

05,11

## Тепловое расширение тетраборида диспрозия

© В.В. Новиков, Н.В. Митрошенков

Брянский государственный университет им. акад. И.Г. Петровского,  
Брянск, Россия

E-mail: vnovikov@mail.ru

(Поступила в Редакцию 15 ноября 2011 г.)

Методом рентгеновской дифрактометрии исследованы температурные изменения межплоскостных расстояний  $a(T)$  и  $c(T)$  кристаллической решетки тетраборида диспрозия в области температур 5–300 К. Выявлены аномальные изменения величин  $a(T)$ ,  $c(T)$  в области температур магнитных превращений, анизотропия теплового расширения  $DyB_4$ , моноклинное искажение кристаллической структуры при низких температурах. Определены величины спонтанной магнитострикции, коэффициентов теплового расширения  $\alpha_a$ ,  $\alpha_c$ , обменных интегралов  $Y_a$ ,  $Y_c$ .

Исследование выполнено при поддержке РФФИ (проект № 11-02-97502 р\_центр\_a) и АВЦП „Развитие научного потенциала высшей школы (2009–2011)“ Министерства образования и науки РФ (проект № РНП 2.1.1/10747).

### 1. Введение

Процессы магнитного упорядочения в магнетиках, происходящие при понижении температуры, оказывают влияние на колебания кристаллической решетки, что приводит к возникновению магнито-упругих эффектов, таких как аномалии теплового расширения и явления спонтанной магнитострикции (термострикции). Теоретическое и экспериментальное исследование температурных изменений параметров кристаллической решетки магнитоупорядочивающихся веществ в широкой температурной области, включающей температуры фазовых превращений, в сопоставлении с данными исследования различных физических характеристик вещества способствует более полному пониманию физических процессов и взаимодействий в магнетиках [1].

Тетрабориды редкоземельных элементов  $RB_4$  представляют собой весьма интересную группу антиферромагнетиков ( $R=Ba$  — ферромагнетик). РЗ-тетрабориды кристаллизуются в тетрагональную структуру  $P4/mbm$ ; на элементарную ячейку приходится четыре формульные единицы. Кристаллическая решетка  $RB_4$  содержит в себе кластеры атомов бора, характерные как для диборидов  $RB_2$  (плоские сети атомов бора), так и для гексаборидов  $RB_6$  (октаэдры атомов бора). Атомы металла располагаются над семиугольными кольцами атомов бора [2].

Переходы РЗ-тетраборидов в магнитоупорядоченное состояние происходят, как правило, в несколько этапов [3]. На температурных зависимостях электросопротивления [2], магнитной восприимчивости, теплоемкости  $DyB_4$  [4] отчетливо видны аномалии при  $T_{N1} = 20.4$  К и  $T_{N2} = 12.8$  К, соответствующие фазовым переходам второго рода. Область температур  $T > T_{N1}$  соответствует парамагнитной фазе (фаза I). При  $T < T_{N2}$  реализовано антиферромагнитное состояние (фаза III). При переходе через  $T_{N1}$  с понижением температуры упорядочиваются магнитные моменты, параллельные оси  $c$ . В интервале  $T_{N1} < T < T_{N2}$  (фаза II) существует промежуточное

состояние магнитной подсистемы, для которого характерно упорядоченное состояние компонент атомных магнитных моментов в направлении оси  $c$  и неупорядоченное состояние в плоскости, перпендикулярной оси  $c$ . При дальнейшем понижении температуры, ниже  $T_{N2}$ , происходит упорядочение моментов в базовой плоскости [4].

Важной особенностью кристаллической и магнитной подструктур  $DyB_4$  является геометрическая фрустрация в системах магнитных и квадрупольных моментов [4–7], характерная для решеток Шастри–Сазерленда [8].

Исследование профиля рентгеновского рефлекса [214] выявило структурное фазовое превращение, сопровождающее квадрупольное упорядочение в  $DyB_4$  при  $T < T_{N2}$  [7]. При понижении температуры ниже  $T_{N2}$  имеет место искажение кристаллической решетки, которое переводит тетрагональную структуру тетраборида в моноклинную.

Проявление отмеченных выше особенностей протекания фазовых превращений в  $DyB_4$  на температурных изменениях параметров кристаллической решетки экспериментально изучено в настоящей работе.

### 2. Эксперимент

Образец тетраборида диспрозия приготовлен боротермическим восстановлением металла из оксида. Рентгенограмма полученного образца (рис. 1) не содержит рефлексов посторонних фаз. По нашим оценкам содержание примесей в образце не превосходит 1%.

Параметры  $a$  и  $c$  кристаллической решетки  $DyB_4$  в интервале 4.2–300 К определены по угловым положениям рентгеновских рефлексов [271] и [214], полученным на рентгеновском аппарате ДРОН-7.0 методом Дебая–Шерера. Использовалась трубка с кобальтовым катодом,  $\lambda = 1.78892$  Å.

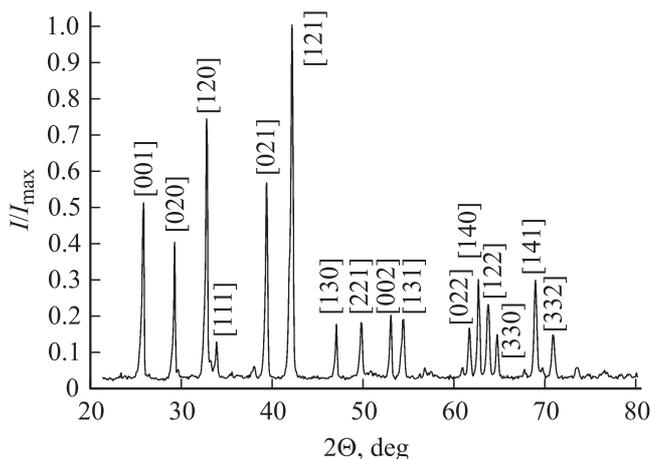


Рис. 1. Рентгенограмма DyB<sub>4</sub>.

Точность поддержания температуры образца в рентгеновском гелиевом криостате  $\pm 0.2$  К. Погрешность определения параметра решетки не превосходит  $1 \cdot 10^{-4}$  Å.

### 3. Результаты и обсуждение

В процессе измерений было обнаружено, что при понижении температуры ниже  $T_{N2}$  характер дифракционной картины изменяется. В частности, рефлексы [214] и [271] изменили свою форму и разделились каждый на два самостоятельных рефлекса (рис. 2). Это подтверждает установленное ранее [4] явление моноклинного искажения кристаллической решетки DyB<sub>4</sub>, протекающего параллельно с процессом квадрупольного упорядочения при  $T < T_{N2}$ .

Температурные изменения параметров кристаллической решетки  $a(T)$ ,  $c(T)$  и объем элементарной ячейки  $V(T)$  DyB<sub>4</sub>, рассчитанные по экспериментальным величинам  $d_{214}(T)$ ,  $d_{217}(T)$ , приведены на рис. 3. Как видно из рисунка, процессы магнитного упорядочения в подсистеме ионов Dy<sup>3+</sup> и искажения кристаллической решетки при температурах ниже  $T_{N2}$  приводят к резким аномалиям температурных зависимостей параметров решетки и явлению спонтанной магнитострикции.

Для разделения решеточного и магнитного вкладов в тепловое расширение DyB<sub>4</sub> мы определили температурные изменения  $a(T)$ ,  $c(T)$ , диамагнитного тетраборида LuB<sub>4</sub> при температурах 4.2–300 К (рис. 4). Как видно из рисунка, на зависимостях  $a(T)$ ,  $c(T)$  LuB<sub>4</sub> в нижней части изученного температурного интервала проявляются небольшие, но отчетливо выраженные аномалии — минимум  $a(T)$  и в меньшей степени  $c(T)$  в области 5–30 К. Аналогичное поведение параметров решетки наблюдалось, например, у диамагнитного диборида иттрия [9] с гексагональной структурой. Это свидетельствует о том, что фоновая составляющая теплового расширения РЗ-боридов плохо описывается дебаевским приближением. Для отделения фоновой части теплового расширения антиферромагнитных РЗ-тетраборидов

необходимо использовать метод сравнения с немагнитным изоструктурным аналогом.

Решеточные составляющие теплового расширения DyB<sub>4</sub>  $a_{\text{lac}}(T)$ ,  $c_{\text{lac}}(T)$ ,  $V_{\text{lac}}(T)$  (сплошные линии на рис. 3) рассчитаны, исходя из пропорциональности коэффициентов теплового расширения и решеточной части теплоемкости изоструктурных соединений:  $\alpha_{x \text{ lat DyB}_4}(T)/\alpha_{x \text{ lat LuB}_4}(T) = C_{v \text{ lat DyB}_4}(T)/C_{v \text{ lat LuB}_4}(T)$ , здесь  $\alpha_x$  — коэффициенты теплового расширения бориды в базовой плоскости ( $\alpha_a$ ) и в направлении оси  $c$  ( $\alpha_c$ ) (рис. 5). Величины изохорных решеточных теплоемкостей  $C_{v \text{ lat DyB}_4}(T)$ ,  $C_{v \text{ lat LuB}_4}(T)$  определены ранее в работе [10].

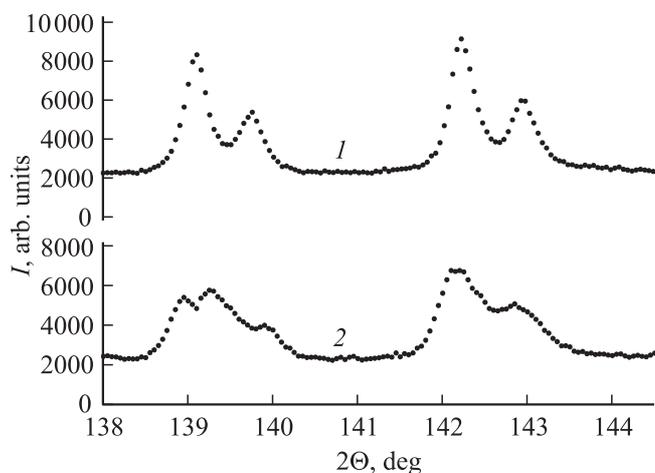


Рис. 2. Рентгеновские рефлексы [214] [271] (слева направо) DyB<sub>4</sub> при  $T_1 = 16$  К (1),  $T_2 = 4.2$  К (2).

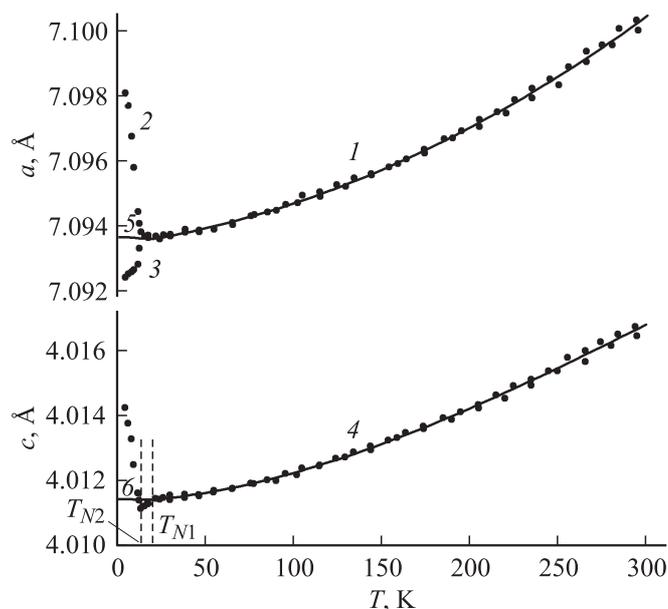


Рис. 3. Параметры кристаллической решетки DyB<sub>4</sub> в интервале температур 4.2–300 К. 1 —  $a(T)$  (тетрагональная структура); 2 —  $a(T)$  (моноклинная структура); 3 —  $b(T)$  (моноклинная структура); 4 —  $c(T)$ ; 5, 6 — решеточный вклад в тепловое расширение DyB<sub>4</sub>.

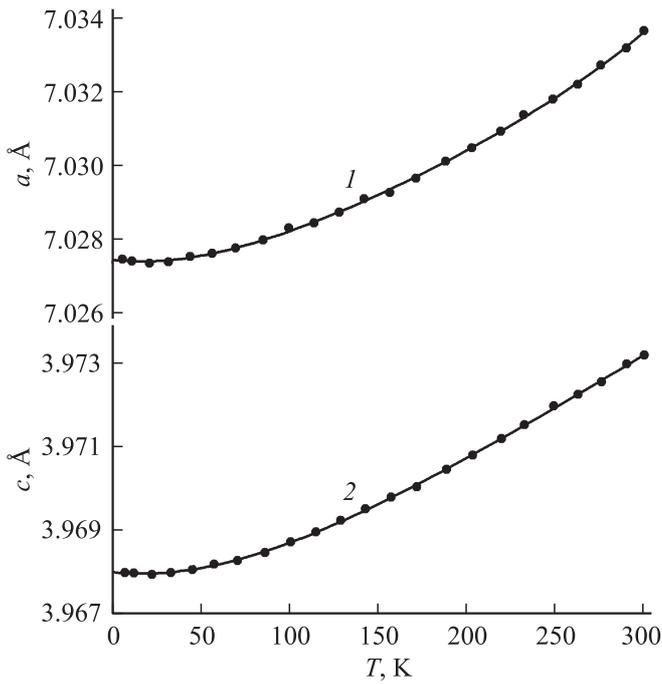


Рис. 4. Температурные изменения параметров решетки LuB<sub>4</sub>. 1 —  $a(T)$ , 2 —  $c(T)$ .

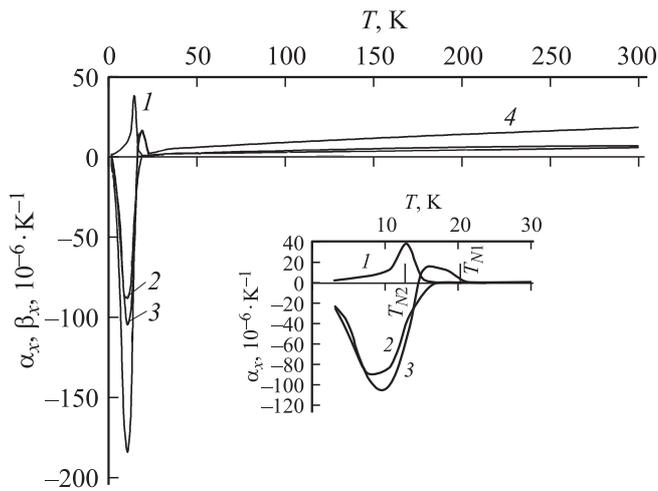


Рис. 5. Коэффициент линейного  $\alpha_a(T)$  (1),  $\alpha_b(T)$  (2),  $\alpha_c(T)$  (3) и объемного  $\beta(T)$  (4) теплового расширения DyB<sub>4</sub>. Вставка: низкотемпературные участки зависимостей  $\alpha_a(T)$  (1),  $\alpha_b(T)$  (2),  $\alpha_c(T)$  (3) DyB<sub>4</sub>.

На рис. 6 приведены температурные изменения относительных величин магнитных составляющих теплового расширения тетраборида диспрозия, полученных вычитанием решеточной составляющей из полных величин параметров решетки. Как видно из рисунка, в области фазовых превращений с уменьшением температуры наблюдается заметная анизотропия теплового расширения тетраборида диспрозия. При температурах  $T_{N1} > T > T_{N2}$  (фаза II) имеет место сжатие кристаллической решетки в направлении оси  $c$ ; параметры решетки в базовой плоскости не изменяются. При пони-

жении температуры ниже  $T_{N2}$  (фаза III) искажение кристаллической решетки и процессы в магнитной подсистеме изменяют характер температурных зависимостей параметров: параметры  $b$  и  $c$  моноклинной решетки с понижением температуры увеличиваются, параметр  $a$  уменьшается.

Более наглядно коррелирует с данными магнитных измерений магнитная составляющая относительного изменения объема элементарной ячейки  $\omega = \Delta V/V$  (рис. 7). Видно, что в фазе I  $\omega = 0$ . В фазе II, где происходит упорядочение магнитных моментов вдоль оси  $c$ ,  $\omega > 0$ . В фазе III, соответствующей упорядоченному состоянию в плоскости, перпендикулярной оси  $c$ ,  $\omega < 0$ . Спонтанная (объемная) магнитострикция определена простой графической экстраполяцией зависимости  $\omega(T)$  к абсолютному нулю:  $\omega_s \cong 13.4 \cdot 10^{-4}$ .

Величина  $\omega_s$  определяет магнитоупругую энергию единицы объем магнетика в упорядоченном состоянии:

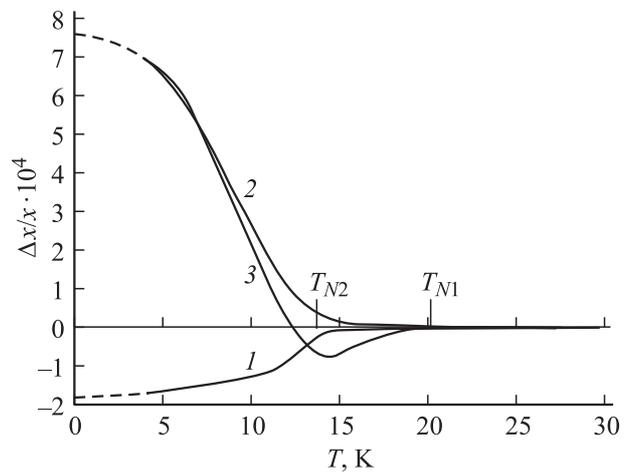


Рис. 6. Относительные величины магнитного вклада в теплое расширение DyB<sub>4</sub> 1 —  $\Delta a_m/a$ ; 2 —  $\Delta b_m/b$ ; 3 —  $\Delta c_m/c$ .

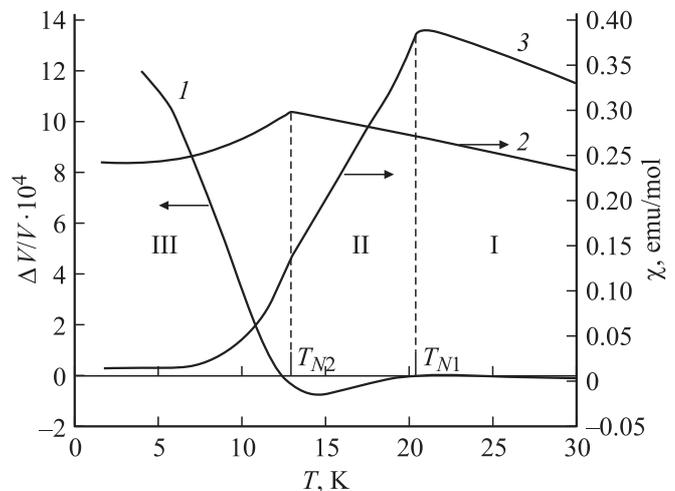


Рис. 7. Относительное изменение объема  $\omega = \Delta V/V$  (1) DyB<sub>4</sub>, сопоставленное температурными изменениями магнитных восприимчивостей, перпендикулярной  $\chi_{\perp}$  (2) и параллельной  $\chi_{\parallel}$  (3) [4] оси  $c$ .

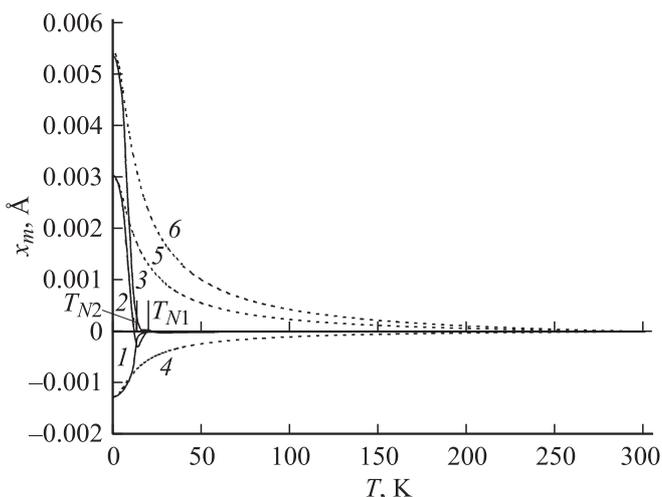


Рис. 8. Магнитные составляющие теплового расширения  $\text{DyB}_4$ . 1 —  $\Delta a_m \text{exp}$ ; 2 —  $\Delta c_m \text{exp}$ ; 3 —  $\Delta b_m \text{exp}$ ; 4 —  $\Delta a_m \text{calc}$ ; 5 —  $\Delta c_m \text{calc}$ ; 6 —  $\Delta b_m \text{calc}$ .

$W_{\text{ме}} = k\omega_s^2/2$ . Здесь  $k$  — объемный упругий модуль, величина которого обратна изотермической сжимаемости  $\kappa$ . Оценка величины  $\kappa$  выполнена на основе данных о температурной зависимости теплоемкости  $\text{DyB}_4$  [10]. Как известно, молярные изобарная и изохорная теплоемкости связаны соотношением  $C_p - C_v = (\beta^2 VT)/\kappa$  ( $\beta$  — коэффициент объемного теплового расширения,  $V$  — молярный объем).

С другой стороны, при  $T \approx \Theta/3$  величина  $(1 - C_v/C_p)$  составляет приблизительно 0.01 [11]. Отсюда, считая  $\Theta = 1100 \text{ K}$  [10] для температуры  $T = 300 \text{ K}$ , получена оценочная величина сжимаемости тетраборида диспрозия:  $\kappa = 4.02 \text{ TPa}$ . При расчетах использованы величины параметров решетки  $\text{DyB}_4$  при  $T = 300 \text{ K}$ , полученные в настоящей работе:  $a = 7.1 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.0168 \text{ \AA}$ . Учитывая, что на элементарную ячейку тетраборида диспрозия приходится четыре молекулы  $\text{DyB}_4$ , молярная магнитоупругая энергия  $\text{DyB}_4$  в упорядоченном состоянии оказывается равной  $6.97 \text{ J/mol}$ . Эта величина составляет лишь около 3% от величины избыточной энтальпии ( $\Delta H_m = 249 \text{ J/mol}$ ) тетраборида диспрозия, обусловленной фазовыми превращениями [10]. Поэтому величину  $\Delta H_m$  для  $\text{DyB}_4$ , рассчитанную из экспериментальной зависимости теплоемкости [5], можно практически полностью отнести на счет обменного взаимодействия в системе парамагнитных ионов  $\text{Dy}^{3+}$ .

Для анализа температурных зависимостей магнитных составляющих теплового расширения  $\Delta a_m(T)$ ,  $\Delta c_m(T)$   $\text{DyB}_4$  применен подход, предложенный для ферромагнетика  $\text{DyB}_2$  в работе [12]. Принятое приближение основано на модели Гейзенберга, в соответствии с которой парамагнитный ион в упорядоченном состоянии взаимодействует с ближайшими соседями с энергией  $E = zYs^2$ , где  $z$  — координационное число решетки (для  $\text{DyB}_4$   $z = 5$ ),  $Y$  — обменный интеграл,  $s$  — спин иона (для  $\text{DyB}_4$   $s = 5/2$ ). Полагая энергию взаимодействия

в неупорядоченном состоянии равной нулю, исходя из наилучшего соответствия расчетных величин  $\Delta a_m(T)$ ,  $\Delta c_m(T)$  (штриховые линии на рис. 8), определены величины обменных параметров:  $Y_a/k \approx Y_c/k = 0.4 \text{ K}$ . Следует отметить, что полученные значения обменных параметров в 1.5–2 раза меньше определенных из калориметрических данных по величинам изменения энтальпии  $\Delta H_m$  ( $Y/k = 0.96 \text{ K}$ ) и температурной зависимости магнитной составляющей теплоемкости  $C_m(T)$  ( $Y/k = 0.69 \text{ K}$ ) [10]. Также обращает на себя внимание заметная разница температурных зависимостей величин  $\Delta a_m(T)$  и  $\Delta a_m \text{calc}(T)$ ,  $\Delta c_m$  и  $\Delta c_m \text{calc}(T)$  при температурах выше  $T_{N1}$ ,  $T_{N2}$ . Возможная причина такого расхождения — недостаточность рассмотрения взаимодействия лишь в пределах первой координационной сферы антиферромагнитно упорядоченной системы атомных магнитных моментов.

#### 4. Заключение

В результате рентгеновского исследования теплового расширения тетраборида диспрозия  $\text{DyB}_4$  при низких температурах выявлены аномальные изменения параметров кристаллической решетки тетраборида в области температур магнитного упорядочения. Подтвержден сложный характер процессов перехода  $\text{DyB}_4$  в антиферромагнитную фазу, сопровождающийся моноклинным искажением кристаллической решетки. Малые величины коэффициентов линейного теплового расширения  $\alpha_a$ ,  $\alpha_c$  свидетельствуют о высокой жесткости кристаллической решетки тетраборида и согласуются с высокими значениями характеристической температуры, температуры плавления, определенными ранее.

#### Список литературы

- [1] С.А. Никитин. Сорос. образоват. журн. **6**, 108 (1997).
- [2] W. Schafer, G. Will, K.H.J. Buschow. J. Magn. Magn. Mater. **3**, 61 (1976).
- [3] Z. Fisk, M.B. Maple, D.C. Johnston, L.D. Woolf. Solid State Commun. **39**, 1189 (1981).
- [4] R. Watanuki, G. Sato, K. Suzuki, M. Ishihara, T. Yanagisawa, Y. Nemoto, T. Goto. J. Phys. Soc. Jpn. **74**, 2169 (2005).
- [5] D. Okuyama, T. Matsumura, H. Nakao, Y. Murakami. J. Phys. Soc. Jpn. **74**, 2434 (2005).
- [6] T. Matsumura, D. Okuyama, T. Mouri, Y. Murakami. J. Phys. Soc. Jpn. **80**, 074701-1-9 (2011).
- [7] S. Ji, C. Song, J. Koo, J. Park, Y.J. Park, K.-B. Lee, Seongsu Lee, J.-G. Park, J.Y. Kim, B.K. Cho, K.-P. Hong, C.-H. Lee, F. Iga. Phys. Rev. Lett. **99**, 076401 (2007).
- [8] B.S. Shastry, B. Sutherland. Physica B **108**, 1069 (1981).
- [9] В.В. Новиков, А.В. Матовников, Т.А. Чукина, А.А. Сидоров, Е.А. Кульченко. ФТТ **49**, 1941 (2007).
- [10] В.В. Новиков, А.В. Морозов, А.В. Матовников, Д.В. Авдащенко, Я.Н. Полесская, Н.В. Сахошко, Б.И. Корнев, В.Д. Соломенник, В.В. Новикова. ФТТ **53**, 1743 (2011).
- [11] A. Tari. The Specific Heat of Matter at Low Temperatures. Imperial College Press (2003). 339 p.
- [12] В.В. Новиков, Т.А. Чукина, А.А. Вережкин. ФТТ **52**, 339 (2010).