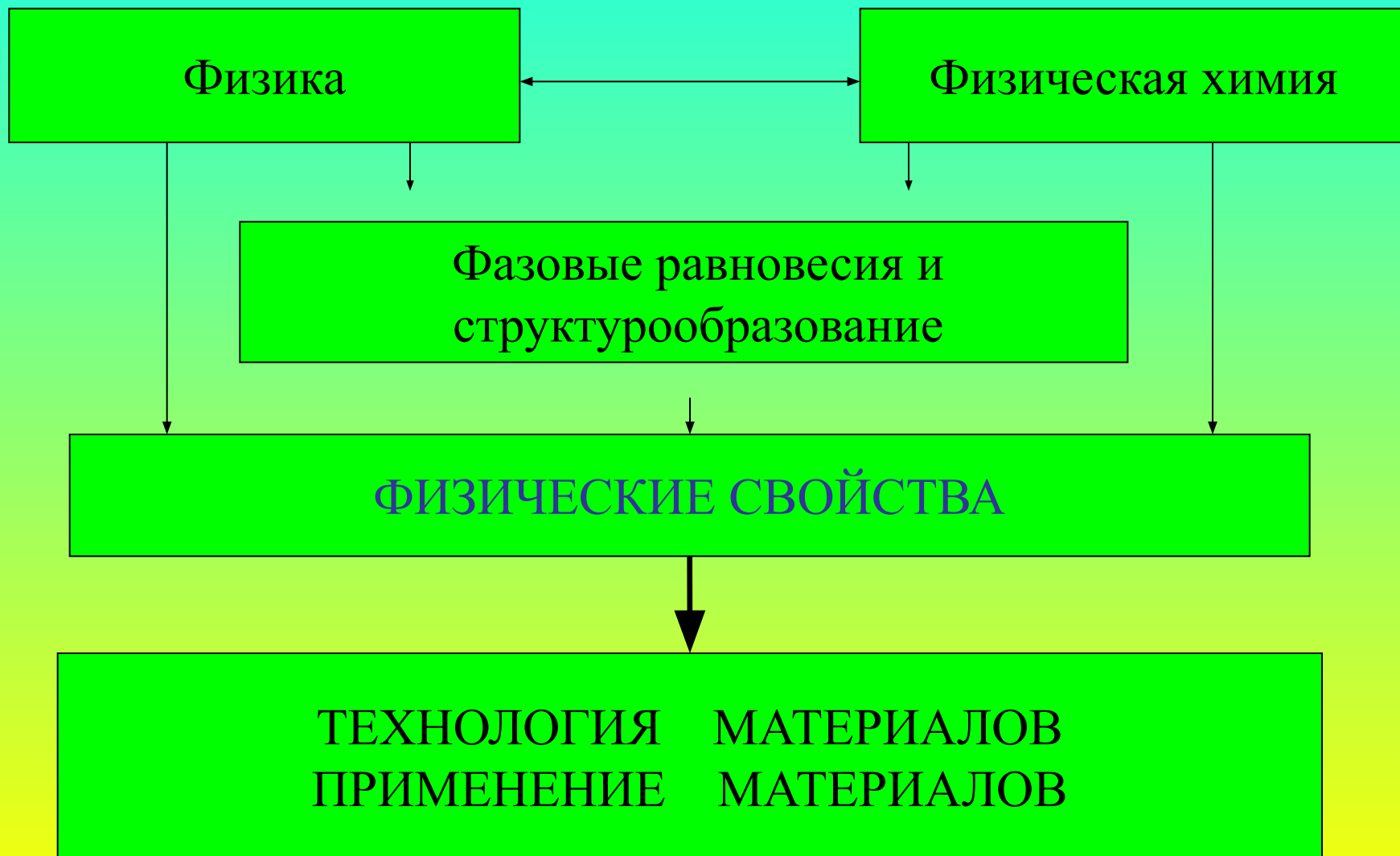
КР № 3 по теме 4.

# Литература

Лившиц Б.Г.,  
Крапошин В.С.,  
Линецкий Я.Л.  
Физические  
свойства металлов  
и сплавов. М.:  
Металлургия, 1980,  
318 с.



# Связь с другими дисциплинами





# Классификация физических свойств

- по влиянию микроструктуры и дефектов кристаллической решетки:

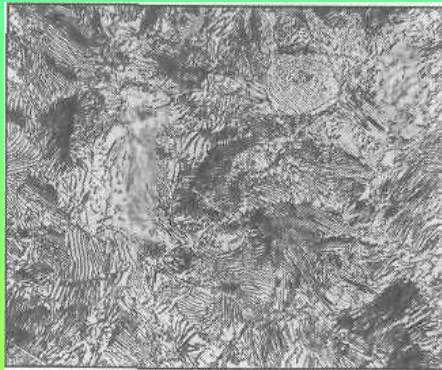
1. *структурно-чувствительные свойства* ( $\rho$ ,  $\lambda$ ,  $\mu$ ,  $H_c$  и др.) – изменяются на десятки и сотни %;

2. *структурно-нечувствительные свойства* (модули упругости, намагниченность насыщения и др.) – изменяются очень слабо ( $< 1\%$ ).

- по виду физического эффекта (воздействия и отклика): *тепловые, электрические, магнитные, упругие, оптические.*

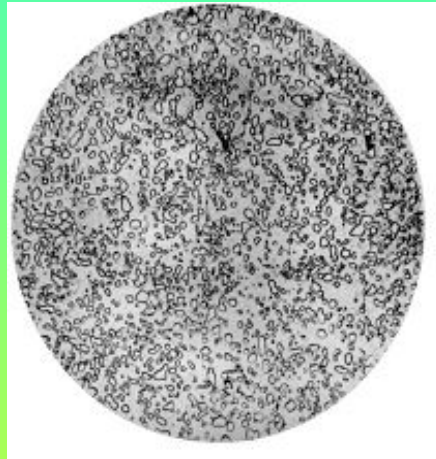
# Влияние обработки на свойства стали У8

Отжиг



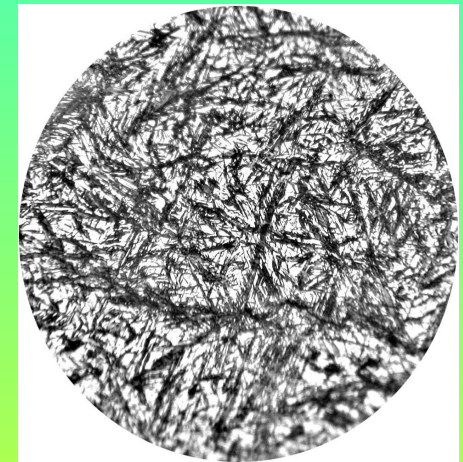
$B_s = 2,1 \text{ Тл}$   
 $H_c = 20 \text{ Э}$

Сфероидизирующий  
отжиг



$B_s = 2,1 \text{ Тл}$   
 $H_c = 8 \text{ Э}$   
 $E_1 = E_2$

Закалка



$B_s = 1,8 \text{ Тл}$   
 $H_c = 50 \text{ Э}$

# Классификация по виду физического эффекта

- Физический эффект, «порождающий» физическое свойство, может быть охарактеризован путем описания воздействия на объект и возникающего в результате воздействия:

Воздействие → Объект → Отклик.

- В распространенном случае линейной связи между откликом и воздействием физическое свойство определяется как коэффициент пропорциональности между соответствующими физическими величинами.
- Примером может служить закон Ома:

$$\mathbf{j} = \gamma \mathbf{E},$$

где удельная электропроводность  $\gamma$  (физическое свойство) вводится как коэффициент пропорциональности между напряженностью электрического поля  $\mathbf{E}$  (воздействием) и плотностью электрического тока  $\mathbf{j}$  (откликом).

# Основные физические свойства, определяемые линейными соотношениями

Физическое свойство	Воздействие	Отклик	Определяющее соотношение
Модуль Юнга $E$	Растягивающее напряжение $\sigma$	Относительная деформация $\varepsilon$	$E = \sigma / \varepsilon$
Модуль всестороннего сжатия $K$	Давление $p$	Относительное изменение объема $\Delta V / V$	$K = -p / (\Delta V / V)$
Теплоемкость $C$	изменение температуры $\Delta T$	Количество тепла $\Delta Q$	$C = \Delta Q / \Delta T$
Темп. коэффициент линейного расширения $\alpha$	изменение температуры $\Delta T$	Относительное изменение длины $\Delta \ell / \ell$	$\alpha = (\Delta \ell / \ell) / \Delta T$
Удельная теплопроводность $\lambda$	Градиент температуры $\nabla T$	Плотность потока тепла $q$	$\lambda = -q / \nabla T$
Удельная электропроводность $\gamma$	Напряженность электрического поля $E$	Плотность электрического тока $j$	$\gamma = E / j$
Магнитная восприимчивость $\chi$	Напряженность магнитного поля $H$	Намагниченность $M$	$\chi = M / H$

# Комментарии

- Различие между воздействием и откликом иногда довольно условно. Под воздействием понимают физическую величину, значение которой экспериментатор в определенных пределах может изменять произвольно. Однако в случае теплоемкости, например, можно передавать телу определенное количество тепла и измерять в качестве отклика изменение температуры. Можно поступать и наоборот. Тем самым, что выбирается в качестве воздействия, а что – в качестве отклика, выбирается произвольно.
- Для того чтобы физическое свойство характеризовало именно материал, а не конкретный образец, это свойство должно быть интенсивной величиной. Интенсивная величина не зависит от размеров образца и количества вещества в нем в противоположность экстенсивной величине. Для выполнения указанного требования в соотношении, определяющем физическое свойство, надо использовать воздействие и отклик, представленные в виде интенсивных величин. В случае теплоемкости это осуществляют, переходя от теплоемкости тела к удельной теплоемкости (в расчете на единицу массы) или к молярной теплоемкости. При изучении термического расширения такой переход производят заменой абсолютного удлинения образца при нагреве на относительное удлинение (абсолютное удлинение делят на начальную длину). В случае определения удельного сопротивления  $\rho$  (обратной величины удельной электропроводности  $\gamma$ ) вместо обычного закона Ома  $U = I R$  ( $U$  – напряжение,  $I$  – сила тока,  $R$  – сопротивление) следует использовать закон Ома в дифференциальной форме. Для этого разность потенциалов  $U$ , зависящую от расстояния между точками  $l$ , где измеряются потенциалы, делят на это расстояние и получают напряженность электрического поля  $E = U/l$ . От силы тока переходят к его плотности путем деления на площадь поперечного сечения образца ( $j = I/S$ ). В результате от величины электрического сопротивления  $R$ , зависящей от размеров образца, переходят к удельному электрическому сопротивлению  $\rho = RS/l$ , которое характеризует не образец, а материал. При этом закон Ома приобретает вид равенства  $E = \rho j$ , которое справедливо для любой точки внутри образца.
- Линейные определяющие соотношения описывают самые важные изучаемые в материаловедении физические свойства.
- Существуют физические свойства, описывающие отклик материала при приложении к нему не одного воздействия, а двух. В качестве примера можно привести эффект Холла – возникновение электродвижущей силы в образце, через который пропускают электрический ток и одновременно прикладывают магнитное поле. Физическим свойством материала, порожденным этим эффектом, является *постоянная Холла*  $R_H$  – коэффициент пропорциональности между напряженностью возникающего дополнительного электрического поля  $E_H$ , с одной стороны, и векторным произведением индукции магнитного поля  $\mathbf{B}$  и плотностью электрического тока  $\mathbf{j}$ , с другой стороны:

$$E_H = R_H \mathbf{B} \times \mathbf{j}.$$

# Некоторые особенности физических свойств наноматериалов.

В наноструктурных материалах часто изменяются фундаментальные характеристики, такие как Точка Кюри, температура перехода в сверхпроводящее состояние, намагниченность насыщения.

Наноразмеры таких материалов влияют как на структурно-чувствительные, так и на структурно-нечувствительные свойства, поскольку при сверхмалых размерах частиц поликристалла включаются некоторые квантовые эффекты, которые не проявляются в массивных образцах.

Особую роль играют поверхностные эффекты.

## Лекция 2. час 2.

### Тема 1. Тепловые свойства.

1. Общие понятия и определения (энтальпия, виды теплоемкости и связь между ними, эндо- и экзотермические реакции). Средняя энергия классического осциллятора. Закон Дюлонга и Пти. Источники тепловых свойств металлов и сплавов.

**Энтальпия** – функция состояния,  
определяемая соотношением:

$$H=U+PV$$

При изобарическом  
процессе  $P=const$ :  
 $\Delta H=\Delta U+P\Delta V$  ( $A=P\Delta V$ )

Первое правило  
термодинамики  
 $\Delta U=Q-A$

$$\Delta H=Q=cmT$$

**Теплоемкость** тела:

$$c = \frac{dH}{dT} \cdot \frac{1}{m} = \frac{\delta Q}{dT} \cdot \frac{1}{m}$$



# Виды теплоемкости

Теплоемкость тела:  $C = \delta Q/dT$  [Дж/К].

Удельная теплоемкость:

$$C_{\text{уд}} = C/m \quad [\text{Дж}/\text{кг}\cdot\text{К}].$$

Молярная теплоемкость:

$$C_m = C/(m/\mu) = C/(N/N_A) \quad [\text{Дж}/\text{моль}\cdot\text{К}].$$

Объемная теплоемкость:

$$C_{\text{об}} = C/V \quad [\text{Дж}/\text{м}^3\cdot\text{К}].$$

Теплоемкость в расчете на одну частицу:

$$C_{\text{част}} = C/N \quad [\text{Дж}/\text{К}].$$

# Теплоемкость для разных условий передачи тепла

Теплоемкость при постоянном объеме:

$$C_V = (\partial U / \partial T)_{V=\text{const}}$$

Теплоемкость при постоянном давлении:

$$C_p = (\partial H / \partial T)_{P=\text{const}}$$

Если не поддерживать определенное условие передачи тепла, то теплоемкость не будет характеризовать свойства тела (не будет функцией состояния).

$$\text{Всегда } C_p > C_V$$

(тепло расходуется не только на повышение внутренней энергии, но и на совершение работы против внешнего давления)

# Различие теплоемкостей

$$C_p - C_V = \frac{\alpha_V^2 V}{\beta} T,$$

$$\alpha_V = \frac{dV}{dT} \cdot \frac{1}{V_T}$$

- Объемный коэффициент термического расширения

$$\beta = -\frac{dV}{dP} \cdot \frac{1}{V_P}$$

- Коэффициент всестороннего сжатия (сжимаемость)

# Формула Нернста-Линдемана

$$C_p - C_V = aC_p^2 T$$

Причем  $a \neq f(T)$

Для металлов  $\Delta C$  очень мала:

$$C_p \approx C_V \cdot (1 + 10^{-4} T), \text{ НО}$$

Для W - при 300 К  $\Delta C/C_p \approx 1\%$

- при 2200 К  $\Delta C/C_p \approx 10\%$

Для Mo - при 2000 К  $\Delta C/C_p \approx 10\%$

Вывод: разница увеличивается с ростом температуры

Количество теплоты, выделяемое при реакции называется

**тепловым эффектом.**

Различают два типа тепловых эффектов.

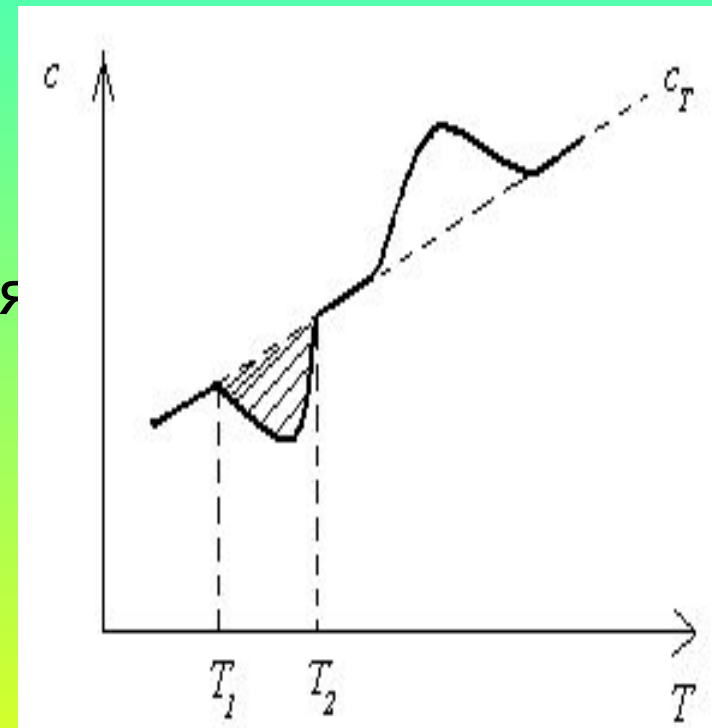
Реакции, протекающие с выделением энергии ( $\Delta c < 0$ ), называют

**экзотермическими.**

Реакции, при которых энергия поглощается ( $\Delta c > 0$ ), называют

**эндотермическими.**

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} (c_{\text{эксперимент}} - c_T) dT$$



# Составляющие теплоемкости

$$\begin{aligned} C_p &= C_{\text{решетки}} + C_{\text{эл}} = \\ &= C_{\text{идеальной решетки}} + C_{\text{дефект}} + C_{\text{эл}} = \\ &= C_{\text{гармонич.колебаний}} + C_{\text{анг}} + C_{\text{дефект}} + C_{\text{эл}}, \end{aligned}$$

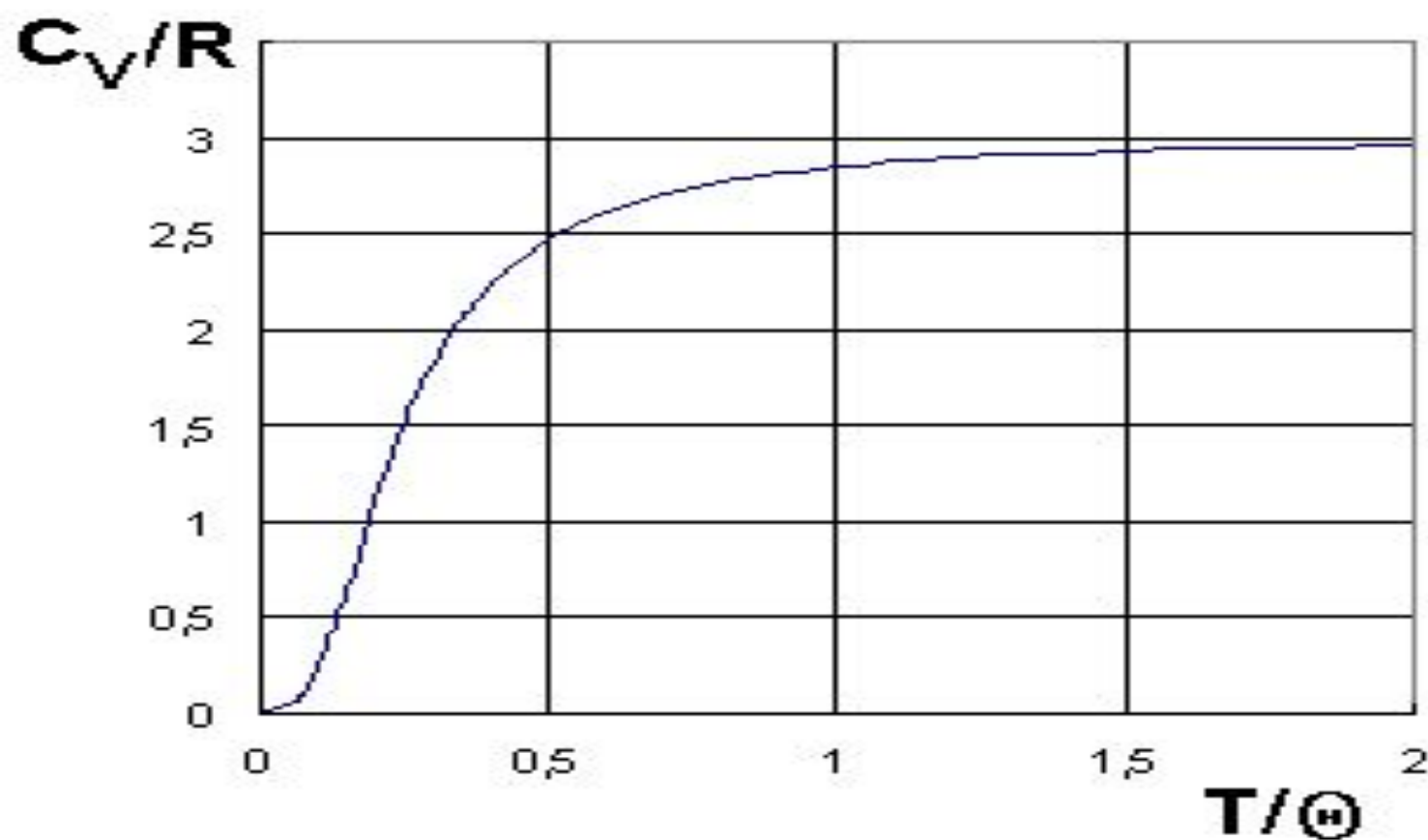
где

$C_{\text{решетки}}$  – решеточная теплоемкость (колебаний ионов в узлах кристаллической решетки),

$C_{\text{эл}}$  – электронная теплоемкость (вклад коллективизированных электронов),

$C_{\text{дефект}}$  – вклад дефектов кристаллической решетки (часто определяется в основном вакансионной составляющей).

# Универсальная кривая теплоемкости твердых тел



# Решеточная теплоемкость

## 1 классическое приближение

Средняя энергия классического осциллятора на 1 степень свободы:  $\bar{\varepsilon} = \frac{kT}{2}$

на 3 степени свободы:  $\bar{\varepsilon} = \frac{3kT}{2}$

Тепловая энергия – это средняя кинетическая энергия всех частиц, на 1 моль вещества

Для классического осциллятора  $E_k = E_p$  :

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} kTN_A = \frac{3}{2} RT \Rightarrow c_m = \frac{3}{2} R = const$$

Недостатки: 1) Вдвое меньше, чем при эксперименте (при 300 К около 3R);

2) Нет температурной зависимости



# Решеточная теплоемкость

## 2 классическое приближение

Всего 6 степеней свободы –

3 - поступательное движение

3 - колебательное движение

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3kT}{2} \cdot 2 \Rightarrow c_m = 3R$$

- закон Дюлонга и Пти, т.е. 6 кал/(моль·К)

Реально для металлов

$C \approx 5,7-6,2$  кал/(моль·К) при 300 К

Недостатки - нет 1) Температурной зависимости

2) Совпадения с низкими и высокими температурами

## Лекция 2.

2. Теории теплоемкости Эйнштейна и Дебая. Дебаевская температура как характеристика сил связи между атомами и её связь с другими свойствами материалов. Ангармонизм колебаний атомов и его влияние на теплоемкость.

# Теория теплоемкости Эйнштейна

## Предположения:

1. Твердое тело – совокупность атомов, которые колеблются независимо друг от друга, гармонически, с одинаковой частотой

$$\omega = (f/M)^{1/2},$$

где  $f = \varphi''(r_0)$ ,  $M$  – масса атома.

2. Выполняется правило Планка (квантования энергии осциллятора):

$$\varepsilon_n = \hbar\omega (n + 1/2), \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

## Результат:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\hbar\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1}$$

$$C_V = 3R \cdot \left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)^2 \cdot \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1\right)^2}$$

# Достоинства и недостатки теории Эйнштейна

## **Достоинства:**

Качественно верно описывает зависимость  $C_v(T)$  и ее связь с жесткостью межатомных связей.

Правильно предсказывает предельные значения  $C_v$  (0 при  $T = 0$  К и  $3R$  при  $T \gg \hbar\omega/k$ ).

## **Недостатки:**

- предсказывает экспоненциальное увеличение  $C_v$  при низких температурах вместо наблюдающегося закона  $T^3$ ;
- завышает значения  $C_v$  при низких температурах.

## **Основная причина расхождений:**

неучет связанного характера колебаний атомов (существования спектра колебаний вместо одной частоты).

# Теория теплоемкости Дебая

## Основные положения:

1. При нагреве возникают связанные (коллективные) колебания атомов. Распространение колебаний в кристаллической решетке представляет собой упругие волны, движущиеся со скоростью звука  $v_{зв}$  и волновым вектором  $k$ .
2. Колебание отдельного атома можно разложить на независимые гармоники – т.н. **нормальные колебания**, каждое из которых имеет свою частоту  $\omega$ .
3. Дисперсия в среде отсутствует, т.е.  $v_{зв}$  не зависит от частоты, что соответствует линейному закону дисперсии:  $\omega(k) = v_{зв} k$ .
4. Среда – упруго изотропная, т.е.  $v_{зв}$  не зависит от направления.
5. Общее число нормальных колебаний  $Z = 3N$ , где  $N$  – число атомов.
6. Энергия нормальных колебаний квантуется:

$$\varepsilon_{ni} = \hbar\omega_i (n + 1/2).$$

# Спектр колебаний решетки по Дебаю

характеризуется функцией

$$g(\omega) = dZ/d\omega$$

– плотностью распределения числа нормальных колебаний по частотам.

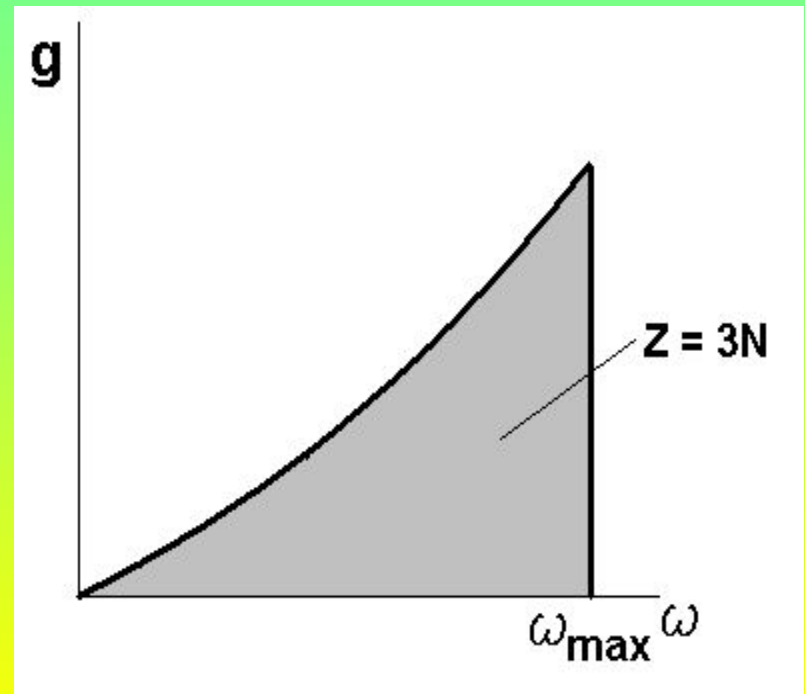
В теории Дебая  $g(\omega) = 3V\omega^2/2\pi^2v_{3B}^3$ .

Конечность числа нормальных колебаний ( $Z = 3N$ ) заставила ввести максимальную частоту колебаний (дебаевскую частоту)

$$\omega_{\max}: \int_0^{\omega_{\max}} g(\omega)d\omega = 3N,$$

откуда

$$\omega_{\max} = (6 \pi^2 N/V)^{1/3} v_{3B}$$



# Расчет теплоемкости по Дебаю

$$C_V = \partial U / \partial T = \partial / \partial T \int_0^{\omega_{\max}} \langle \varepsilon(\omega) \rangle g(\omega) d\omega,$$

$$C_V = 9R (T/\theta)^3 \int_0^{\theta/T} x^4 e^x (e^x - 1)^{-2} dx,$$

где  $\theta = \hbar\omega_{\max}/k$  – температура Дебая,  
 $x = \hbar\omega/kT$ .

## ***Предельные случаи:***

1. низкие температуры,  $T \ll \theta$ ,

$$C_V = (12\pi^4/5)R (T/\theta)^3 \approx 234 R (T/\theta)^3 - \text{закон } T^3 \text{ Дебая};$$

2. высокие температуры,  $T \gg \theta$ ,

$$C_V = 3R \approx 25 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} - \text{закон Дюлонга-Пти}.$$

# Температура Дебая

$$\theta = \hbar\omega_{\max}/k = (6 \pi^2/V_{\text{ат}})^{1/3} v_{\text{зв}}$$

При  $T > \theta$  возбуждены все частоты нормальных колебаний, и повышение энергии колебаний при нагреве осуществляется за счет увеличения амплитуды. При  $T < \theta$  в процессе охлаждения часть нормальных колебаний начинает «вымерзать».

$$\theta = (6 \pi^2/V_{\text{ат}})^{1/3} v_{\text{зв}} \sim (D/M \cdot V_{\text{ат}}^{2/3})^{1/2}$$

Высокая  $\theta$  – у материалов с высокой энергией связи и малой массой атомов.

## **Формула Линдемана**

$$\theta = a (T_{\text{пл}}/M \cdot V_{\text{ат}}^{2/3})^{1/2},$$

где  $a = 137 \text{ (а.е.м.)}^{1/2} \text{ К}^{1/2} \text{ \AA}$ .



# ФОНОНЫ

Любую волну можно представить, как *квазичастицу*.

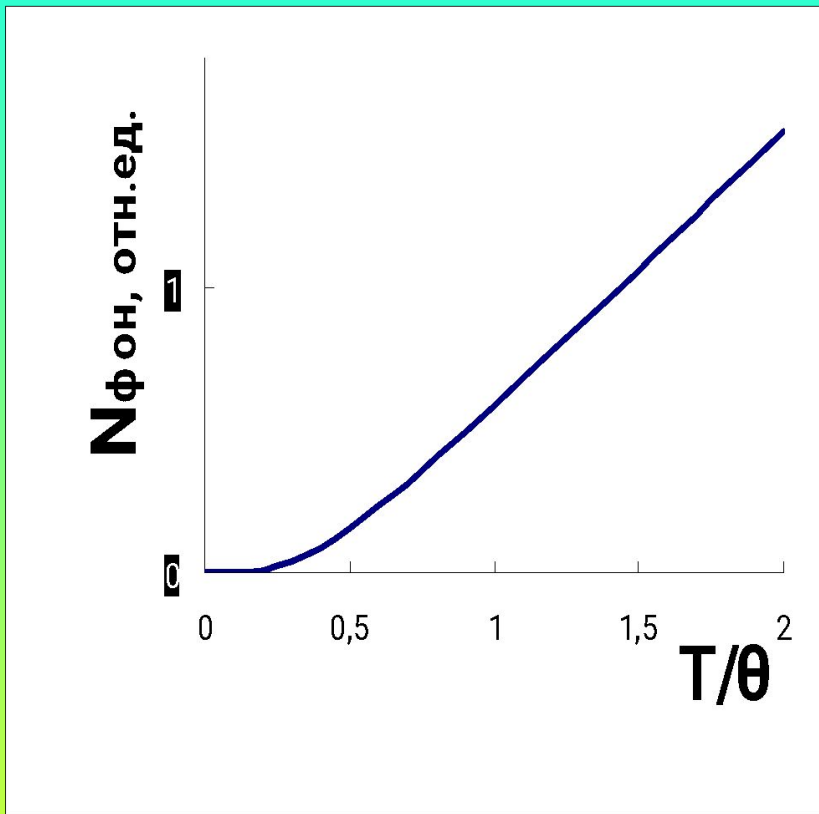
**Фонон** – квазичастица, описывающая нормальные колебания кристаллической решетки.

Энергия фонона  $\varepsilon_{\text{фон}} = \hbar\omega$ ,  
скорость фонона – скорость звука,  
импульс фонона  $p = \hbar k = \varepsilon_{\text{фон}}/v_{\text{зв}}$ .

***Теплоемкость решетки тождественна фононной теплоемкости.***

Фонон является квантовой частицей и даже при  $T=0$  К в веществе имеется энергия нулевых колебаний не равная нулю:  $\varepsilon_0 = (\hbar\omega/2)$ .

# Число фононов



Число фононов

$$n = 1/[\exp(1/x)-1],$$

где  $x = \hbar\omega/kT$ .

Общее число фононов

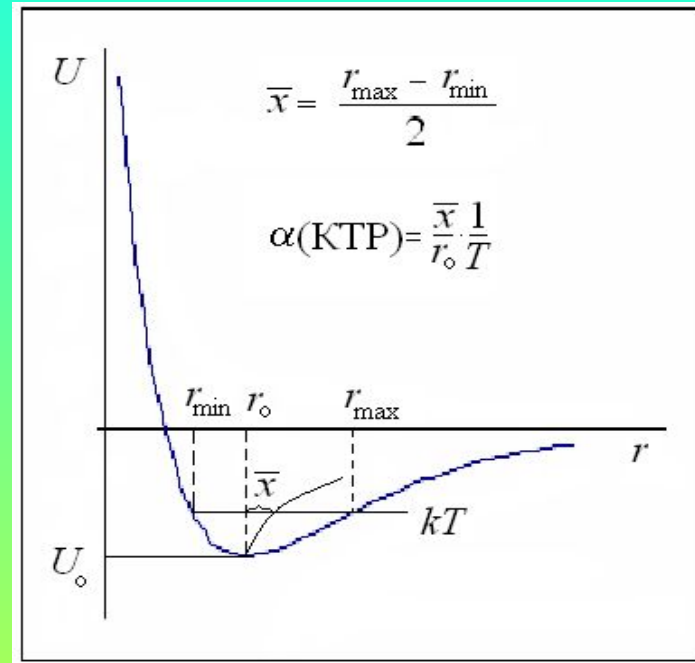
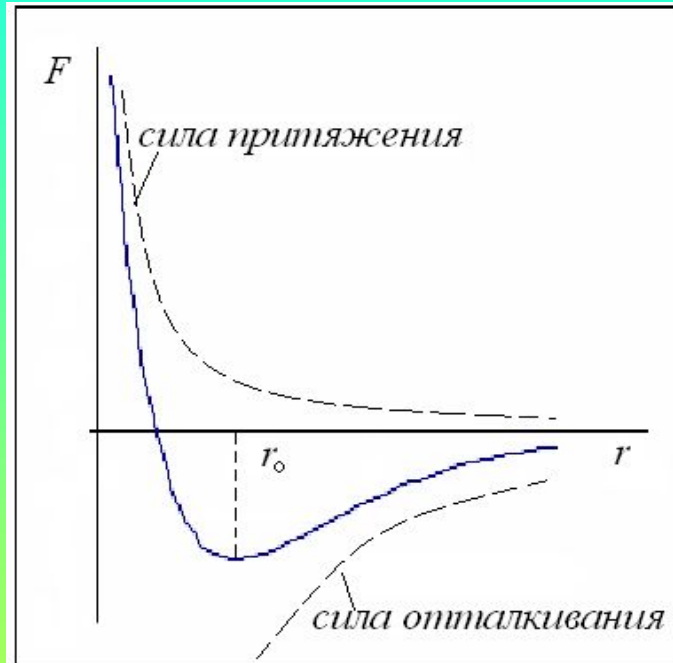
$$N_{\text{фон}} = \int_0^{\omega_{\text{max}}} \langle n(\omega) \rangle g(\omega) d\omega.$$

при  $T \gg \theta$   $N_{\text{фон}} \sim T/\theta,$

при  $T \ll \theta$   $N_{\text{фон}} \sim (T/\theta)^3.$

Рост числа фононов с температурой отражает рост амплитуды колебаний атомов.

# Ангармонизм колебаний атомов



Между коэффициентом термического расширения  $\alpha$  и теплоемкостью  $c_p$  существует термодинамическая связь  $\alpha \approx A c_p$

На фоновом языке явление ангармонизма можно трактовать, как взаимодействие фононов

# Влияние ангармонизма колебаний атомов на теплоемкость

Решеточная теплоемкость с учетом ангармонизма равна:

$$C_{\text{реш}} = 3R + \frac{15}{8} \frac{g^2}{f^3} kT$$

Здесь :  $g$  – коэффициент ангармонизма;  
 $f$  – квазиупругий коэффициент,  
характеризующий уровень сил связи в  
решетке.

Из этой формулы следует, что ангармонизм обуславливает линейную зависимость  $C_{\text{реш}}$  от температуры  $T$

# Вакансионный вклад в теплоемкость

Равновесная концентрация вакансий:

$$n_v = \frac{N_v}{N_a} = e^{\frac{S_o}{k} - \frac{U_o}{kT}}$$

Появление вакансий приводит к росту энтальпии

$$\Delta H = n_v \cdot N_A \cdot U_o$$

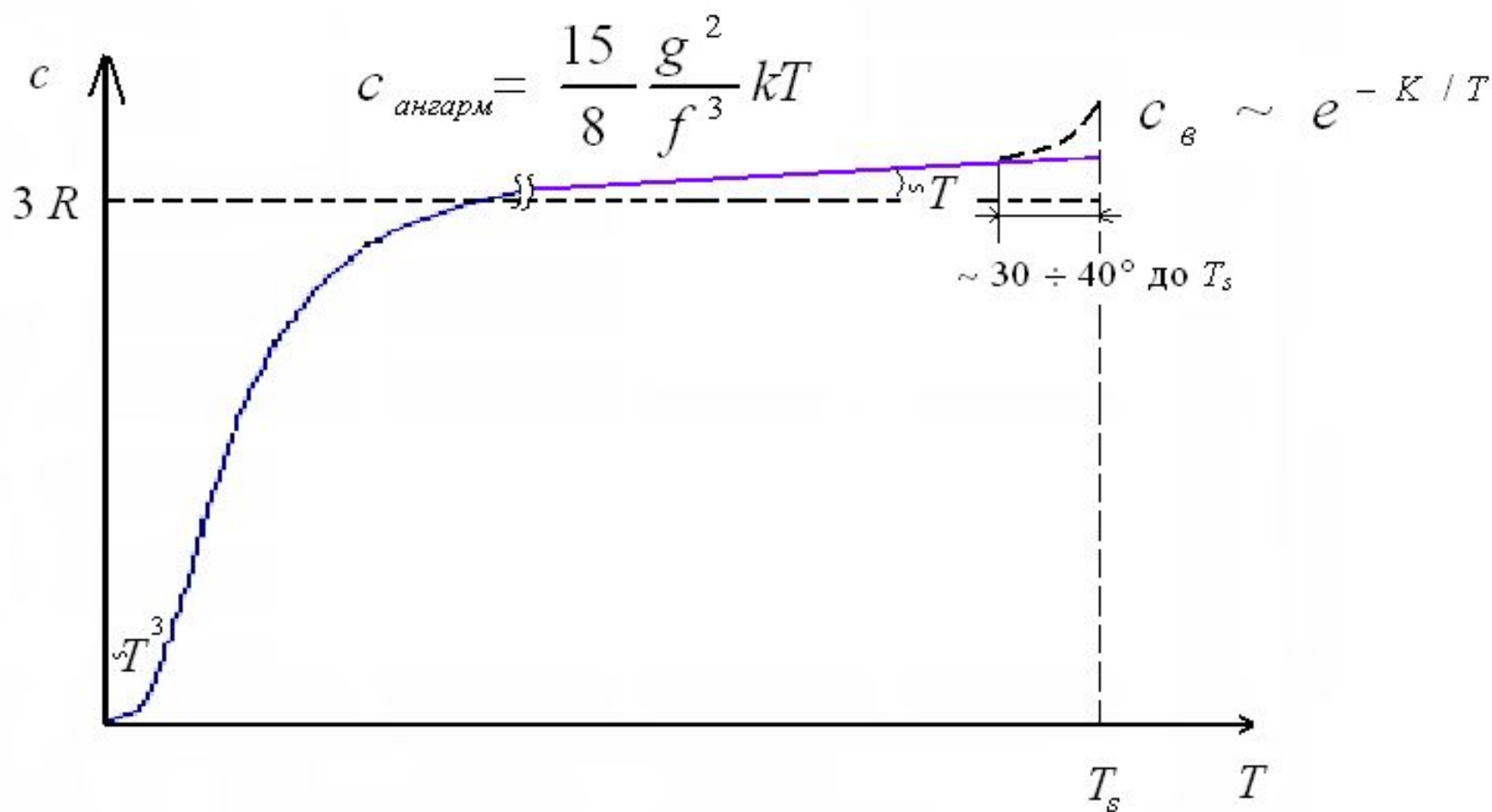
Вакансионный вклад в теплоемкость

$$c_v = \frac{dH_v}{dT} = A \frac{U_o^2}{kT^2} \cdot e^{-U_o/kT}$$

Таким образом в районе точки плавления:

$$c_v \sim e^{-K/T}$$

# Температурная зависимость решеточной теплоемкости



# Заключение

- Теплоемкость «скачет» - существует вклад, зависящий от положения в таблице Менделеева
- При высоких температурах реальная зависимость  $C(T)$  выше, т.е. есть еще составляющая теплоемкости  $\sim T$
- Нет совпадения при  $T$  менее 3-4 К, где  $C \sim T$
- В ферромагнетиках при  $T$  менее 2 К  $C \sim T^{3/2}$

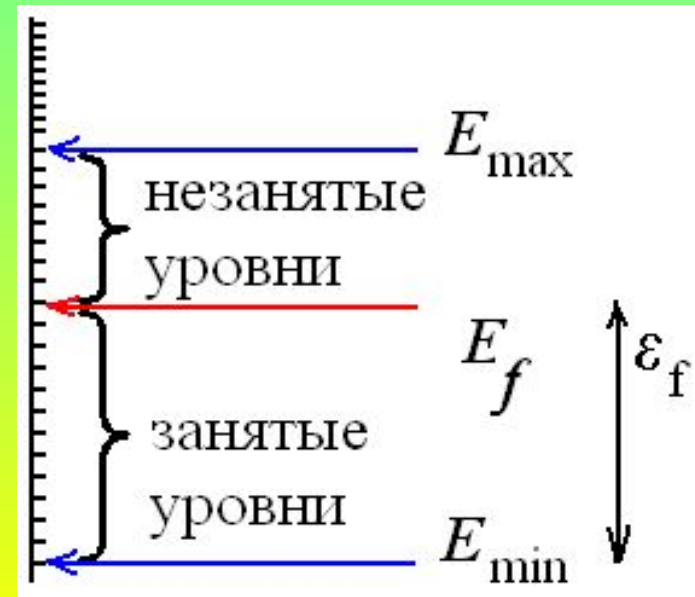
# Лекция 3. 1 час. Электронная составляющая теплоемкости

3.1 Электронная составляющая теплоемкости простых и переходных металлов. Общие закономерности теплоемкости металлов: теплоемкость при низких и высоких температурах, зависимость от положения в таблице Менделеева, влияние ферромагнетизма.



# энергия Ферми

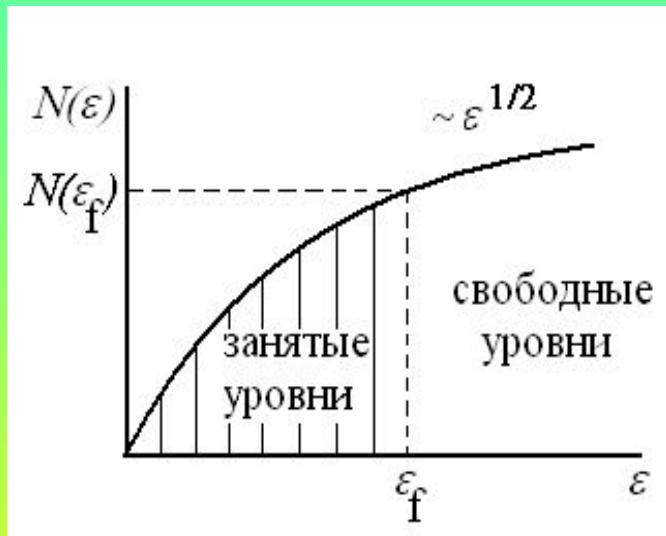
- Рассмотрим энергетический спектр одновалентного металла – в его зоне N-уровней, но занято N/2
- Значение энергии на верхнем занятом уровне называют энергией Ферми  $E_f$
- Выделяют кинетическую энергию Ферми  $\varepsilon_f = E_f - E_{\min}$
- Для большинства металлов  $\varepsilon_f \approx 5 \div 10$  эВ



# Функция плотности электронных состояний

- Функция плотности электронных состояний отражает число уровней в интервале энергий от  $\varepsilon$  до  $\varepsilon + \Delta\varepsilon$

$$N(\varepsilon) = \frac{dN}{d\varepsilon}$$



- Плотность электронных состояний на уровне Ферми —  $N(\varepsilon_f)$  один из важнейших параметров металлов
- Из статистики Ферми-Дирака для вырожденного газа:

$$N(\varepsilon_f) = \frac{3}{2} \cdot \frac{N}{\varepsilon_f}$$

$$\varepsilon_f \sim N^{2/3}$$

# Электронная составляющая теплоемкости

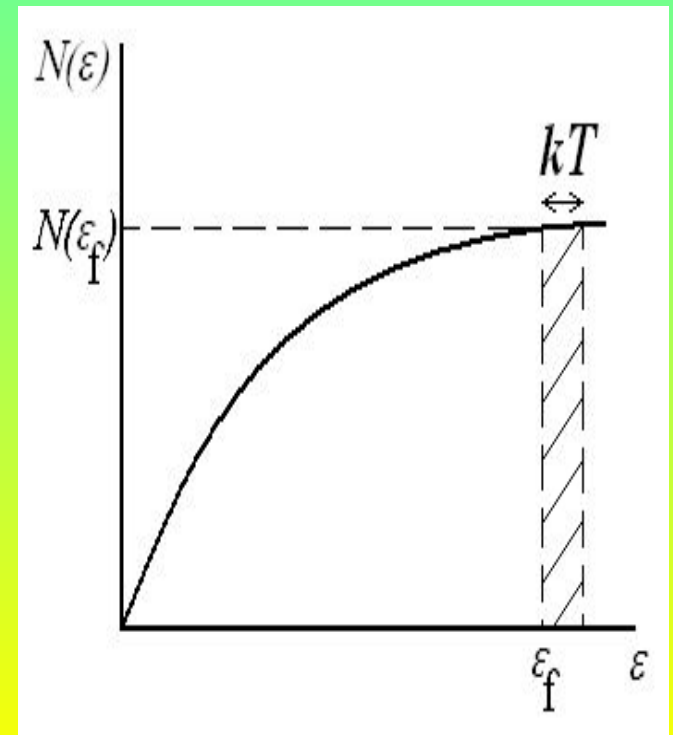
- Под действием тепловых флуктуаций  $kT$  часть электронов может перейти на незанятые уровни с  $\varepsilon > \varepsilon_f$
- Энергия системы при температуре  $T \neq 0$  К

$$E_T = E_{T=0K} + \Delta E$$

$$\Delta E = \frac{3}{2} kT \cdot N_{\text{возбужд}} = \frac{3}{2} kT \cdot \{kT \cdot N(\varepsilon_f)\}$$

где  $3kT/2$  – энергия на 1 частицу:

$$C_{\text{эл}} = \frac{dE}{dT} = 3k^2 N(\varepsilon_f) \cdot T \sim \gamma T$$



# Анализ электронной составляющей теплоемкости простых металлов

$$C_{\text{эл}} = \frac{dE}{dT} = 3k^2 N(\varepsilon_f) \cdot T \sim \gamma T \longrightarrow C_{\text{эл}} = \frac{\pi^2}{3} k^2 N(\varepsilon_f) \cdot T \sim \gamma' T$$

Учет неидеальности, не одновалентности и квантовой статистики

## Оценка $C_{\text{эл}}$ при комнатной температуре

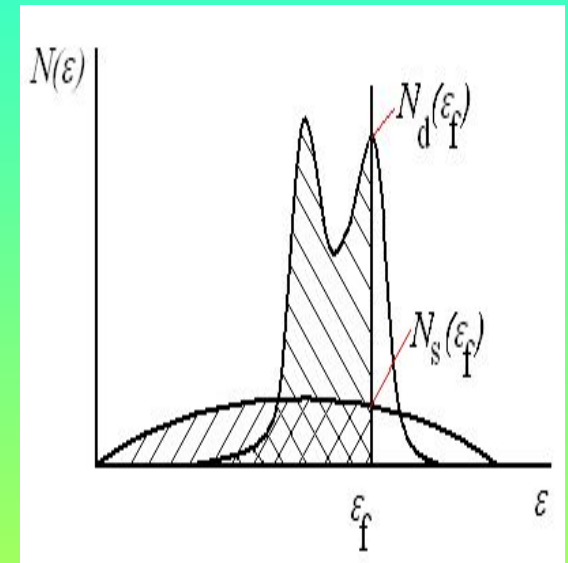
$$C_{\text{эл}} = 3k^2 N(\varepsilon_f) = \frac{3}{2} R \cdot \frac{3kT}{\varepsilon_f} = \frac{3}{2} R \frac{3T}{T_f} \approx 10^{-2} C_{\text{Деб}}$$

$$N(\varepsilon_f) = \frac{3}{2} \cdot \frac{N}{\varepsilon_f} \quad \varepsilon_f = kT_f \quad \text{Для металлов} \quad T_f = 10^4 - 10^5 \text{ K}$$

# Электронная составляющая $C_{эл}$ переходных металлов

металл	Ag	Al	Fe	Co	Ni	Pt	Mn
$\gamma \cdot 10^4$ , кал/(моль·K <sup>2</sup> )	1, 5	3, 4	12	12	17	16,7	35- 40

**Вывод** – у переходных металлов электронная составляющая теплоемкости на порядок выше, чем у простых

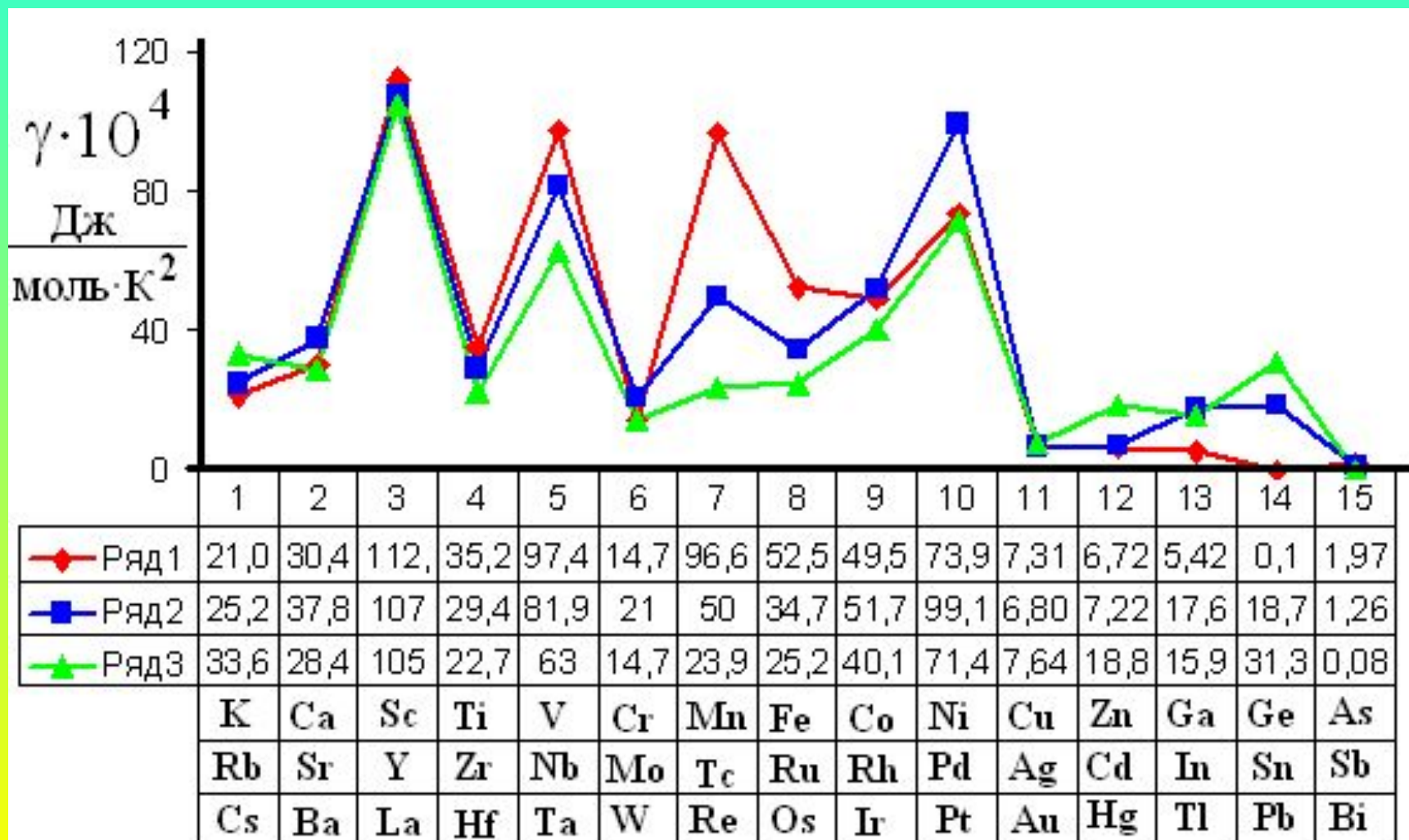


Причина – наличие d-электронов, которые дают свой вклад в плотность электронных состояний

$$C_{эл} \sim \{N_s(\epsilon_f) + N_d(\epsilon_f)\}$$

$$C_{эл}^{переходные} \approx 10^{-1} C_{Деб}$$

# Зависимость $C_{эл}$ от положения в таблице Менделеева



# Магноны и их влияние на теплоемкость

- **Магنون** – квазичастица, описывающая магнитное возмущение спиновой системы

↑↑↑↑↑↑↑↑ - Ферромагнетик при  $T=0$  К

↑↓↑↑↑↑↑↑ - с ростом температуры идет рост числа

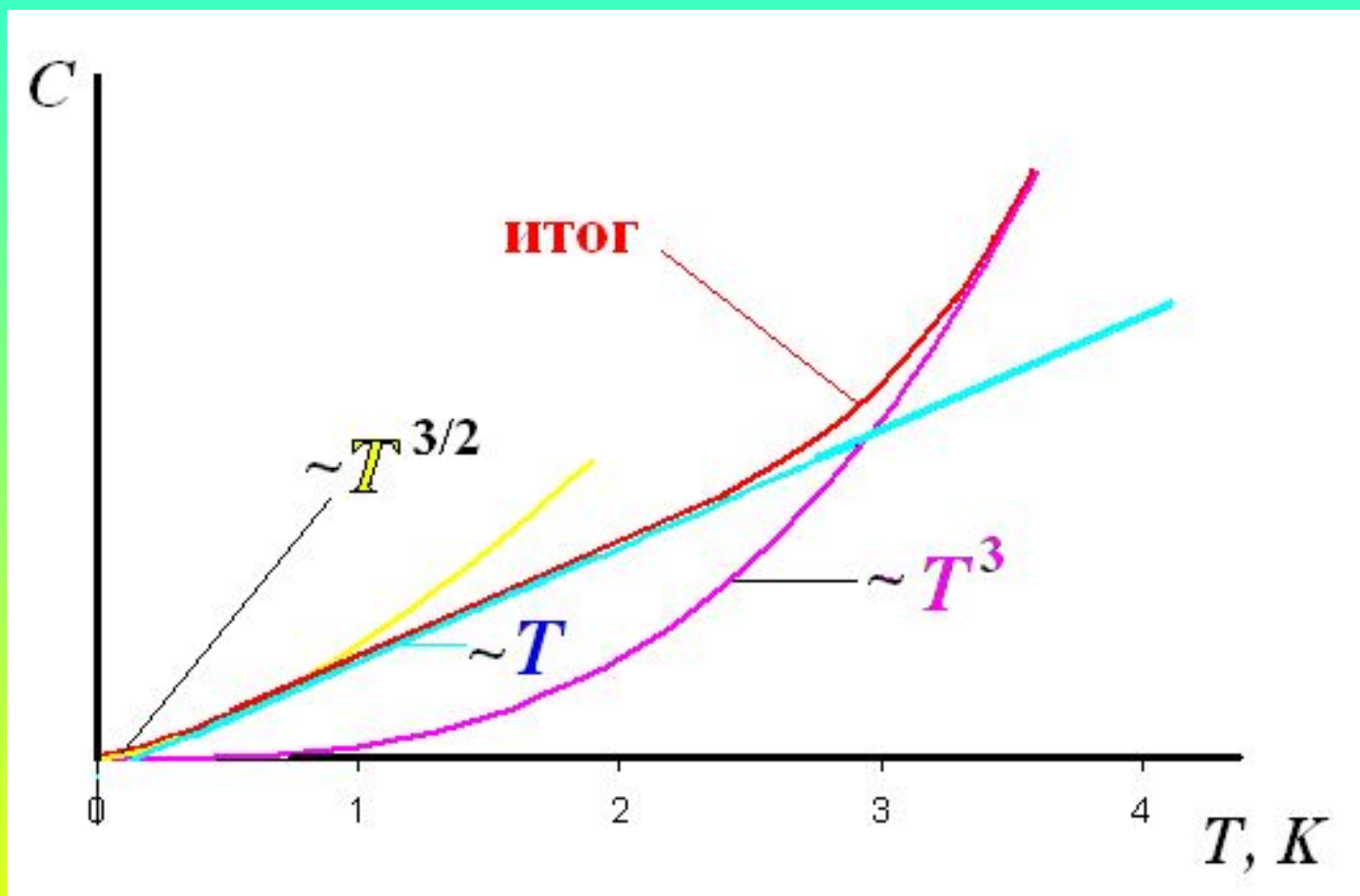
↑↓↑↓↓↑↑↑ опрокинутых спинов, т.е. рост числа магнонов

**Магноны** увеличивают внутреннюю энергию системы и вносят вклад в теплоемкость

$$C_{\text{магнонная}} \sim \zeta \cdot T^{3/2}$$

Коэффициент  $\zeta$  мал, поэтому роль магнонов проявляется только при  $T \rightarrow 0$  К.

# Температурная зависимость теплоемкости ферромагнетика вблизи 0 К





## Лекция 3. Час 2

Поведение теплоемкости при фазовых переходах.

## Связь теплоемкости с функциями термодинамического состояния и энергией Гиббса

- Фазовые переходы бывают 1 и 2 рода
- Отличие – разное изменение функций термодинамического состояния (ФТДС) – свободного объема  $V$ , энтропии  $S$ , энтальпии  $H$
- Следствие – изменение первых производных от ФТДС тоже разное

$$dS = \frac{dH}{T}; \quad dH = CdT \Rightarrow C = \frac{dS}{dT} \cdot \frac{1}{T} \quad S = -\left(-\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \Rightarrow C = -T \frac{\partial^2 G}{\partial T^2}$$

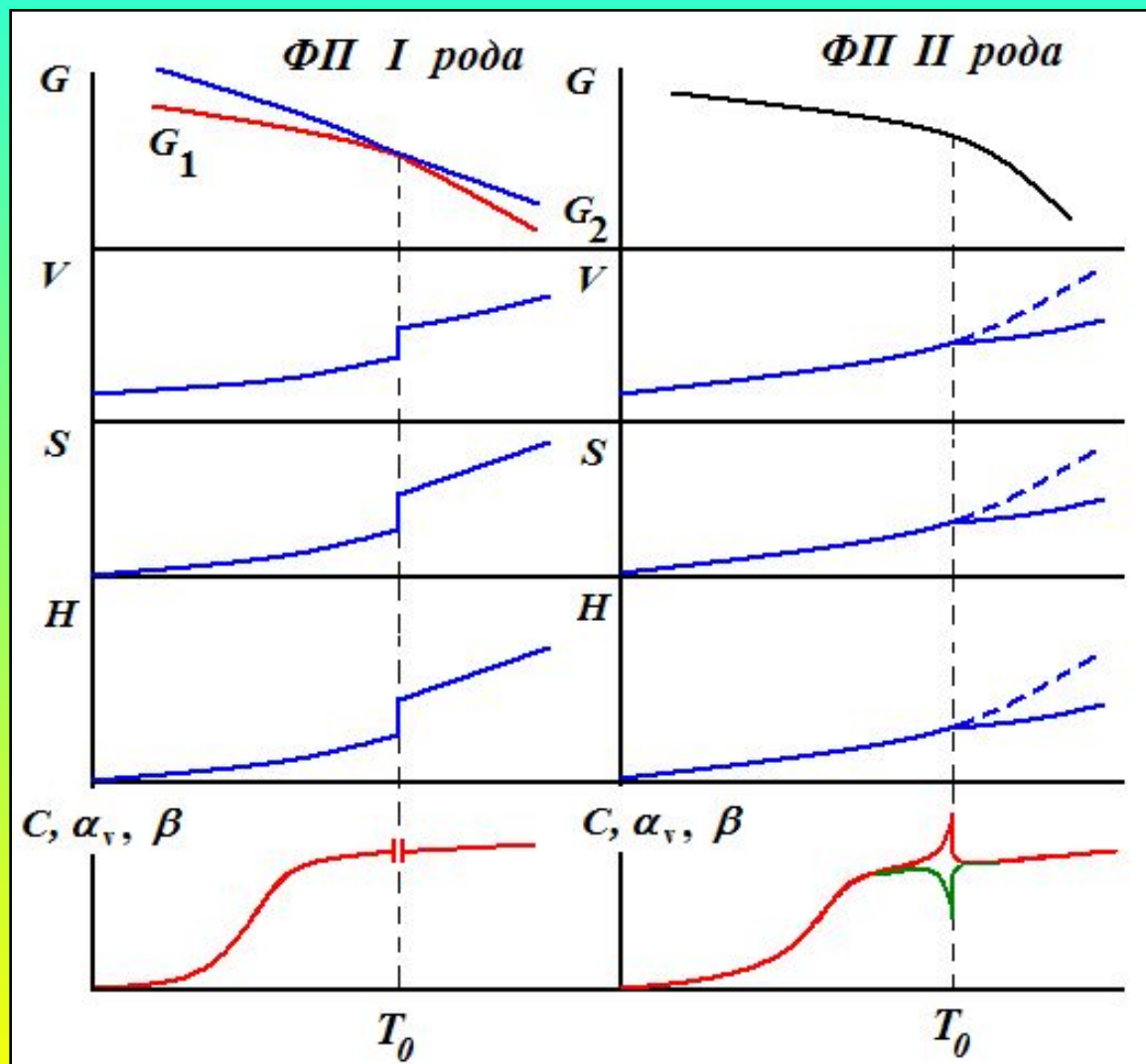
$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T \Rightarrow \alpha_V = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 G}{\partial T \cdot \partial P} \quad \text{и} \quad \beta = -\frac{1}{V} \frac{\partial^2 G}{\partial P^2}$$

**Вывод:**  $C$ ,  $\alpha_V$ ,  $\beta$  - первые производные ФТДС и вторые производные энергии Гиббса

## Особенности ФП 1 и 2 рода

ФП 1 рода – это такие переходы, которые подчиняются правилу фаз Гиббса – $C=K-\Phi+1$ и ...	ФП 2 рода не подчиняются правилу фаз Гиббса
В точке перехода в равновесии 2 фазы с равными $G_1=G_2$ ;	В точке перехода 1 фаза
Между фазами существует граница раздела;	Границы раздела нет
ФТДС изменяются скачком;	Скачка нет – перегиб на кривых
Есть теплота превращения $\Delta H \neq 0$ ;	В точке перехода теплоты фазового перехода <u>нет</u>
Температурный гистерезис превращения;	Нет температурного гистерезиса
$C, \alpha_V, \beta$ - в точке ФП разрыв.	$C, \alpha_V, \beta$ - в точке ФП скачок.

# Поведение функции термодинамического состояния и теплоемкости при фазовых переходах



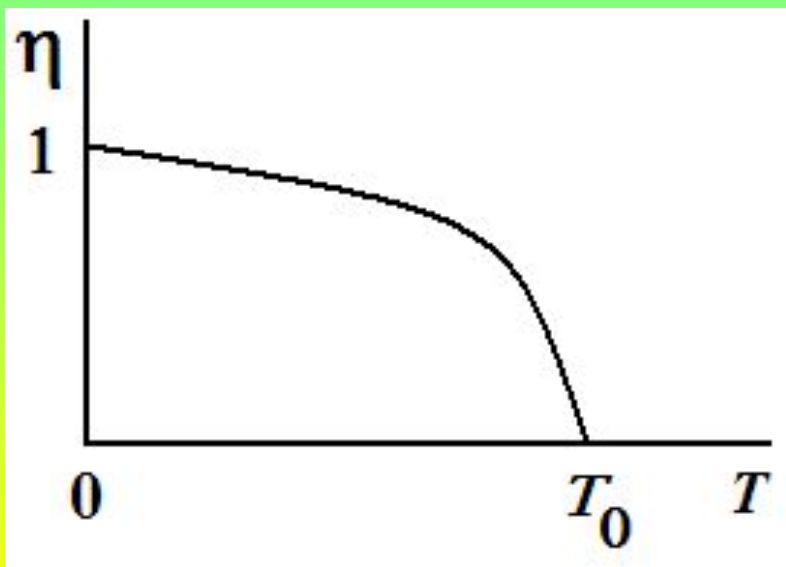
При ФП II рода на  $C(T)$  наблюдается  $\lambda$ -особенность

$$\alpha_V \sim -\beta$$

$$C \sim \pm \alpha_V$$

# Степень симметрии при фазовом переходе второго рода

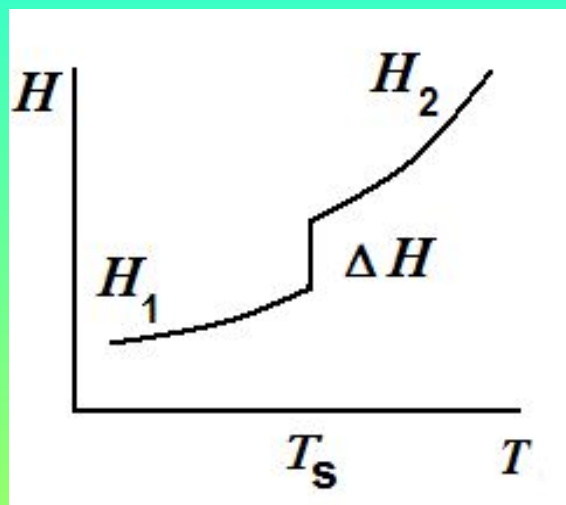
- Фазовые переходы II рода обусловлены изменением атомно-электронной (спиновой) системы данной фазы.
- Степень симметрии характеризуют параметром упорядоченности  $\eta$



- При разных фазовых переходах II рода параметр упорядоченности  $\eta$  имеет различный физический смысл

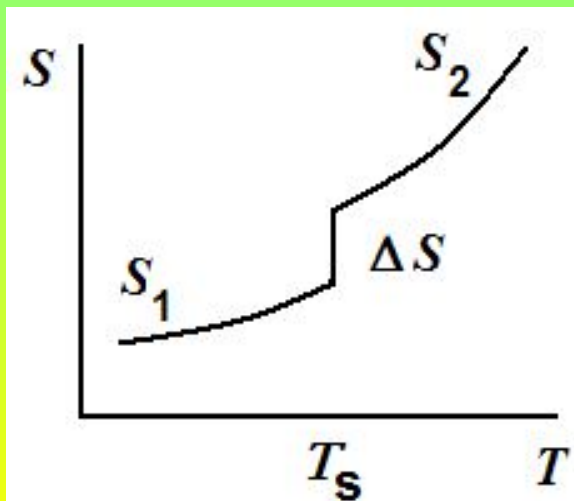
# Примеры влияния ФП на теплоемкость.

## 1. Плавление металлов (ФП I рода)



$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int \frac{dH}{T_s} dT = \frac{\Delta H}{T_s} = \frac{q_s}{T_s}$$

Для большинства металлов  $\Delta S \approx 1,5 \div 2,5$  кал/(моль·К).  
Исключение – металлы со сложной слоистой структурой, в которой сильно выражена ковалентная связь. При плавлении связь становится металлической, т.е. ослабляется.

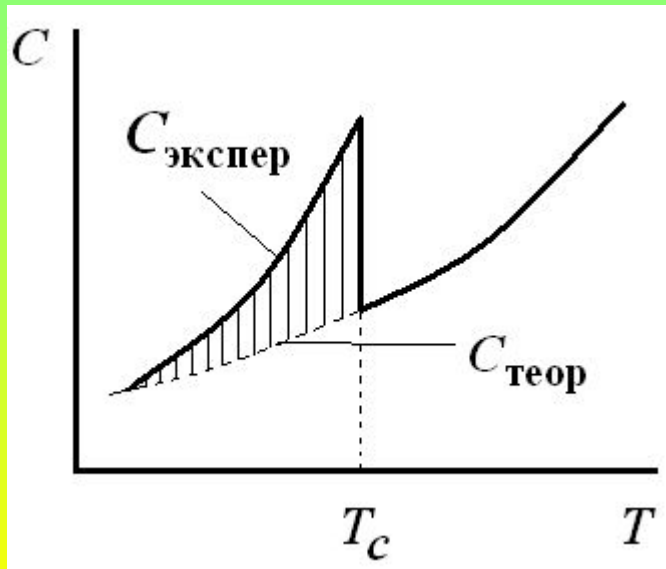
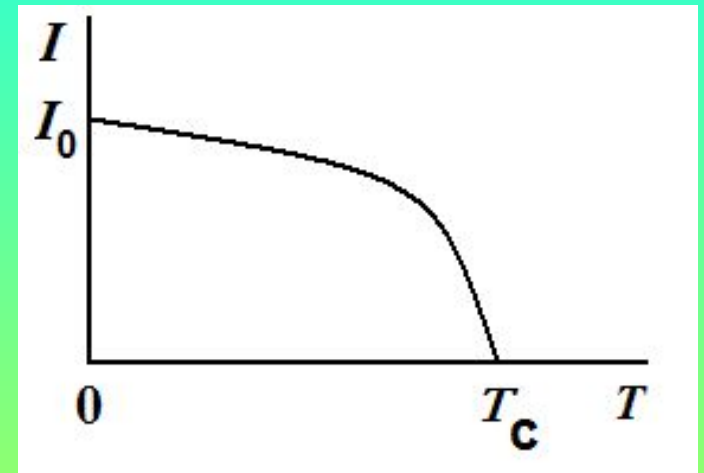


Металл	Bi	Sb	Sn
$\Delta S$ , кал/(моль·К)	4,4	5,7	3,4

# Магнитные превращения

Переходы - ФМ ↔ ПМ; АФМ ↔ ПМ; ФМ ↔ АФМ

При магнитном превращении происходит изменение степени упорядоченности спиновой системы. В качестве параметра упорядоченности выступает намагниченность  $I$ .



В точке перехода на  $C(T)$  наблюдается  $\lambda$ -особенность.

$$C_{\text{магн}} \sim \lg\left(1 - \frac{T}{T_c}\right)$$

# Исключения

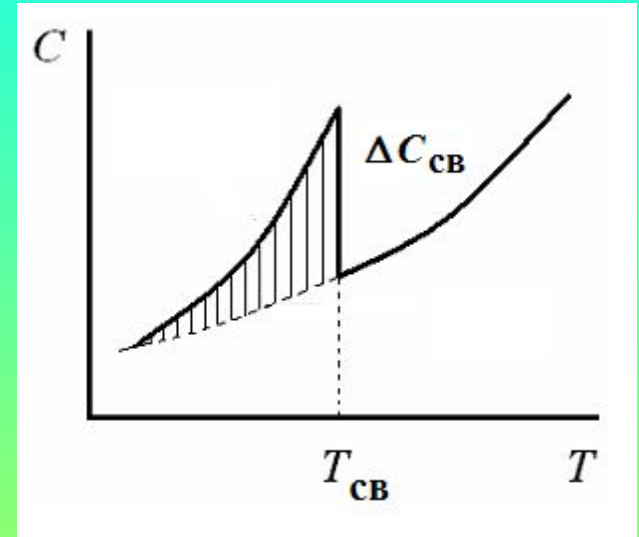
В некоторых металлах при магнитных переходах происходит резкое изменение самопроизвольной магнитострикции (резко увеличивается объем, а кристаллическая структура металла не меняется). Из-за этого на зависимости  $C(T)$  эти фазовые переходы проявляются как фазовые переходы первого рода (наблюдается разрыв), и таковыми их и считают.

Металл	Температура, К	Тип перехода
Dy	85	ФМ $\leftrightarrow$ АФМ
Cr	295	АФМ $\leftrightarrow$ ПМ
Er	95	АФМ $\leftrightarrow$ ПМ



# Переход в сверхпроводящее состояние – ФП II рода

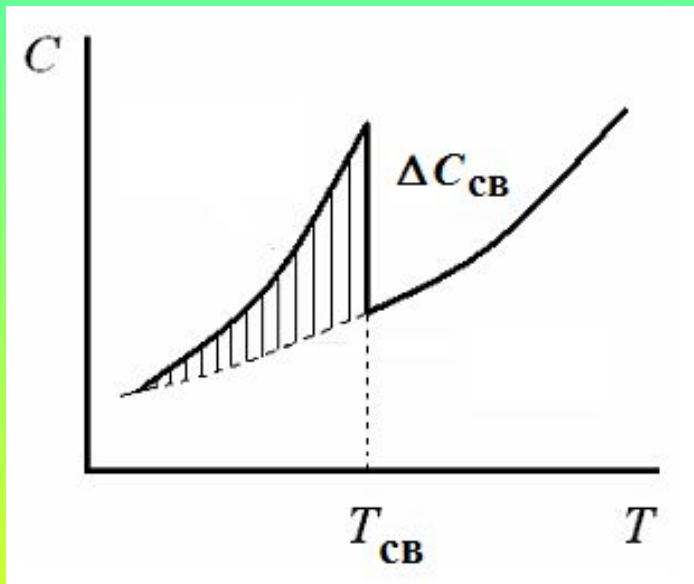
- При высоких температурах из-за сильного колебания иона решетки влияние электрона не велико, но с понижением температуры влияние усиливается.
- Один электрон влияет на ион, а тот опосредовано влияет на другой электрон. Образуется куперовская пара
- Физический смысл параметра упорядоченности  $\eta$  - концентрация куперовских пар



$$\Delta C_{CB} \sim \left( \frac{T}{T_{CB}} \right)^3$$

# Переход в сверхтекучее состояние – ФП II рода

Гелий – квантовая жидкость с огромными нулевыми колебаниями, амплитуда которых при приближении к 0 К сравнима с размером атома. «Заморозить» гелий можно только под давлением  $P=26$  атм

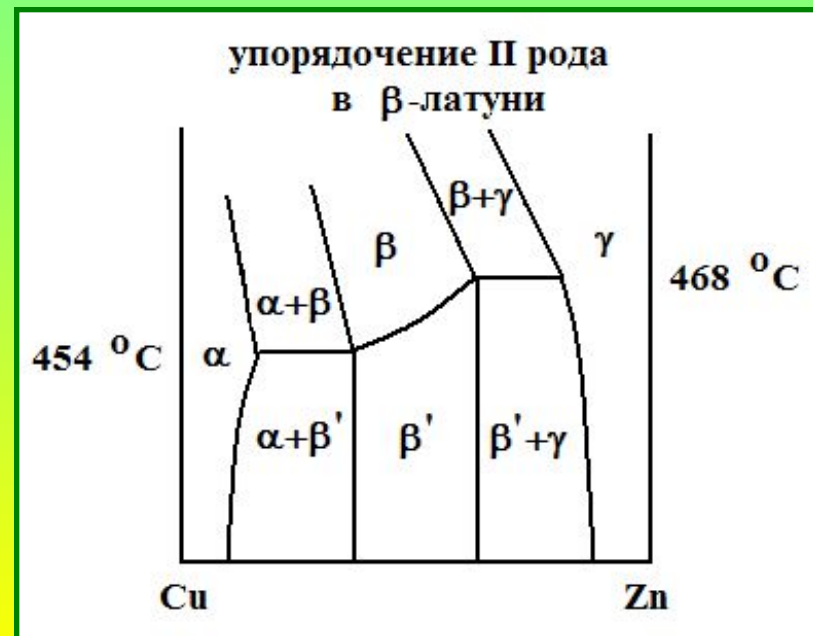
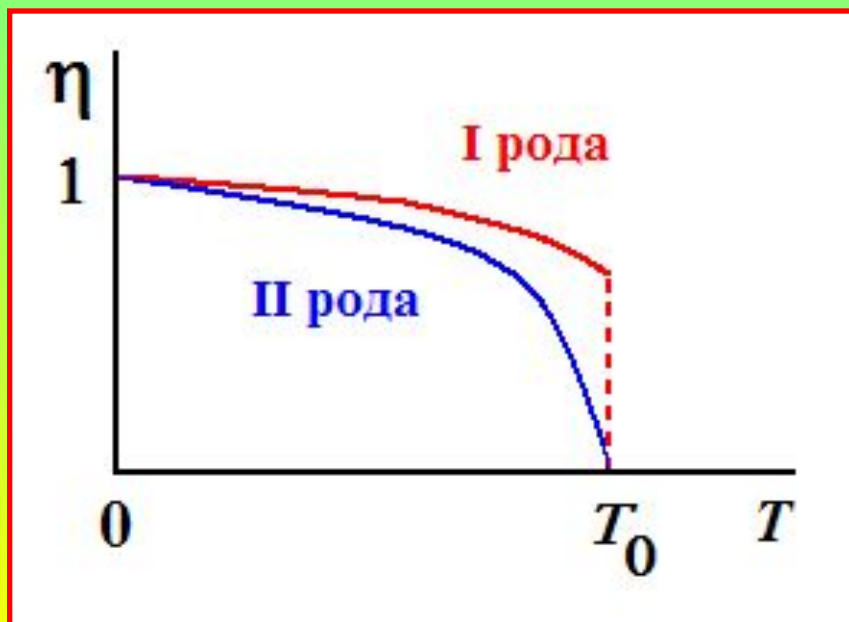
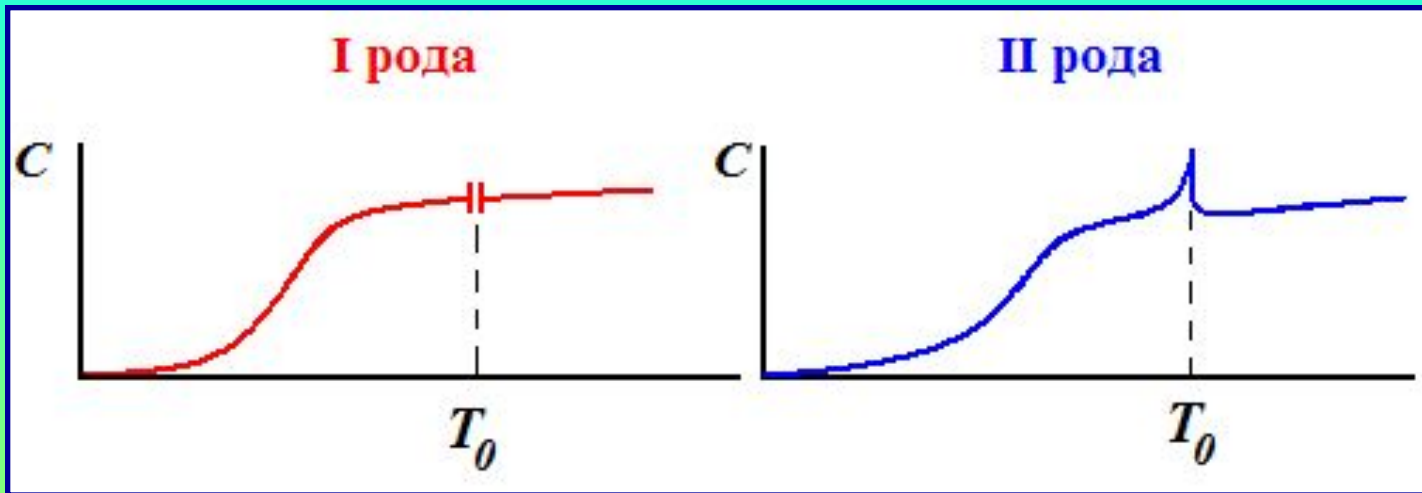


$$\Delta C_{CB} \sim \lg \left( 1 - \frac{T}{T_{CB}} \right)$$

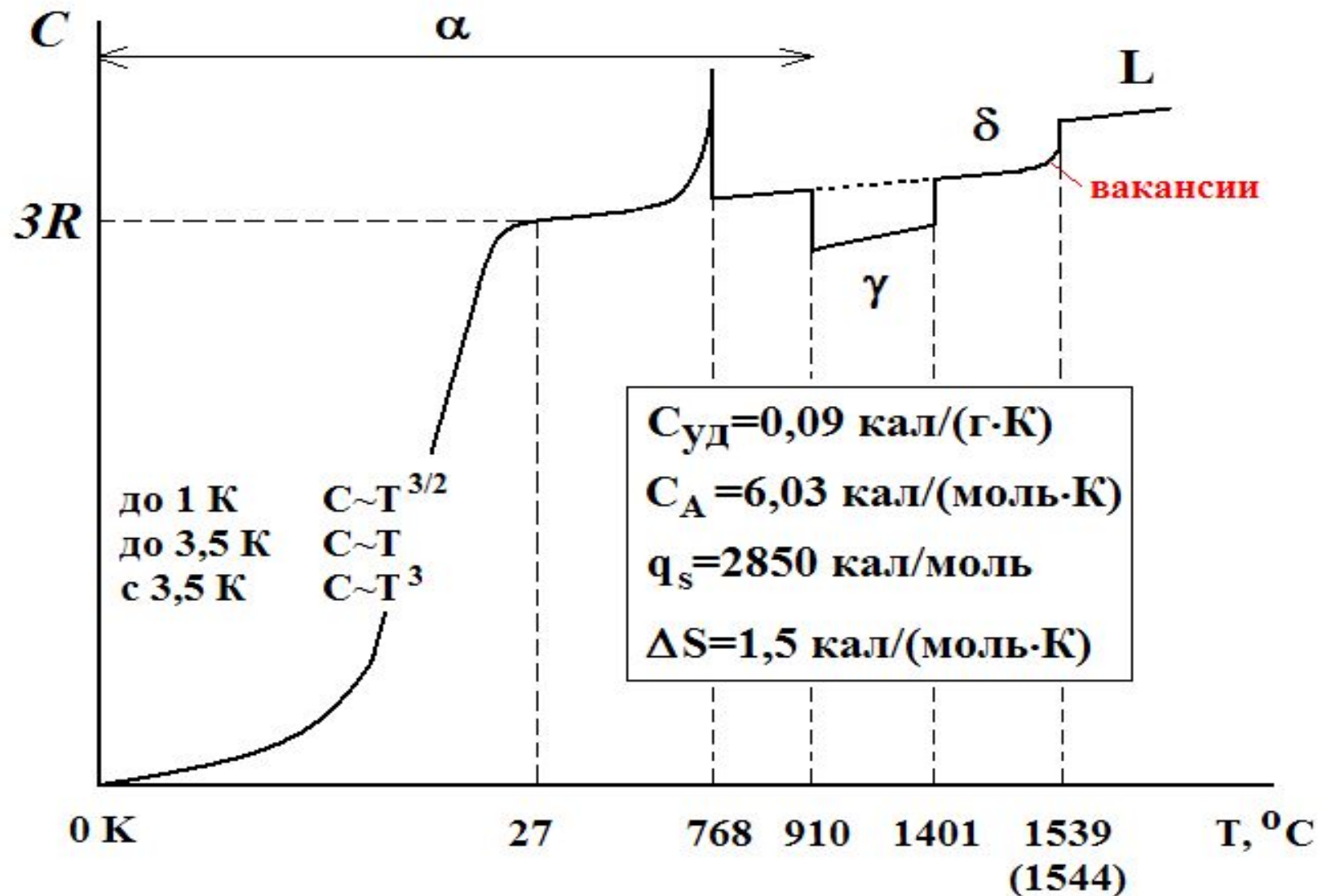
## Другие примеры ФП II рода

1. Образование экситонных пар (пар дырка-электрон)
2. Образование фаз спинового стекла

# Упорядочение




# Теплоемкость чистого железа



# Лекция 4. час 1

Теплоемкость  
сплавов и  
соединений



# Теплоемкость сплавов

- Все изложенные ранее закономерности выполняются и для сплавов.
- Имеющиеся отличия обусловлены тем, что при образовании фаз как постоянного (соединения), так и переменного (твердые растворы, промежуточные фазы) состава возможно значительное изменение уровня сил связи – меняется функция распределения  $N(\varepsilon)$ , концентрация электронного газа, электронная структура, иногда может измениться даже тип связи по сравнению с металлами компонентами.
- При  $T \ll \Theta_D$   $C = \gamma T + \alpha T^3$ . При фазообразовании меняются и  $\gamma$  и  $\alpha$ , но главным образом  $\gamma$ , т.к. связь в фазе осуществляется через электроны. Пример:  
чистый Ni  $\gamma = 73,9 \cdot 10^{-4}$  Дж/(моль·К<sup>2</sup>);  $\alpha = 0,21 \cdot 10^{-4}$  Дж/(моль·К<sup>4</sup>);  
Ni+1,5at%Cr  $\Delta\gamma = 6,3 \cdot 10^{-4}$  Дж/(моль·К<sup>2</sup>);  $\Delta\alpha = 0,04 \cdot 10^{-4}$  Дж/(моль·К<sup>4</sup>).
- Чем выше теплота образования соединения, тем сильнее меняется  $\gamma$ . При этом  $\Delta\gamma$  наименьшая у твердых растворов, выше у фаз с ковалентной связью, а наибольшая у фаз с ионной связью. Усиление ковалентной и ионной связи в связи с уменьшением концентрации электронов  $N$  означает уменьшение  $\gamma$

# Расчет теплоемкости соединения

Для теплоемкости при  $T > \theta$  справедливо  
*правило аддитивности Неймана-Коппа* :

$$C_m = x_1 C_{m1} + x_2 C_{m2}$$

где  $x_1$  и  $x_2$  – молярные доли компонентов в соединении или фаз в гетерогенном сплаве;

Пример:

$$C(\text{Fe}_3\text{C}) = 3C(\text{Fe}) + 1C(\text{C}) = 3 \cdot 6,03 + 1 \cdot 7,2 = 25,3 \text{ кал}/(\text{моль} \cdot \text{K})$$

Для теплоемкости интерметаллидов при  $T > \theta$   
погрешность не более 6%

При  $T < \theta$  наблюдаются значительные отступления от правила Неймана-Коппа из-за неаддитивности  $\gamma_{\text{эл}}$ .

## Расчет теплоемкости гетерогенной системы

$$C_{уд} = q_1 C_{уд1} + q_2 C_{уд2}$$

где  $q_1$  и  $q_2$  – массовые доли.

Пример: Латунь Л80 (80%Cu+20%Zn)

$$C_{уд}(\text{Cu})=0,0909 \text{ кал}/(\text{моль}\cdot\text{K});$$

$$C_{уд}(\text{Zn})=0,0918 \text{ кал}/(\text{моль}\cdot\text{K}) \\ C_{уд}(\text{Л80})=0,8\cdot 0,0909+0,2\cdot 0,0918=0,0911 \text{ кал}/(\text{моль}\cdot\text{K})$$

$$C_{уд}(\text{эксперимент Л80})=0,0929 \text{ кал}/(\text{моль}\cdot\text{K})$$

$$\Delta C=0,0018 \text{ кал}/(\text{моль}\cdot\text{K}) \text{ или } \Delta C/C_{уд}^{\text{эксперимент}} \approx 2\%$$

При  $T < \theta$  наблюдаются значительные отступления от правила Неймана-Коппа из-за неаддитивности  $\gamma_{эл}$ .



## Примеры расчета для У8

$$C_{уд} = \frac{dH}{dT} \cdot \frac{1}{m} = \frac{dH_1 + dH_2}{m_1 + m_2} \cdot \frac{1}{dT} = \frac{C_1 m_1 dT + C_2 m_2 dT}{(m_1 + m_2) dT} = \frac{m_1}{m_1 + m_2} C_1 +$$

$$+ \frac{m_2}{m_1 + m_2} C_2 = p_1 C_1 + p_2 C_2$$

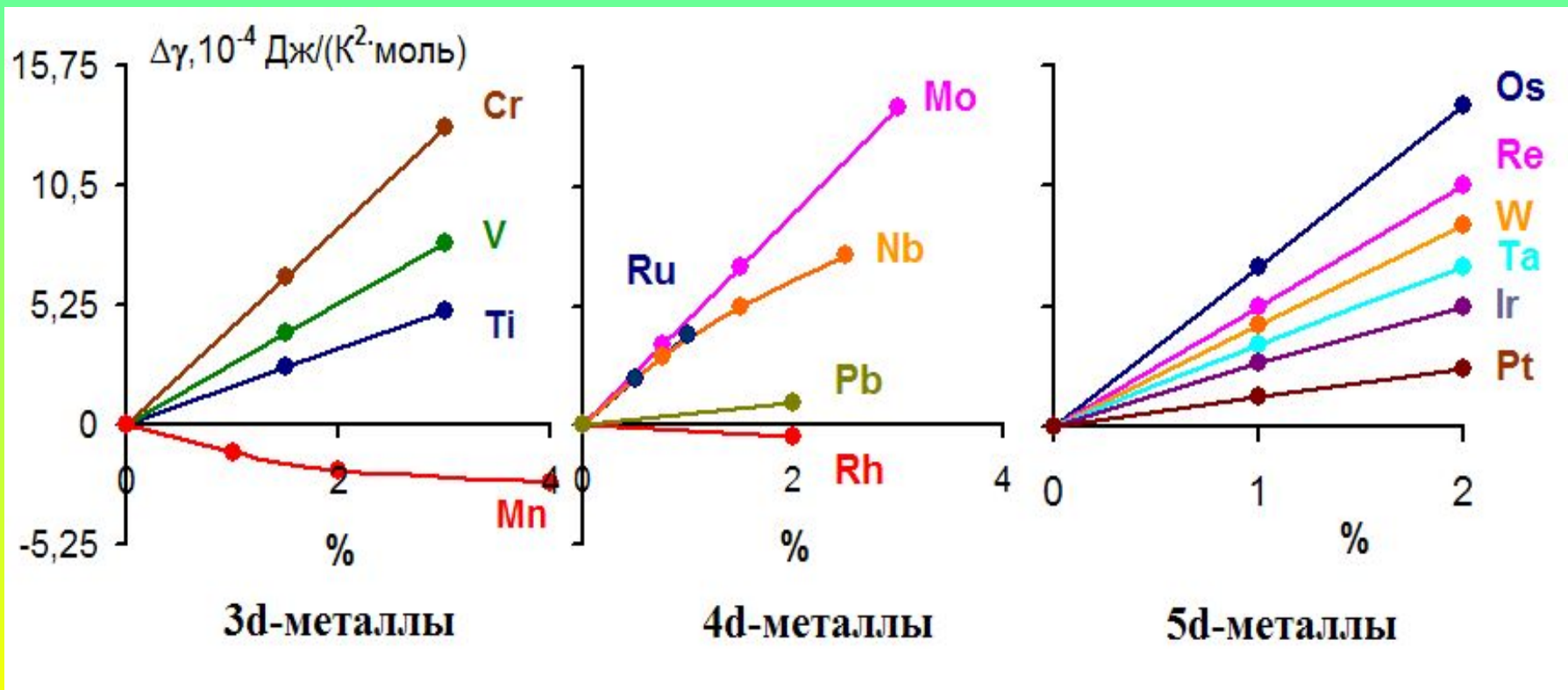
	$C_m$ , кал/(моль·К)	М
$\alpha$ -Fe	6,03	56
Fe <sub>3</sub> C	25,3	180

$$C_{уд} = \left[ \frac{6,67 - 0,8}{6,67 - 0,006} \cdot \frac{6,03}{56} + \frac{0,8 - 0,006}{6,67 - 0,006} \cdot \frac{25,3}{180} \right] \cdot 4,18 \frac{\text{Дж}}{\text{кал}} \approx 0,4663 \frac{\text{Дж}}{\text{г} \cdot \text{К}}$$

$$C_{уд}^{\text{экспер}} = 0,4680 \frac{\text{Дж}}{\text{г} \cdot \text{К}} \quad \text{Ошибка} \quad \frac{\Delta C}{C_{\text{экспер}}} \cdot 100\% \approx 0,4\%$$

# Образование твердых растворов Ni

При малых концентрациях (слабые растворы) наблюдается линейная зависимость и правило Неймана-Коппа хорошо выполняется (кроме низких температур – квантовые эффекты, и высоких температур – электронная составляющая теплоемкости).



# Электронная теплоемкость твердых растворов

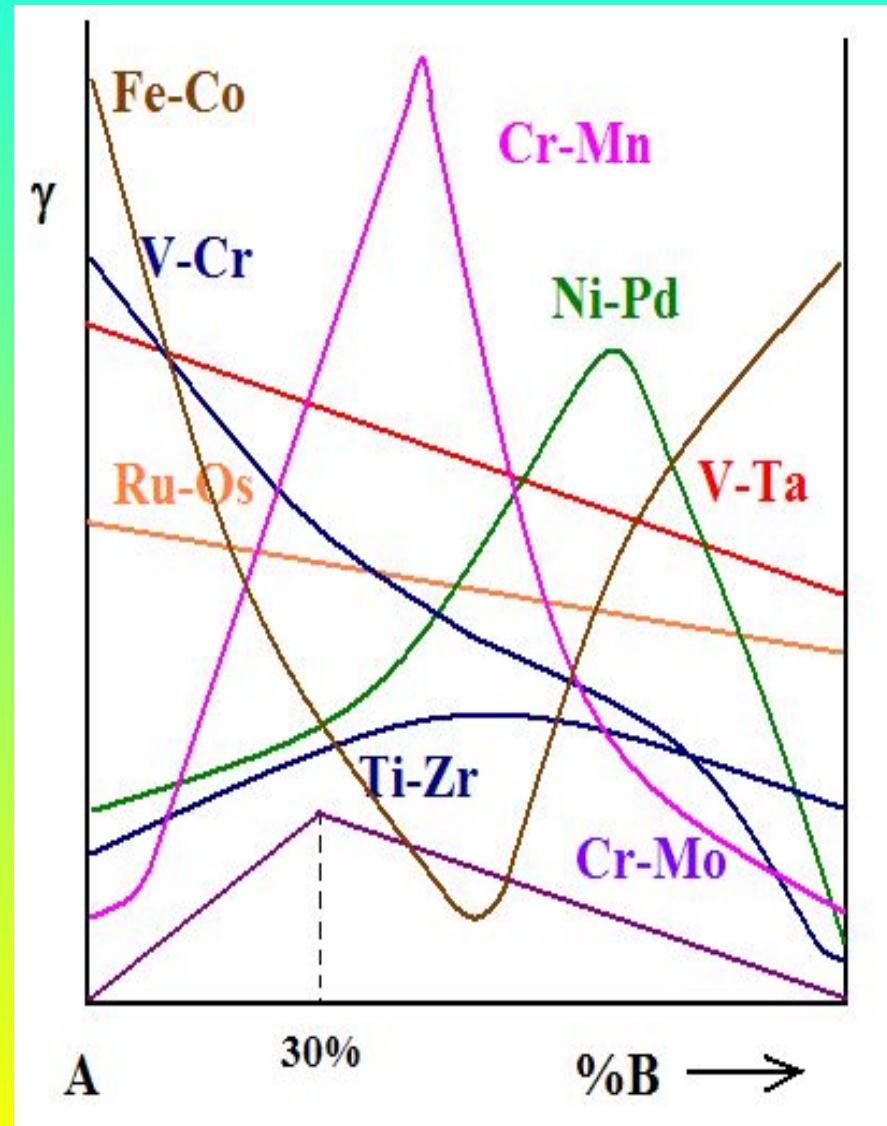
При легировании изменяются  $N$  и  $N(\epsilon)$ , поэтому  $\gamma$  может как увеличиваться, так и уменьшаться.

Пример:

$$\gamma(\text{Nb}) = 81,9 \cdot 10^{-4} \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K}^2)$$

$$\gamma(\text{Sn}) = 18,7 \cdot 10^{-4} \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K}^2)$$

$$\gamma(\text{Nb}_3\text{Sn}) = 546 \cdot 10^{-4} \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K}^2)$$



## Лекция 4. час 2.

2.4. Зависимость теплоемкости от размеров структурных составляющих материалов.

Теплоемкость сплавов в кристаллическом, микрокристаллическом и нанокристаллическом состоянии. Тепловые свойства наноматериалов: теплоемкость ультрадисперсных материалов, изменение температуры Дебая в ультрадисперсных средах.

# Теплоемкость наноматериалов

- Теплоемкость наноматериалов отличается от теплоемкости массивного материала такого же химического и фазового состава.

Причины:

роль	поверхностных	явлений
роль	квантовых	эффектов

# Влияние размера дисперсных частиц на спектр колебаний решетки

- В ультрадисперсных системах могут возникать волны, длина которых не превышает удвоенного размера частицы  $d$ . В связи с этим кроме верхнего ограничения по частоте – дебаевской частотой  $\omega_d$  – спектр частот ограничен и снизу – минимальной частотой  $\omega_{\min} \sim 1/d$

$$\int_{\omega_{\min}}^{\omega_d} g(\omega) d\omega = 3N$$

- Для малых частиц прямоугольной формы

$$g(\omega) = a_1 V \omega^2 + a_2 S \omega + a_3 L$$

где  $V$  – объем,  $S$  – площадь,  $L$  – длина ребра частицы,  $a_1, a_2, a_3$  - константы

# Зависимость теплоемкости от параметров частиц

- Теплоемкость крупнокристаллического тела объемом  $V$  по Дебаю при  $T \ll \theta$   $C_V = bVT^3$
- Теплоемкость дисперсных прямоугольных частиц  $C_V(r) = b_1VT^3 + b_2ST^2 + b_3LT$
- **Вывод** – теплоемкость дисперсных частиц при  $T \ll \theta$  выше теплоемкости массивного тела из-за вклада в теплоемкость поверхности частицы (параметры  $S$  и  $L$ ).

# Квантовый подход к определению влияния размера частицы

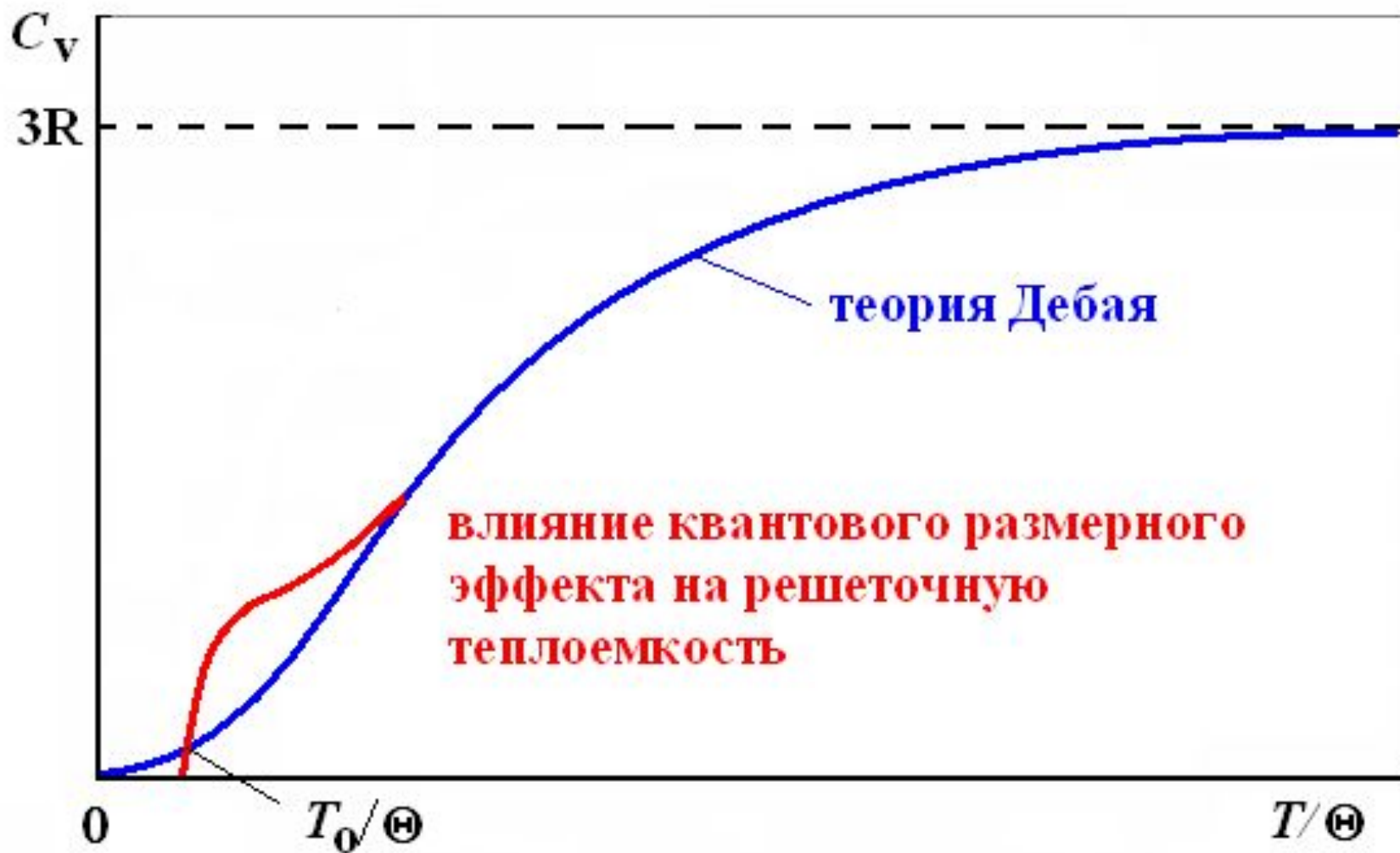
- В квантовом приближении для сферической частицы радиусом  $r$  общее число колебаний

$$N = \frac{2}{9\pi} r^3 k_{\text{д}}^3 + \frac{1}{4} r^2 k_{\text{д}}^2 + \frac{2}{3\pi} r k_{\text{д}}$$

- где  $k_{\text{д}}$  – волновой вектор, соответствующий максимальной частоте колебаний  $C_V(r) = C_V + \frac{k_1 T^2}{r} + \frac{k_2 T}{r^2}$
- При росте частицы ( $r \rightarrow \infty$ ) второй и третий члены (поверхностный и линейный вклады) обращаются в нули.
- При  $T \rightarrow \infty$  теплоемкость наноматериала убывает быстрее, чем теплоемкость крупнокристаллического материала, поэтому  $\Delta C = C_V(r) - C_V < 0$



# Температурная зависимость теплоемкости наноматериалов



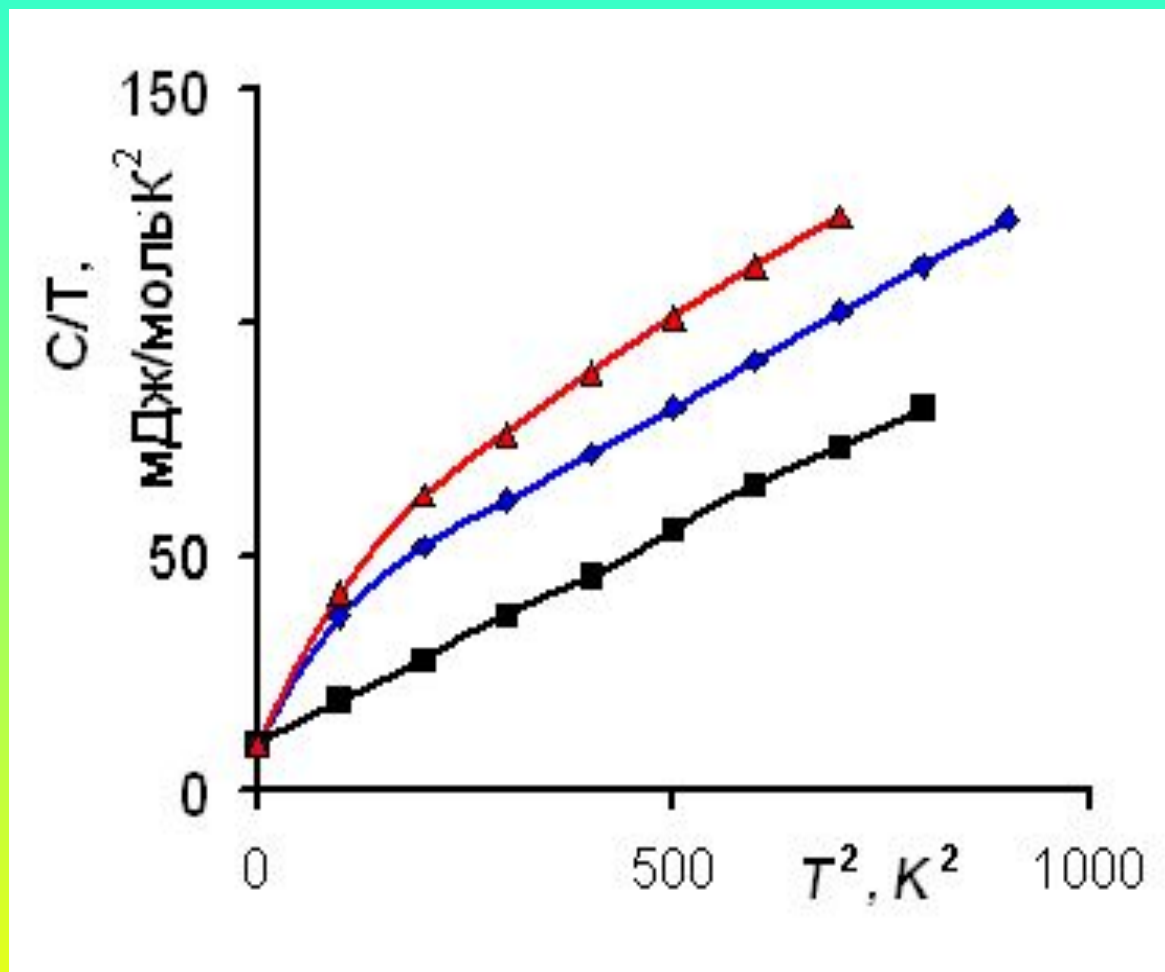
# Экспериментальные данные

- Для наночастиц серебра  $T_0 \approx 0,7$  К
- Теплоемкость наночастиц свинца ( $d=2,2$  нм; 3,7 и 6,6 нм) и индия ( $d=2,2$  нм) при  $T < 10$  К – на 25-75 % больше теплоемкости крупнокристаллических металлов
- Для наночастиц Ni ( $d=22$  нм)  $C_v(r)/C_v \approx 2$  при 300-800 К
- Теплоемкость наночастиц меди в 1,2-2 раза выше до 450 К, чем для «массивной» меди. При  $T < 20$  К

$$C(T) = aT + bT^2 + cT^3$$

Материал	$a$ , мДж/К <sup>2</sup> моль	$b$ , мДж/К <sup>3</sup> моль	$c$ , мДж/К <sup>4</sup> моль
Массивный	0,68	0,01	0,051
Частицы, $d=50$ нм	1,3	0,32	0,066

# Температурная зависимость теплоемкости Pd



- - массивный Pd;
- ◆ - частицы  $d=6,6$  нм;
- ▲ - частицы  $d=3,0$  нм

# Теплоемкость при постоянном давлении материалов в разном структурном состоянии

Материал	Размер нанозерен, нм	$C_p, \text{Дж}/(\text{К}\cdot\text{моль})$		
		Нано-	Аморфный массивный	Кристаллический массивный
Pd	6	37	27	25
Cu	8	26	-	24
Ru	15	28	-	23
Ni <sub>80</sub> P <sub>20</sub>	6	23,4	23,4	23,2
Sc	10	24,5	24,7	24,1

# Влияние дисперсности материала на температуру Дебая

- Соотношение между температурами Дебая массивного  $\Theta$  и ультрадисперсного материалов  $T_{\text{д}}$

где  $k$  – волновой вектор,  
 $\frac{T_{\text{д}}}{\Theta} \approx 1 - \frac{3\pi}{8rk}$ , размер ультрадисперсных частиц

- **Вывод:** чем меньше размер частиц, тем больше их температура Дебая отличается от таковой для массивного материала.

# Изменение относительной температуры $T_D/\Theta$ Дебая от размера частиц

Me	Ag	Al	Au			In	Pb				Pd		V	
d, нм	10 - 20	15 - 20	1,0	2,0	10	2,2	2,2	3,7	6,0	20	3,0	6,6	3,8	6,5
$\frac{T_D}{\Theta}$	0,75 - 0,83	0,50 - 0,67	0,69	0,92	0,995	0,8	0,87	0,90	0,92	0,94	0,89	0,89	0,83	0,89