

05,19

## Низкотемпературная теплоемкость тетраборидов редкоземельных элементов

© В.В. Новиков<sup>1</sup>, А.В. Морозов<sup>2</sup>, А.В. Матовников<sup>1</sup>, Д.В. Авдащенко<sup>1</sup>, Я.Н. Полесская<sup>1</sup>,  
Н.В. Сахошко<sup>1</sup>, Б.И. Корнев<sup>1</sup>, В.Д. Соломенник<sup>1</sup>, В.В. Новикова<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Брянский государственный университет им. акад. И.Г. Петровского,  
Брянск, Россия

<sup>2</sup>Московский государственный университет природообустройства,  
Москва, Россия

<sup>3</sup>Хмельницкий национальный университет,  
Хмельницкий, Украина

E-mail: vvnovikov@mail.ru

(Поступила в Редакцию 12 января 2011 г.)

Экспериментально исследованы температурные зависимости теплоемкости тетраборидов лантана, диспрозия, гольмия, лютеция в области 2–300 К. Выделены и проанализированы электронный, решеточный, магнитный вклады в полную теплоемкость боридов, рассчитан вклад Шоттки. Определены мультиплетности основных состояний ионов диспрозия и гольмия в тетраборидах.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 11-02-97-502р\_центр-а) и Минобрнауки РФ в рамках программы „Развитие научного потенциала высшей школы (2009–2011 гг.)“ (грант 2.1.1/422).

### 1. Введение

Тетрабориды редкоземельных (РЗ) элементов  $RB_4$  кристаллизуются в тетрагональную структуру типа  $UB_4$ , пространственная группа  $P4/mbm-D_{4h}^5$ , элементарная ячейка которой содержит четыре формульные единицы [1]. Как и другие бориды, тетрабориды РЗ-элементов — твердые, тугоплавкие соединения. Для них характерен металлический тип проводимости [2,3]. Большинство РЗ-тетраборидов при понижении температуры переходит в магнитоупорядоченное состояние. Магнитное превращение парамагнетик–антиферромагнетик, происходящее с понижением температуры, для большинства тетраборидов протекает в несколько этапов через промежуточные магнитные фазы [2,4,5]. Характерная особенность магнитной подсистемы РЗ-тетраборидов состоит в том, что парамагнитные ионы РЗ-металла образуют фрустрированную решетку Шастри–Сазерленда [6], которая сохраняет неупорядоченность атомных магнитных моментов вплоть до абсолютного нуля. Это обуславливает своеобразие протекания процессов магнитного упорядочения в РЗ-тетраборидах.

Целью настоящей работы является исследование особенностей электронной, магнитной, решеточной подсистем РЗ-тетраборидов на основе экспериментальных данных об их теплоемкости в области температур 2–300 К.

### 2. Объекты исследования и методика эксперимента

Порошкообразные тетрабориды диспрозия, гольмия, лютеция получены боротермическим восстановлением

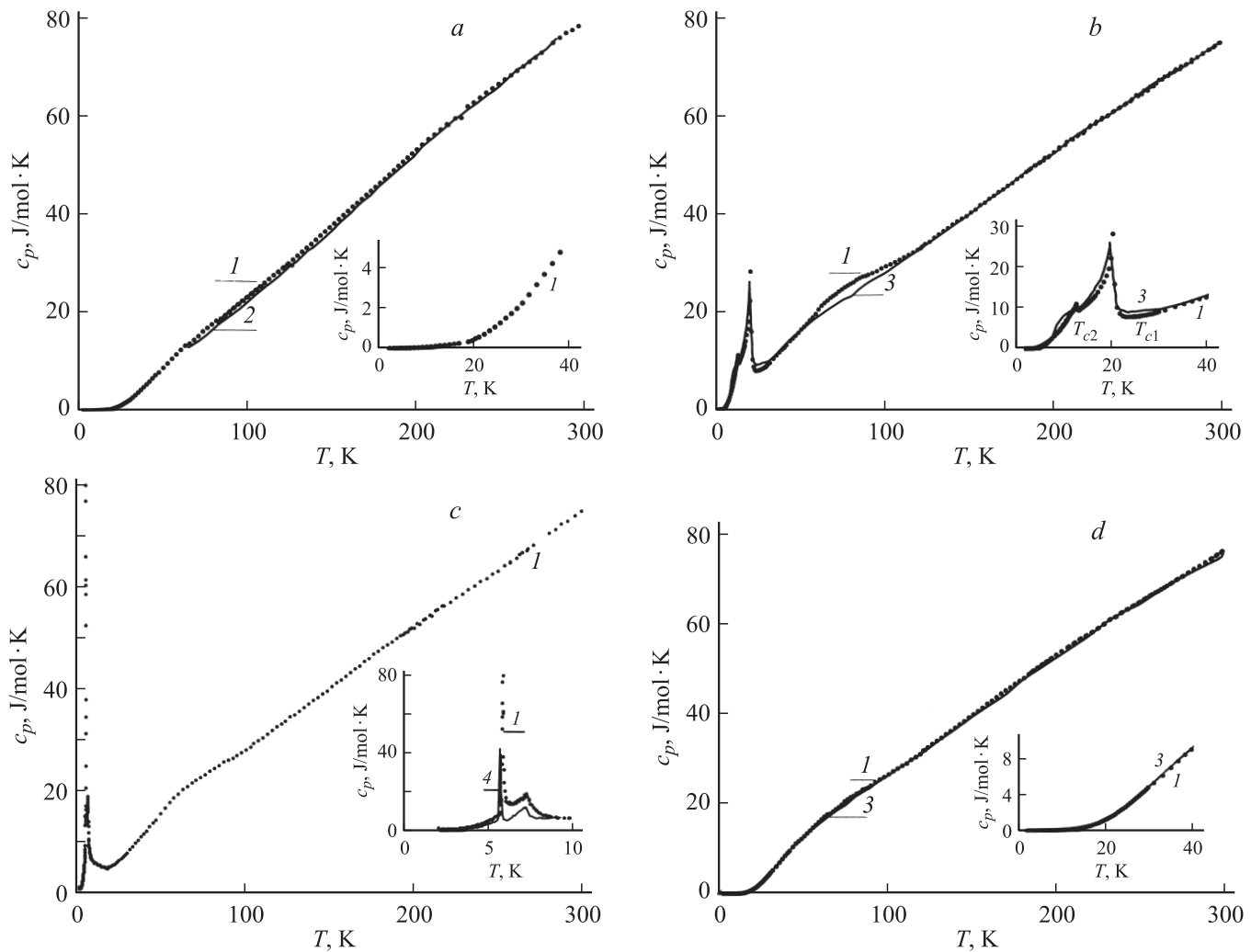
оксидов металлов при высоких температурах в вакууме. Тетраборид лантана синтезирован по специально разработанной методике [7]. Рентгенограммы синтезированных образцов соответствуют данным картотеки ASTM; рефлексов посторонних фаз на рентгенограммах не обнаружено.

Измерения теплоемкости редкоземельных тетраборидов выполнены на автоматизированном адиабатическом калориметре фирмы „Термакс“. Температура в ходе калориметрического опыта измерялась железо-родиевым термометром, изготовленным и проградуированным в ВНИИФТРИ. Погрешность измерения теплоемкости в области 2–20 К составляет 3%. При повышении температуры до 60 К она снижается до 1% и остается в этих пределах при более высоких температурах.

### 3. Результаты эксперимента и их обсуждение

Экспериментальные температурные зависимости молярной теплоемкости  $c_p(T)$  исследуемых тетраборидов РЗ-элементов приведены на рис. 1. Как видно из рисунков, данные настоящей работы близки к результатам других авторов [2,8–10], исследовавших теплоемкость  $RB_4$  при низких температурах на отдельных участках температурного интервала.

На зависимостях  $c_p(T)$  РЗ-тетраборидов проявляется ряд особенностей. Размытый максимум в области умеренно низких температур (60–80 К), обусловленный колебаниями значительно более массивных и слабее связанных между собой атомов РЗ-металла [9], характерен для РЗ-боридов и других бинарных соединений с большой разницей масс атомов в подрешетках [11,12].



**Рис. 1.** Температурные зависимости теплоемкости редкоземельных тетраборидов лантана (а), диспрозия (b), гольмия (с) и лютеция (d). 1 — данные настоящей работы, 2 — [8], 3 — [9], 4 — [2].

Фазовые превращения в тетраборидах диспрозия и гольмия проявляются в резких максимумах на зависимостях  $c_p(T)$ . Как установлено в работе [10], раздвоенный максимум кривой  $c_p(T)$   $\text{DyB}_4$  обусловлен процессами антиферромагнитного упорядочения с понижением температуры. При температуре  $T_{c1} = 20.25$  К упорядочиваются атомные магнитные моменты ионов  $\text{Dy}^{3+}$  в базовой плоскости. При более низкой температуре  $T_{c2} = 12.5$  К происходит упорядочение магнитных моментов вдоль оси  $c$  кристаллической решетки.

Кроме того, при температурах ниже  $T_{c2}$  в  $\text{DyB}_4$  имеет место антиферроквадрупольное упорядочение, сопровождающееся моноклинным искажением кристаллической решетки.

Профили низкотемпературного (при  $T_{c2} = 5.85$  К) и высокотемпературного (при  $T_{c1} = 7.26$  К) максимумов зависимости  $c_p(T)$   $\text{HoB}_4$  существенно различны. Амплитуда низкотемпературного максимума значительно больше, чем высокотемпературного; низкотемпературный максимум гораздо более узкий. Указанные особенности

характерны для фазовых превращений первого рода. В тетрабориде гольмия низкотемпературная аномалия теплоемкости может быть обусловлена как процессами в магнитной подсистеме борида, так и структурным превращением [13].

Низкотемпературные участки зависимостей  $c_p(T)$  диамагнитных тетраборидов лантана и лютеция удовлетворительно аппроксимированы зависимостями  $c_v = a_1T + a_2T^3$ . Здесь первое слагаемое обусловлено электронным вкладом, второе — вкладом решетки. Рис. 2 иллюстрирует попытку отделения вклада электронного газа в теплоемкость изучаемых тетраборидов. Координата пересечения аппроксимирующей прямой с осью ординат определяет коэффициент  $a_1$ . Тангенс угла наклона прямой относительно оси абсцисс равен коэффициенту  $a_2$ . Величины коэффициентов  $a_1, a_2$ , а также рассчитанные по их значениям плотности электронных состояний на уровне Ферми  $(\frac{dn}{dE})_{E=E_F}$  и дебаевские характеристические температуры  $\Theta_0$  боридов лантана и лютеция приведены в таблице.

Характеристики электронной, решеточной, магнитной подсистем редкоземельных тетраборидов ( $a_1$  — коэффициент электронной теплоемкости,  $a_2$  — коэффициент решеточной теплоемкости,  $(\frac{dn}{dE})_{E=E_F}$  — плотность электронных состояний на уровне Ферми,  $\Theta_0$  — характеристическая температура Дебая при абсолютном нуле,  $V$  — молярный объем,  $\Theta_R, \Theta_B$  — характеристические температуры подрешеток металла и бора соответственно,  $\Delta H_m$  — изменение энтальпии при фазовых превращениях,  $a_3$  — коэффициент магнитной теплоемкости при  $T > T_{c1}$ ,  $Y/k$  — обменный параметр)

Параметр	LaB <sub>4</sub>	DyB <sub>4</sub>	HoB <sub>4</sub>	LuB <sub>4</sub>
$a_1, \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$	$5.61 \cdot 10^{-4}$	—	—	$8.46 \cdot 10^{-4}$
$a_2, \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-4}$	$5.21 \cdot 10^{-5}$	—	—	$6.82 \cdot 10^{-5}$
$(\frac{dn}{dE})_{E=E_F} = \frac{3a_1}{\pi^2 k^2}, \text{eV}^{-1} \cdot \text{at}^{-1}$	1.19	—	—	1.79
$\Theta_0, \text{K}$	570*	540**	543**	523*
$V, \text{m}^3$	$0.3376 \cdot 10^{-4}$	$0.3049 \cdot 10^{-4}$	$0.3029 \cdot 10^{-4}$	$0.2960 \cdot 10^{-4}$
$\Theta_R, \text{K}$	260	210	230	205
$\Theta_B, \text{K}$	1100	1200	1235	1170
$\Delta H_m, \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	—	249	93	—
$a_3, \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$	—	1300	145	—
$Y/k, \text{K}$	—	0.96***	0.56***	—
		0.69****	0.36****	

\* Расчет по закону кубов Дебая:  $\Theta_0 = (\frac{12}{5} R \pi^4 \frac{1}{a_2})^{\frac{1}{3}}$ .

\*\* Определение графической экстраполяцией зависимости  $\Theta(T)$  к абсолютному нулю.

\*\*\* Расчет по величинам магнитной энтальпии  $\Delta H_m$ .

\*\*\*\* Расчет по зависимости  $c_m(T)$  при повышенных температурах.

Для тетраборидов диспрозия и гольмия линейно зависящий от температуры вклад электронного газа теряется на фоне значительно большего вклада, обусловленного фазовыми превращениями.

Решеточная составляющая теплоемкости  $c_{\text{plat}}(T)$  тетраборидов диспрозия и гольмия рассчитана методом сравнения с теплоемкостью немагнитного изоструктурного аналога [11]. В качестве образца сравнения использовался диамагнетик LuB<sub>4</sub>.

Анализ зависимостей  $c_{\text{vlat}}(T)$  в приближении независимых подрешеток металла и бора [14]  $c_{RB_4}(T) = C_R(T) + 4c_B(T)$  позволил определить характеристические температуры подрешеток  $\Theta_R, \Theta_B$  (см. таблицу). На рис. 3 в

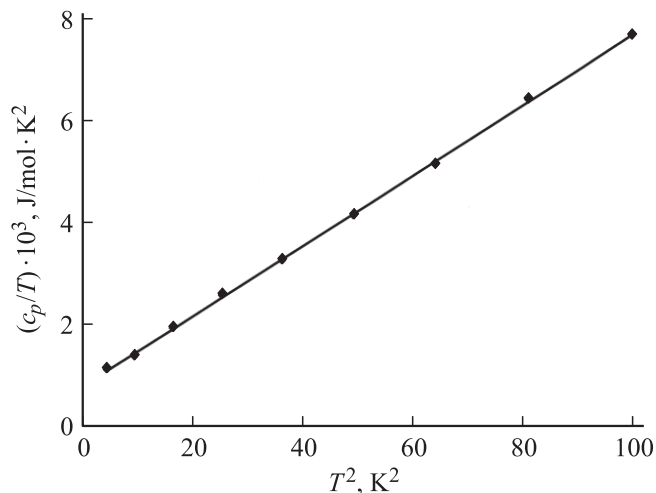


Рис. 2. Зависимость  $c_p/T$  от  $T^2$  для LuB<sub>4</sub>.

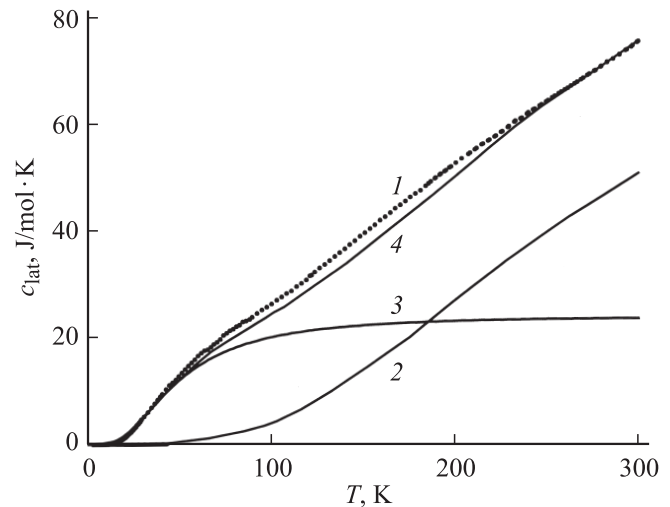
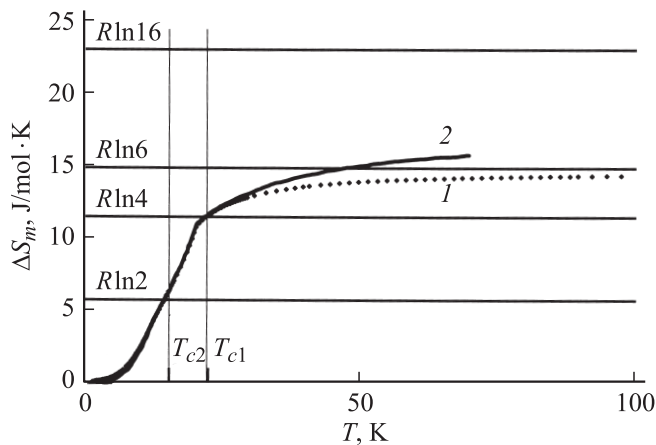
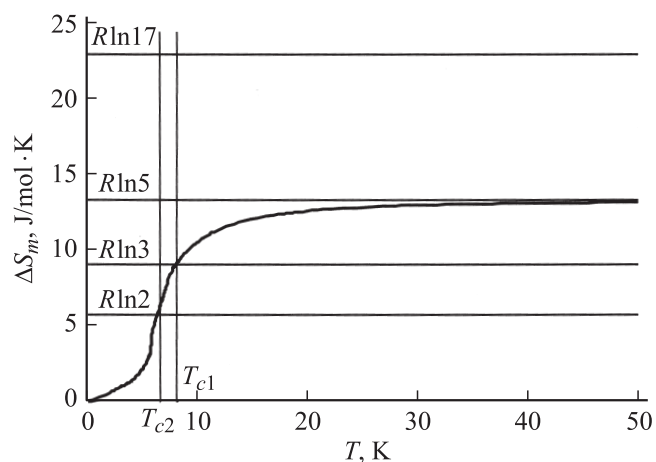


Рис. 3. Решеточная теплоемкость тетраборида лютетия в приближении независимых дебаевских подрешеток лютетия и бора. 1 — экспериментальные данные, 2 — теплоемкость подрешетки бора  $4c_B(T)$ , 3 — теплоемкость подрешетки лютетия  $c_{Lu}(T)$ , 4 — расчетная молярная теплоемкость LuB<sub>4</sub>  $c = c_{Lu}(T) + 4c_B(T)$ .

качестве примера приведены температурные изменения рассчитанных теплоемкостей подрешеток лютетия и бора, полной расчетной теплоемкости LuB<sub>4</sub>, сопоставленной с экспериментальными данными. В исследуемом ряду тетраборидов величины  $\Theta_R, \Theta_B$  уменьшаются с увеличением порядкового номера металла (массы редкоземельного элемента) и уменьшением молярного объема. Это свидетельствует о преобладающем влиянии



**Рис. 4.** Изменение энтропии магнитной подсистемы  $\Delta S_m(T)$  тетраборида диспрозия. 1 — данные настоящей работы, 2 — [10].



**Рис. 5.** Изменение энтропии магнитной подсистемы  $\Delta S_m(T)$  тетраборида гольмия.

массы РЗ-металла на колебания решетки тетраборидов по сравнению с явлением лантаноидного сжатия.

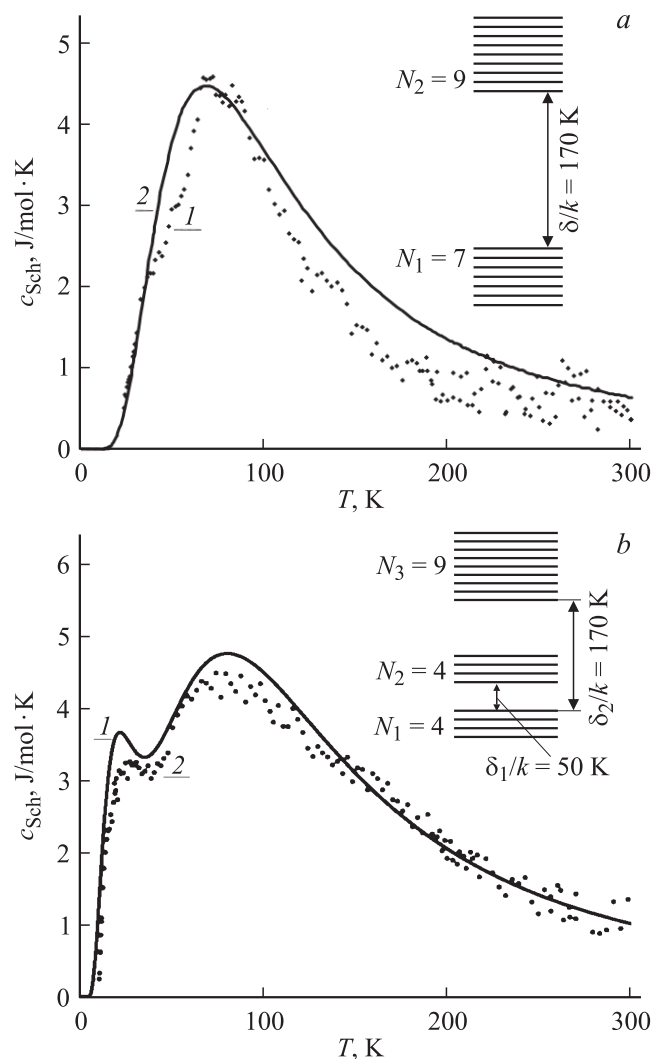
Величина избыточной теплоемкости  $\Delta c = c - c_{el} - c_{lat}$  включает в себя составляющую, обусловленную фазовыми превращениями  $\Delta c_m(T)$ , а также вклад Шоттки  $c_{Sch}(T)$ , характерный для большинства соединений редких земель. Разделение этих двух вкладов в теплоемкость магнитных тетраборидов  $DyB_4$  и  $HoB_4$  выполнено на основе анализа спада зависимости  $\Delta c_{RB_4}(T)$  при температурах выше  $T_{c1}$  в приближении

$$\Delta c_{RB_4}(T) = a_3 T^{-2} + c_{Sch}(T).$$

Здесь первое слагаемое представляет собой магнитную составляющую, а второе — вклад Шоттки в теплоемкость. При этом принималось, что при температурах ниже  $T_{c1}$  величины вклада Шоттки пренебрежимо малы. На рис. 4, 5 приведены температурные изменения энтропии магнитной подсистемы  $\Delta S_m(T)$  тетраборидов диспрозия и гольмия.

Молярная магнитная энтропия  $\Delta S_m(T)$   $DyB_4$  при температуре  $T_{c1}$  достигает значения  $R \ln 4$ , что согласуется с данными [9] и соответствует квартету как основному состоянию ионов  $Dy^{3+}$  в  $DyB_4$ . При повышении температуры величина  $\Delta S_m(T)$  приближается к значению  $R \ln 6$ . Поскольку максимальная энтропия магнитной подсистемы определяется как  $R \ln(2J + 1)$ , где  $J$  — квантовое число момента импульса электронов парамагнитного иона, разность между этой величиной и максимальной экспериментальной величиной изменения магнитной энтропии представляет собой величину остаточной (нулевой) энтропии подсистемы  $S_{m0}$ , обусловленную ее фрустрированностью. Для иона  $Dy^{3+}$  ( $J = 15/2$ ) величина  $S_{m0}$  составляет  $R \ln 2.6$ .

Для тетраборида гольмия  $HoB_4$  величина  $\Delta S_m(T)$  при  $T_{c1} = 7.25$  К близка к  $R \ln 3$ ; следовательно, основное состояние иона  $Ho^{3+}$  в тетрабориде — квазитриплет, состоящий из дублета и близкорасположенного



**Рис. 6.** Вклад Шоттки  $c_{Sch}(T)$  в теплоемкость тетраборидов диспрозия (а) и гольмия (б). 1 — экспериментальные данные, 2 — расчетная зависимость.

синглета. Величина  $\Delta S_m(T)$  при повышенных температурах приближается к  $R \ln 5$ . Остаточная энтропия  $S_{m0}$  магнитной подсистемы  $\text{Ho}^{3+}$  ( $J = 8$ ) составляет  $R \ln 3.5$ .

Интегрированием зависимостей магнитной теплоемкости  $\Delta c_m(T)$  определены температурные изменения энтальпии  $\Delta H_m(T)$  тетраборидов при фазовых превращениях и их максимальные значения  $\Delta H_m$  (см. таблицу).

Полагая величины магнитной энтальпии  $\Delta H_m$  и обменную энергию магнитной подсистемы  $E_m = zYs^2N_A$  одинаковыми (здесь  $z = 5$  — координационное число,  $Y$  — обменный интеграл,  $s$  — спин иона,  $N_A$  — число Авогадро), мы рассчитали величины обменных параметров  $Y/k$  в магнитных подсистемах ионов  $\text{Dy}^{3+}$  и  $\text{Ho}^{3+}$  (см. таблицу).

Температурные изменения вклада Шоттки в теплоемкость тетраборидов диспрозия и гольмия приведены на рис. 6. Зависимость  $c_{\text{Sch}}(T)$  для  $\text{DyB}_4$  аппроксимирована в приближении двухуровневого расщепления. Наилучшее соответствие данным эксперимента получено при отношении кратностей вырождения возбужденного и основного уровней, равном 9/7. Величина расщепления  $\delta/k$  составила 170 К.

Вклад Шоттки в теплоемкость тетраборида гольмия удалось аппроксимировать в трехуровневом приближении. Кратности вырождения основного и возбужденных мультиплетов составили величины  $N_1 = 4$ ,  $N_2 = 4$ ,  $N_3 = 9$  соответственно, величины расщепления  $\delta_1/k = 50$ ,  $\delta_2/k = 240$  К.

Отделение рассчитанного вклада Шоттки в теплоемкость  $c_{\text{Sch}}(T)$  от величин избыточной теплоемкости  $\Delta c_{\text{RB}_4}(T)$  позволило уточнить температурные изменения магнитной составляющей  $c_m(T)$   $\text{DyB}_4$ ,  $\text{HoB}_4$  при повышенных температурах ( $T > T_{c1}$ ). Величины  $c_m(T)T^{-2}$  тетраборидов диспрозия и гольмия в указанной температурной области аппроксимированы в соответствии с соотношением  $c_m(T) = 2Rs^2(s+1)^2zY^2/3k^2T^2$ , где  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $s$  — спин РЗ-иона,  $z$  — координационное число решетки ( $z = 5$ ),  $k$  — постоянная Больцмана [14]. Величины обменных параметров  $Y/k$  изучаемых тетраборидов, определенные по спаду теплоемкости при  $T > T_{c1}$ , близки к значениям, полученным из магнитной энтальпии (см. таблицу).

#### 4. Заключение

Проведенное исследование теплоемкости ряда тетраборидов редкоземельных элементов в широком низкотемпературном интервале позволило получить комплекс характеристик электронной, магнитной, решеточной подсистем боридов, выявить особенности их изменения с температурой и составом.

В результате аппроксимации температурных зависимостей решеточных вкладов в теплоемкость РЗ-тетраборидов  $c_{\text{lat}}(T)$  в приближении невзаимодействующих подрешеток металла и бора при конкурирующем воздействии массы металлического иона и лантаноидного

сжатия на частоту колебаний решетки установлено преобладающее влияние первого из указанных факторов.

Фрустрированность магнитных подсистем РЗ-тетраборидов проявляется в заметных величинах остаточной магнитной энтропии, обусловленной неупорядоченностью в системах магнитных моментов при абсолютном нуле.

Заметное влияние на величину теплоемкости РЗ-тетраборидов при низких температурах оказывает вклад Шоттки  $c_{\text{Sch}}(T)$ . Из анализа магнитной составляющей и составляющей Шоттки теплоемкости тетраборидов диспрозия и гольмия следует, что основным состоянием ионов  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$  является дублет; вблизи основного мультиплета располагается система возбужденных дублетов и синглетов, на значительном удалении от которой находится следующая система возбужденных подуровней.

#### Список литературы

- [1] L. Andriex. Am. Chem. Phys. **12**, 423 (1929).
- [2] Z. Fisk, M.B. Maple, D.C. Johnston, L.D. Wolf. Solid State Commun. **39**, 1189 (1981).
- [3] Е.Н. Северянина, Е.М. Дудник, Ю.Б. Падерно. Порошковая металлургия **10**, 83 (1974).
- [4] J.-S. Rhyee, J.Y. Kim, B.K. Cho. J. Appl. Phys. **101**, 09D509 (2007).
- [5] S. Matas, K. Siemensmeyer, E. Wheeler, E. Wult, R. Beyer, Th. Hermansdorfer, O. Jgnatchik, M. Uhlarz, K. Flachbart, S. Sabani, P. Priputen, A. Efdokimova, N. Shitsevalova. J. Phys. Conf. Ser. **200**, 032041 (2010).
- [6] B.S. Shastry, B. Sutherland. Physica B **108**, 1069 (1981).
- [7] В.Б. Муратов, Н.В. Митрошенков, Н.П. Горбачук, В.В. Гарбуз, К.А. Мелешевич, С.В. Тищенко. Тр. Междунар. Самсон. конф. „Материаловедение тугоплавких соединений“. Ин-т проблем материаловедения им. И.Н. Францевича, Киев, Украина (2010). С. 41.
- [8] А.С. Болгар, В.Б. Муратов, К.А. Мелешевич, О.Т. Хорпяков. Порошковая металлургия **11**, 72 (1990).
- [9] Н.Ю. Шицевалова, В.Е. Ячменев, Ю.Б. Падерно, Е.М. Дудник. Восьмая Всесоюз. конф. по калориметрии и химической термодинамике. Тез. докл. Иваново (1979). С. 362.
- [10] R. Watanuki, G. Sato, K. Suzuki, M. Ishihara, T. Yanagisawa, Y. Nemoto, T. Goto. J. Phys. Soc. Jpn. **74**, 2169 (2005).
- [11] Н.Н. Сирота, В.В. Новиков, С.В. Антипов. ФТТ, **39**, 913 (1997).
- [12] N.N. Sirota, V.V. Novikov. J. of Materials Proc. Manuf. Sci. **7**, 11 (1998).
- [13] D. Okuyama, T. Matsumura, T. Mouri, N. Ishikawa, K. Ohoyama, H. Hiraka, H. Nakao, K. Iwasa, Y. Murakami. J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 04479 (2008).
- [14] В.В. Новиков. ФТТ **43**, 289 (2001).
- [15] Р. Карлин. Магнетохимия. Мир, М. (1989). 399 с.