РАЗДЕЛ XI. ФИЗИКА

Бабаев А.Г.¹, Мамедова Т. М.², Алиева Т.М.², Гафарова В.А.²

Тепловое расширения двойных, тройных и нестехиометрических халькогенидов меди и серебро методом высокотемпературной рентгенографии

¹Нахчеванский Государственный Университет²Батабатская Астрофизическая Обсерватория Нахичеванской отделения НАНА

(Азербайджан, Нахчыван)

doi: 10.18411/sr-10-04-2018-43

idsp: 000001:sr-10-04-2018-43

Аннотация

Может показаться, что высокотемпературные рентгенографические методы являются довольно тривиальной задачей при изучении теплового расширения чистых химических соединений, но данные вопросы имеют некоторую экспериментальную сложность и во многих случаях решаются с большой точностью с помощью дилатометрического метода. При измерении теплового расширения кристаллов (за исключением интерферометрического метода) непосредственные методы сложны, так как расширение очень малое

В представленной работе тепловое расширение кристаллов рассчитано из зависимости параметров элементарного ядра (охватывающих температурный интервал всех возможных структурных изменений) от температуры.

Ключевые слова: полиморфные превращения, компонент, синтез, модификация, рентгенограмма

Abstract

It may seem that high-temperature radiographic methods are a rather trivial task in studying the thermal expansion of pure chemical compounds, but these questions have some experimental complexity and are solved in many cases with great accuracy by the dilatometric method. Direct methods are complex for measuring the thermal expansion of crystals (with the exception of the interferometric method) as the expansion is very small.

In the given work, the thermal expansion of crystals is calculated from the dependence of elementary nucleus parameters Δb (covering the temperature range of all possible structural changes) on the temperature.

Keywords: polymorphic transformations, komponent, synthesis, modification, rentgenogramma

Среди многочисленных приложений метода высокотемпературной рентгенографии в кристаллах важнейшим является изучение фазовых переходов I и II рода и тепловое расширение кристаллов. Задача сводится к изучению кристаллической структуры (т.е. взаимного расположения атомов и расстояний между ними) химических соединений при высоких температурах и получению температурной зависимости межатомных расстояний или параметров кристаллической решетки. Кристаллическую структуру при высоких температурах изучают, естественно, теми же методами, которые используются для определения кристаллической структуры при комнатной температуре[1].

Высокотемпературная рентгенография во многих случаях единственный надежный метод установления наличия и природы фазовых переходов в твердых телах, поскольку высокотемпературные модификации чистых химических соединений, как правила, не могут быть закалены, стабилизация же этих модификаций введением

легирующих элементов связана с трудностями. Без результатов высокотемпературных рентгенографических исследований никакие суждения о полиморфизме кристаллов и, тем более, о структуре высокотемпературных модификаций, нельзя считать окончательными [2]. Существует много примеров ошибочных суждений о фазовых переходах I рода в твердых телах на основании изучения косвенных свойств.

Изучение теплового расширения чистых химических соединений методом высокотемпературной рентгенографии, казалось бы, достаточно тривиальная задача, поскольку те же вопросы с меньшими экспериментальными трудностями и зачастую с большей точностью решаются с применением дилатометрического метода. Однако несомненным преимуществом метода высокотемпературной рентгенографии является возможность проведения исследования на микрообразце, что особенно ценно при изучении структурных превращений. Изучения анизотропии теплового расширения не только на монокристаллических, но и на поликристаллических образцах, а также измерения коэффициента теплового расширения (КТР) в смеси фаз могут быть проведены при помощи метода высокотемпературной рентгенографии [3].

«Рентгеновская дилатометрия» кроме того, дает возможность дифференцировать фазовые переходы I и II рода, что методом обычной дилатометрии весьма затруднительно, так как даже самые прецизионные дилатометры в силу своей инерционности не всегда могут отличить изменение длины образца с температурой $l = f(T)$ при фазовых переходах II рода от разрыва непрерывности кривой $l = f(T)$ при фазовых переходах I рода.

Определение КТР сводится к дифференцированию (аналитическому или графическому) уравнения для температурной зависимости параметров кристаллической решетки: $a = f(T)$ для кубической, $a = f(T)$ и $c = f(T)$ для гексагональной, тетрагональной и ромбической, $a = f(T), b = f(T), c = f(T)$ для орторомбической и т.д. Аппаратура и методика высокотемпературной рентгенографии непрерывно совершенствуются; в настоящее время в кристаллических, химических, минералогических исследованиях применяют различные конструкции высокотемпературных рентгеновских приставок к дифрактометрам.

Использование рентгеновских съемок при повышенных температурах ведет к плодотворному решению ряда задач, связанных с изучением высокотемпературных фазовых переходов в веществе [4]. Использование дифрактометра для высокотемпературных съемок по сравнению с фотографической регистрацией добавляет возможность непрерывного во времени наблюдения за ходом фазового превращения.

Следующий важный аспект использования высокотемпературных рентгеновских съемок является определение коэффициентов линейного расширения. Измерения могут быть проведены для различных кристаллографических направлений, для образцов в виде монокристаллов или в виде порошка, причем в последнем случае для многофазного образца коэффициент линейного расширения может быть измерен для каждой фазы в отдельности [5].

Результаты и обсуждение

Нам уже хорошо известно структурные и термодинамические аспекты полиморфных превращений в Cu_2Se . Из температурной записи дифракции рассчитаны параметры решетки низкотемпературной орторомбической и высокотемпературной ГЦК модификации, которые приведены в таблице 1.

Таблица 1

Температурная зависимость периода кристаллической решетки Cu_2Se

$T_{\text{эксп.}}$	Модификация	Параметры решетки			Z	Пр.гр.	$V, \text{\AA}^3$	$\rho, \text{г/см}^3$
		a, \AA	b, \AA	c, \AA				
293	Орторомбическая	4.117	7.032	20.347	12	P222 ₁	589.061	6.968
323	Орторомбическая	4.118	7.034	20.351	12	P222 ₁	589.487	6.963

373	Орторомбическая	4.121	7.038	20.367	12	P222 ₁	590.716	6.948
405	Орторомбическая	4.125	7.042	20.380	12	P222 ₁	592.003	6.933
423	ГЦК	5.839			4	$\bar{F}43m$	199.074	6.827
473	ГЦК	5.844			4	$\bar{F}43m$	199.586	6.855
523	ГЦК	5.855			4	$\bar{F}43m$	200.175	6.816
573	ГЦК	5.662			4	$\bar{F}43m$	201.436	6.792

Из значений параметров решетки орторомбический и ГЦК модификации рассчитали теплового расширение по основным кристаллографическим направлениям, которые приведены в таблице.2.

Таблица 2

Теплового расширения орторомбической и ГЦК модификаций кристалла Cu₂Se

Т, К	$\alpha_{[100]}$	$\alpha_{[010]}$	$\alpha_{[001]}$	$\bar{\alpha} = \frac{\alpha_{[100]} + \alpha_{[010]} + \alpha_{[001]}}{3}$	$\beta = \alpha_{[100]} + \alpha_{[010]} + \alpha_{[001]}$
293-323	8.097	9.480	6.553	8.043	24.130
293-373	12.145	10.666	12.287	11.699	35.098
293-405	17.350	12.6971	14.481	14.843	44.528
423-473	17.126			17.126	51.378
423-523	27.402			27.402	82.206
423-573	26.260			26.260	78.780

В таблице 3 приведены коэффициенты теплового расширения орторомбической и ГЦК фазы в интервале температур 290-870К.

Таблица 3

Тепловое расширение орторомбической и ГЦК модификаций кристалла

Cu_{1.80}Zn_{0.20}Se ($\times 10^{-6} K^{-1}$).

Т, К	$\alpha_{[100]}$	$\alpha_{[010]}$	$\alpha_{[001]}$	$\bar{\alpha} = \frac{\alpha_{[100]} + \alpha_{[010]} + \alpha_{[001]}}{3}$	$\beta = \alpha_{[100]} + \alpha_{[010]} + \alpha_{[001]}$
290-370	12.115	28.437	28.853	23.135	69.405
290-470	29.615	16.588	21.009	22.404	67.212
290-570	25.096	18.789	19.118	21.001	63.003
290-670	25.506	20.580	18.611	21.566	64.697
290-770	31.298	16.588	15.859	21.248	63.745
290-870	28.826	16.915	14.659	20.130	60-390
290-370	19.545			19.545	58.635
290-470	15.443			15.443	46.329
290-570	16.332			16.332	48.996
290-670	16.916			16.916	50.748
290-770	16.649			16.649	49.947
290-870	16.425			16.475	49.425

В модификации коэффициенты теплового расширения в основных кристаллических направлениях $\alpha_{[100]} + \alpha_{[010]} + \alpha_{[001]}$ равны и поэтому поверхность

коэффициентов линейного расширения имеет вид сферы обладающий симметрией $\frac{\infty}{\infty m}$ [6].

В орторомбической модификации все коэффициенты положительные, поэтому поверхность имеет вид эллипсоида и поверхности коэффициентов линейного расширения имеют симметрию $\frac{m.2}{m}$

Структурные и термодинамические аспекты подробно исследовались и температурная зависимость параметров решетки. Для расчета теплового расширения температурная зависимость параметров решетки обеих модификаций приведены в таблице.4.

Таблица 4

Температурная зависимость периода кристаллической решетки Ag_2Se .

Тэсп., К	Модификация	Параметры решетки, Å			Z	Пр.гр.	V, Å ³	ρ, г/см ³
		a	b	c				
299	Орторомбическая	7.065	7.847	4.325	4	P2221	239.779	8.164
323	Орторомбическая	7.068	7.852	4.330	4	P2221	240.261	8.145
373	Орторомбическая	7.074	7.863	4.336	4	P2221	241.153	8.115
393	Орторомбическая	7.078	7.868	4.339	4	P2221	241.598	8.100
433	ГЦК	4.981			2	Fm3m	12.573	7.918
473	ГЦК	4.985			2	Fm3m	123.849	7.901
523	ГЦК	4.991			2	Fm3m	124.296	7.872

Из температурной зависимости параметров элементарной ячейки рассчитано тепловое расширение низкотемпературной орторомбической и высокотемпературной ОЦК модификации. Значения коэффициентов теплового расширения в таблице 5. В орторомбической модификации Ag_2Se все коэффициенты теплового расширения положительные, поэтому поверхность теплового расширения имеет вид эллипсоида.

Поверхности коэффициента имеют симметрию $\frac{m \cdot 2}{m}$ [7].

Таблица 5

Тепловое расширение орторомбической и ОЦК модификаций кристалла

Ag_2Se ($\times 10^{-6} K^{-1}$).

T, K	$\alpha_{[100]}$	$\alpha_{[010]}$	$\alpha_{[001]}$	$\alpha = \frac{\alpha_{[100]} + \alpha_{[010]} + \alpha_{[001]}}{3}$	$\beta = \alpha_{[100]} + \alpha_{[010]} + \alpha_{[001]}$
299-323	17.69	26.55	39.50	27.91	83.74
299-373	18.17	27.55	31.55	25.76	77.27
299-393	19.58	28.47	32.47	26.84	80.52
433-473	26.57			26.57	79.71
433-523	21.64			21.64	64.89

Теплового расширения ОЦК модификации Ag_2Se по основным кристаллографическим направлениям равны и поэтому поверхность коэффициентов линейного расширения имеет вид сферы.

1. Бегер А.А., Мерковский Л.А. // Изв. АН СССР, Неорганические материалы, 1974, 10, с.12.
2. Структурные фазовые переходы в кристаллах при взаимодействии высокого давления (под ред. Александров К.С.) Отд. Новосибирск, Наука, 1982, с.139.
3. Нестехиометрические соединения М.: Изд.Химия, 1971.
4. Плюснин А.Н., Дубровина А.Н., Фипарев М.С. О стадийности полиморфного превращения ГУ-ГЦК в системе Cu_2Se и Cu_2Te . // Кристаллография, 1979, т.224, № 6, с.600-607.
5. Шанк Ф. Структуры двойных сплавов. М.: Металлургиздат, 1973, 315 с.

6. G.Gonn I.B., Taylor R.G. Thermoelectric and Crystallographic Properties of Ag₂Se // J. Elektrochim. Soc., 1960, 107, p.977.
7. Kiukkola K., Wagner C. Relations activite composition dans les solutions solides Ag₂Se / Electrochem. Soc., 1934, 40, p43-45

Канцырев Б.Л.

Анализ влияния поглощения длинноволнового излучения на разогрев приземной атмосферы и земной поверхности

*Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН
(Россия, Москва)*

doi: 10.18411/sr-10-04-2018-44

idsp: 000001:sr-10-04-2018-44

Аннотация

В настоящей статье в рамках простой радиационной модели рассмотрено влияние изменения коэффициента поглощения длинноволнового теплового излучения, создаваемого земной поверхностью, на изменение температуры как приземного слоя атмосферы, так и самой поверхности. При этом приведена более общая модель, результаты рассмотрения которой позволят интерпретировать индивидуальное влияние каждого из нескольких важных параметров на наблюдаемые в наше время климатические изменения.

Ключевые слова: радиационно-конвективная модель, коэффициент поглощения, коротковолновый диапазон, длинноволновый диапазон, зависимость температуры от времени.

Введение

В настоящее время для решения задач физики атмосферы широко применяются весьма сложные математические модели и компьютерные коды, которые анализируют пространственные нестационарные движения атмосферы совместно с уравнениями теории переноса излучения. При этом для решения прикладных задач моделирования погоды и климата требуется учитывать огромное разнообразие граничных условий и параметров, обусловленное сезонностью, характером местности, взаимодействием атмосферы с океаном или сушей. С другой стороны, в научных исследованиях часто требуется анализ влияния отдельных параметров модели конкретного явления на решение соответствующей задачи.

В настоящей работе представлено такое исследование в рамках радиационной и радиационно-конвективной модели. Преимуществом подобного подхода является сочетание простоты модели и с её результатами, вполне адекватными реальным процессам в атмосфере и на земной поверхности. Например, как известно, подобный подход даёт правильное значение «эффективной температуры земной поверхности» без атмосферы в -27°C и «средней приповерхностной температуры» в $+15^{\circ}\text{C}$ на основании простого радиационного баланса.

Система уравнений

Запишем уравнение притока тепла в атмосфере в виде уравнения баланса энтропии, пренебрегая адвективным потоком тепла и потоками, обусловленными фазовым переходом в атмосфере:

$$\rho T \frac{dS}{dt} = Q_T + Q_R, \quad (1)$$

Вертикальный поток тепла, обусловленный турбулентным перемешиванием, принят в соответствии с [1];