Тепловое расширение и среднеквадратичные смещения атомов металла и бора в дибориде диспрозия DyB_2

© В.В. Новиков, Т.А. Чукина, А.В. Матовников, В.В. Новикова*

Брянский государственный университет им. акад. И.Г. Петровского,
241036 Брянск, Россия
* Хмельницкий национальный университет,
29016 Хмельницкий, Украина

E-mail: vvnovikov@mail.ru

(Поступила в Редакцию 24 декабря 2007 г.)

По данным проведенного рентгеновского исследования в области 4.2−300 K определены межплоскостные расстояния [301] и [104] и соответствующие интенсивности рефлексов диборида диспрозия. Рассчитанные линейные и объемный коэффициенты теплового расширения DyB_2 проявляют отчетливую аномалию в области температур магнитного превращения. Рассчитанные по интенсивностям рефлексов оценочные величины среднеквадратичных смещений атомов Dy и B удовлетворительно описываются дебаевскими зависимостями с характеристическими температурами $\theta_{Dy} = 210$ K и $\theta_B = 800$ K.

Работа выполнена при поддержке программы Министерства образования и науки РФ „Развитие научного потенциала высшей школы“ (грант 2.1.1.7071).

PACS: 65.40.-b, 65.40.De

1. Введение

Диборид диспрозия DyB_2 — твердое тугоплавкое соединение, типичный представитель малоизученного семейства диборидов редкоземельных элементов. О свойствах диборида диспрозия известно очень мало. Как и другие дибориды редкоземельных элементов, DyB_2 кристаллизуется в гексагональную структуру типа AlB_2, $D^1_{6h}-P6/mmm$, температура плавления DyB_2 равна 2372 ± 50 K [1]. При низких температурах DyB_2 ферромагнитно упорядочивается, точка Кюри по данным исследования магнитных свойств $T_C = 55$ K, асимптотическая температура Кюри составляет $+33$ K. Температурные изменения намагниченности свидетельствуют о сложном характере процессов магнитного упорядочения [2].

Целью настоящей работы являлось выяснение влияния температуры и процессов перехода из ферромагнитной фазы в парамагнитную на характеристики динамики решетки диборида диспрозия.

2. Эксперимент

Рентгеновское исследование низкотемпературных свойств DyB_2 проведено на поликристаллическом образце, теплоемкость которого в интервале 5−300 K была исследована ранее [3]. Образец диборида диспрозия синтезирован через промежуточную гидридную фазу [4]. Параметры решетки: $a = 0.3293$ nm, $c = 0.3852$ nm (по данным [1], $a = 0.3287$ nm, $c = 0.3845$ nm). Пиктометрическая плотность образца составила 93% от рентгеновской. На рентгенограмме синтезированного образца, которая соответствовала данным картотеки ASTM для соединения DyB_2, присутствовали слабые рефлексы фазы металла, а также оксида и тетраборида диспрозия. По нашим оценкам, суммарное содержание посторонних фаз в образце не превосходило 3%.

Определение межплоскостных расстояний [301] и [104] и интенсивностей соответствующих рефлексов при температурах 4.2−300 K выполнено на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3.0 в CoK_α-излучении. Температура образца в ходе опыта измерялась термопарой (Cu + 0.1% Fe)−хромель, проградуированной по образцовому платиновому термометру ВНИИФТРИ ТСПН-5 (12−300 K) и германиевому термометру ВНИИФТРИ ТСГ-1. Погрешность измерения температуры составляла не более 0.2 K. Постоянство температуры образца при измерениях брэгговского угла отражения и интенсивности рефлекса поддерживалось автоматически с точностью ± 0.1 K. Вся процедура проведения измерений, задание и поддержание необходимых условий опыта, отсчет углов и счет импульсов рефлекса производились в автоматическом режиме по специально разработанной компьютерной программе.

3. Результаты и обсуждение

Величины параметров a и c кристаллической решетки диборида диспрозия, рассчитанные по экспериментальным значениям брэгговских углов отражения от плоскостей [301] и [104] в температурном интервале 4.2−300 K, приведены на рис. 1. Величины $a(T)$ возрастают с ростом температуры во всем изученном интервале температур. Характерной чертой температурной зависимости $c(T)$ диборида диспрозия является широкий температурный интервал (4.2−125 K) уменьшающихся с ростом температуры величин параметра c, соответствующий сжатию решетки вдоль оси c. На аналогичной зависимости для диамагнитного диборида

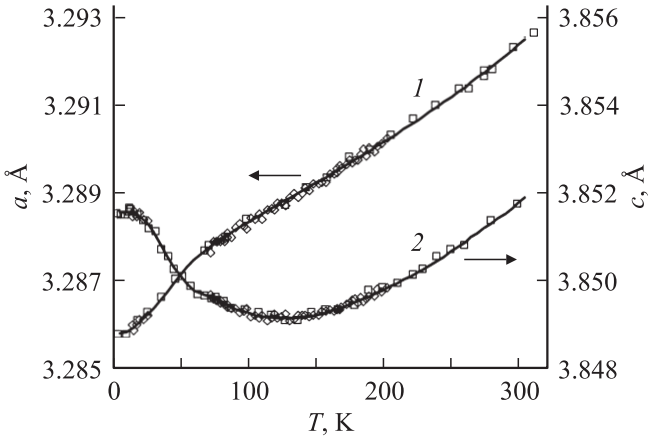

Рис. 1. Температурная зависимость параметров кристаллической решетки DyB_2. *1* — $a(T)$, *2* — $c(T)$.

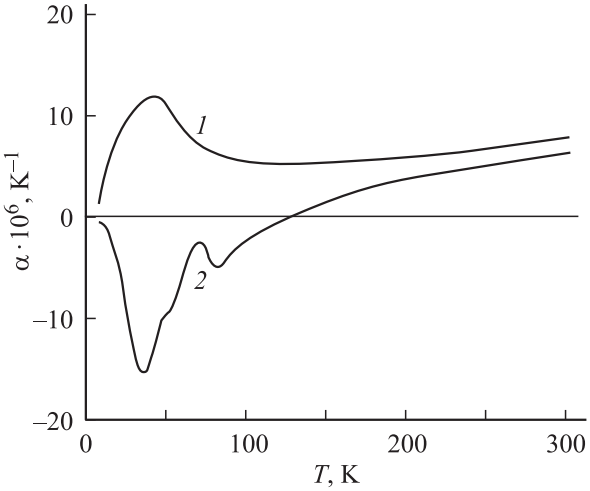

Рис. 2. Температурная зависимость линейных коэффициентов теплового расширения DyB_2. *1* — $\alpha_a(T)$, *2* — $\alpha_c(T)$.

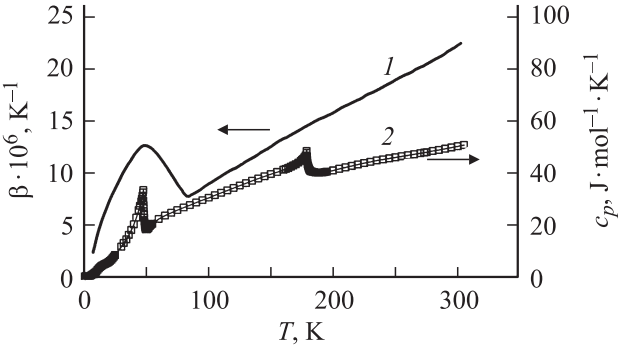

Рис. 3. Температурная зависимость объемного коэффициента теплового расширения $\beta(T)$ (*1*) и теплоемкости $c_p(T)$ (*2*) диборида диспрозия.

иттрия [5] величина снижения параметра c при гелиевых температурах практически не выходит за пределы разброса экспериментальных точек.

Более отчетливо особенности температурных изменений параметров кристаллической решетки DyB_2 проявляются на графике температурных зависимостей линейных коэффициентов теплового расширения $\alpha_a(T)$, $\alpha_c(T)$ (рис. 2) и объемного коэффициента расширения $\beta(T)$ (рис. 3), рассчитанных по данным рис. 1. На рис. 3 для сопоставления приведена кривая температурной зависимости теплоемкости диборида диспрозия [3]. Как видно из рисунков, экстремумы аномалий зависимостей $\alpha_a(T)$, $\alpha_c(T)$, $\beta(T)$ DyB_2 соответствуют низкотемпературному максимуму теплоемкости $c_p(T)$. Температуры экстремумов близки к точке Кюри. Поэтому появление данных аномалий, очевидно, обусловлено ферромагнитным превращением, происходящим в дибориде диспрозия с ростом температуры. Характерно, что вблизи температуры второго (более высокотемпературного) максимума на зависимости $c_p(T)$ какие-либо аномалии кривых $\alpha_a(T)$, $\alpha_c(T)$, $\beta(T)$ не наблюдаются. В связи с этим, очевидно, следует предположить, что относительно менее выраженная высокотемпературная аномалия зависимости $c_p(T)$ [3] обусловлена присутствием в образце определенного количества посторонней магнитной фазы. Возможное протекание магнитного упорядочения в этой фазе согласуется с фактом превышения магнитной энтропии ΔS_m над теоретическим значением $R\ln(2J+1)$, где J — квантовое число полного момента импульса электронов [3].

Экспериментальные и сглаженные температурные зависимости интенсивностей рефлексов $I_{104}(T)$ и $I_{301}(T)$ приведены на рис. 4. Как видно из рисунка, в пределах разброса экспериментальных точек какие-либо аномалии на зависимостях $I(T)$ не наблюдаются. Отметим, что на аналогичных зависимостях антиферромагнитных гексаборидов редкоземельных элементов [6] также не выявлены аномалии в области магнитных превращений.

Задача нахождения среднеквадратичных смещений атомов по данным об интенсивности рентгеновских рефлексов для гексагональной решетки до последнего времени остается нерешенной. Поэтому в качестве первого приближения для получения оценочных величин характеристик динамики решетки анализ зависимостей $I_{104}(T)$ и $I_{301}(T)$ для диборида диспрозия проведен без учета анизотропии размещения атомов в решетке DyB_2.

Аналогично [7] интенсивности рефлекса hkl при данной температуре и абсолютном нуле относятся как

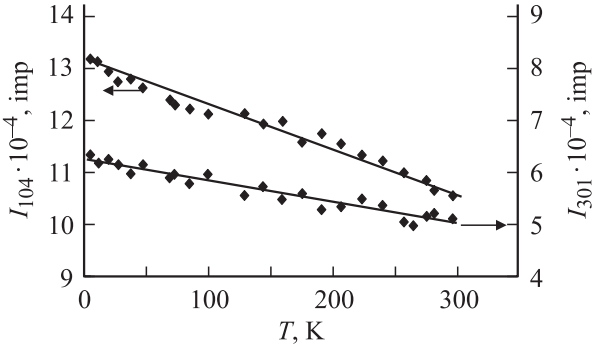

Рис. 4. Температурная зависимость интенсивности рентгеновских рефлексов [301] и [104] диборида диспрозия.

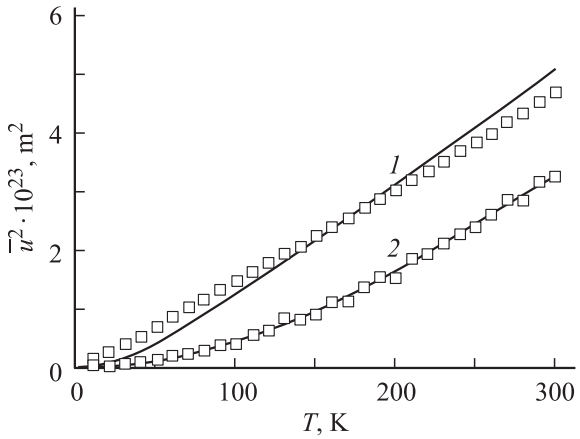

Рис. 5. Оценочные величины среднеквадратичных смещений атомов диспрозия (*1*) ($\theta_{\mathrm{Dy}} = 210$ K) и бора (*2*) ($\theta_{\mathrm{B}} = 800$ K) в кристаллической решетке DyB_2.

квадраты структурных факторов

$$\frac{I_{hkl}(T)}{I_{hkl}(0)} = \frac{|F_{hkl}(T)|^2}{|F_{hkl}(0)|^2}. \qquad (1)$$

Из координат атомов металла и бора для отражений [301] и [104] с учетом температурного множителя получаем

$$I_{301}(T)/I_{301}(0) = \Big[f'_M \exp\left(-8\pi^2(s')^2\overline{u_M^2}\right) - 2f'_B \exp\left(-8\pi^2(s')^2\overline{u_B^2}\right)\Big]^2/(f'_M - 2f'_B)^2,$$

$$I_{104}(T)/I_{104}(0) = \Big[f''_M \exp\left(-8\pi^2(s'')^2\overline{u_M^2}\right) - f''_B \exp\left(-8\pi^2(s'')^2\overline{u_B^2}\right)\Big]^2/(f''_M - f''_B)^2. \qquad (2)$$

Здесь $s' = (\sin\theta_{301})/\lambda$, $s'' = (\sin\theta_{104})/\lambda$, $\lambda = 1.78892$ Å, $f'_M = 35.31$, $f'_B = 1.458$, $f''_M = 35.07$, $f''_B = 1.452$ [8].

Используя дебаевское приближение для температурно-зависимых величин среднеквадратичных смещений атомов в подрешетках диспрозия и бора (без учета нулевых колебаний), получаем

$$\overline{u^2} = \frac{\Phi(x)}{x}\,\frac{3h^2}{4\pi^2 mk\theta}, \qquad (3)$$

где θ — дебаевская характеристическая температура, $x = \theta/T$, $\Phi(x)$ — дебаевская функция, m — масса атома, h — постоянная Планка, k — постоянная Больцмана.

Сплошными линиями на рис. 5 показаны наиболее близкие к экспериментальным расчетные зависимости динамических смещений атомов диспрозия и бора для $\theta_{\mathrm{Dy}} = 210$ K и $\theta_{\mathrm{B}} = 800$ K. Как следует из рисунка, колебания в кристаллической решетке DyB_2 более массивных атомов диспрозия характеризуются заметно меньшей характеристической температурой и большей амплитудой по сравнению с относительно более легкими атомами бора.

Аналогично [6] следует отметить заметный разброс экспериментальных величин интенсивностей рефлексов, вследствие которого при экстраполяции зависимости $I(T)$ к абсолютному нулю для определения $I(0)$ возможна значительная неточность. В результате этого погрешность величин θ может составлять 10–20 K для атомов диспрозия и 20–30 K для атомов бора.

4. Выводы

1) Для кристаллической решетки диборида диспрозия характерны высокие значения энергии связи, обусловленные главным образом, подрешеткой бора. Это следует из малых величин коэффициентов расширения и высокой характеристической температуры борной подрешетки, а также согласуется с высокой температурой плавления DyB_2. Очевидно, для диборида диспрозия следует ожидать высокие значения твердости, упругих констант.

2) Значительное (почти четырехкратное) отличие характеристических температур подрешеток диспрозия и бора свидетельствует об относительно слабой связи между подрешетками. Это обстоятельство, возможно, позволит анализировать температурную зависимость решеточной составляющей теплоемкости DyB_2 (как, очевидно, и других диборидов редких земель) в приближении независимых подрешеток металла и бора [9].

3) Характер аномалий коэффициентов теплового расширения свидетельствует о сложной природе магнитного превращения, протекающего в дибориде диспрозия с практически антисимметричным расположением относительно температурной оси кривых магнитных вкладов в расширение вдоль кристаллографических осей a и c. Разделение и анализ решеточной и магнитной составляющих теплового расширения DyB_2 требуют дальнейших исследований.

Список литературы

[1] Свойства, получение и применение тугоплавких соединений. Справочник / Под ред. Т.Я. Косолаповой. Металлургия, М. (1986). 928 с.
[2] K.H.J. Buschow. In: Boron and refractory borides / Ed. V.I. Matkovich. Springer, Berlin (1977). P. 494.
[3] V.V. Novikov, A.V. Matovnikov. J. Thermal Analysis Calorimetry **88**, 597 (2007).
[4] А.В. Матовников, А.А. Сидоров, С.В. Кузнецов, В.М. Андоралов, Т.А. Чукина, В.В. Новиков. Сб. докл. Междунар. науч. конф. „Актуальные проблемы физики твердого тела“. Минск (2005). С. 352.
[5] В.В. Новиков, А.В. Матовников, Т.А. Чукина, А.А. Сидоров, Е.А. Кульченков. ФТТ **49**, 1941 (2007).
[6] В.В. Новиков. ФТТ **45**, 1469 (2003).
[7] А.Н. Китайгородский. Рентгеноструктурный анализ. Гостехиздат, М. (1950). 386 с.
[8] Л.И. Миркин. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. Изд-во физ.-мат. лит., М. (1961). 863 с.
[9] В.В. Новиков. ФТТ **43**, 289 (2001).