

УДК 583.913.548.743.842.6:546.271-651

©1994

СМЯГЧЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОЙ ЭЙНШТЕЙНОВСКОЙ ЧАСТОТЫ КОЛЕБАНИЙ АТОМОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В РЯДУ ИЗОСТРУКТУРНЫХ ГЕКСАБОРИДОВ LnB_6

Д.Ю. Чернышов, М.М. Корсукова, А.Л. Малышев, В.Н. Гурин,
В.А. Трунов, В.В. Чернышев, Л.А. Асланов

По данным прецизионных структурных рентгеновских и нейтронных дифракционных исследований гексаборидов LnB_6 ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) рассчитаны характеристические частоты тепловых колебаний атомов редкоземельных элементов в модели гармонических осцилляторов. Впервые обнаружено снижение характеристической частоты Эйнштейна колебаний атомов металлической подрешетки при увеличении атомного номера редкоземельного элемента.

Гексабориды редкоземельных элементов (РЗЭ) демонстрируют ряд интересных свойств, меняющихся при замене одного лантаноида на другой. Так, LaB_6 — термоионный эмиттер, сверхпроводник при низких температурах [1], CeB_6 — Кондо-система [2], NdB_6 и PrB_6 — одновалентные металлы [2], SmB_6 — соединение с флуктуирующей валентностью [2].

Кристаллическая структура гексаборидов (структурный тип CaB_6 [3], пространственная группа 221 ($Pm\bar{3}m$)) характеризуется трехмерным каркасом из борных октаэдров, в пустотах которого расположены образующие простую кубическую решетку атомы РЗЭ (рис. 1). Заполнение $4f$ -оболочки в ряду лантаноидов отражается на постоянных решетках обычным образом («лантаноидное сжатие»), за исключением переменного-валентного SmB_6 [2].

Разнообразие свойств этих изоструктурных соединений стимулировало прецизионные рентгеновские и нейтронные исследования структурных параметров [4–7]. Современные прецизионные структурные методы позволяют достаточно надежно определять не только геометрические параметры, но и факторы Лебая–Валлера, которые определяются среднеквадратичными смещениями атомов из равновесных положений (mean-square displacements, MSD).

В общем случае фактор Лебая–Валлера, описывающий уменьшение интенсивности дифракционного пика (hkl) из-за смещений атомов из равновесных позиций, определяется выражением [8]

$$B(hkl) = 2\pi^2 \mathbf{h}^T \hat{\mathbf{V}} \mathbf{h}, \quad (1)$$

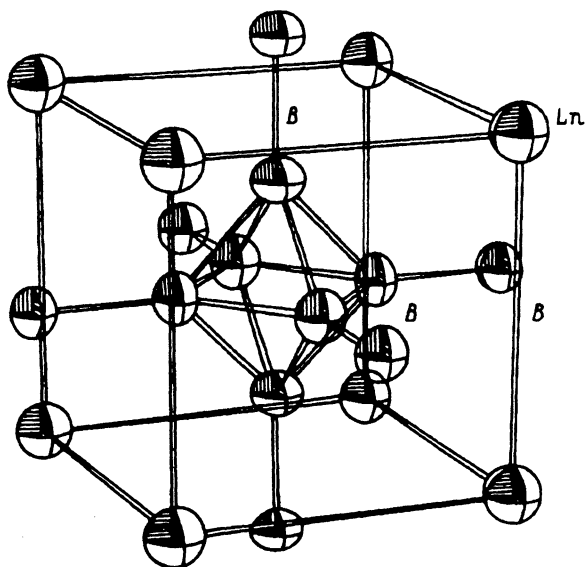


Рис. 1. Элементарная ячейка LnB_6 .

где $\mathbf{H} = \mathbf{H}_{hkl}$ — вектор обратной решетки, \hat{B} — анизотропная матрица среднеквадратичных смещений. Для структуры гексаборидов в силу симметрии позиций атомов

$$B_{\text{Ln}} = 2\pi^2 \langle u^2 \rangle_{\text{Ln}} \bar{H}_{hkl}^2, \quad (2)$$

$$B_{\text{B}} = 2\pi^2 (\langle u^2 \rangle_{11} h^2 + \langle u^2 \rangle_{22} k^2 + \langle u^2 \rangle_{33} l^2), \quad (3)$$

где $\langle u^2 \rangle$ — MSD (\AA^2), изотропные ($\langle u^2 \rangle_{11} = \langle u^2 \rangle_{22} = \langle u^2 \rangle_{33}$) для Ln анизотропные для бора, при этом в силу симметрии позиции атомов бора $\langle u^2 \rangle_{22} = \langle u^2 \rangle_{33}$. Остальные элементы матриц MSD равны нулю.

Большинство структурных работ указывает на следующие факты, практически не учитываемые при анализе физических свойств гексаборидов: 1) аномально большие MSD атомов лантаноидов по сравнению с атомами бора при соотношении масс $m_{\text{Ln}}/m_{\text{B}} \sim 15$, 2) возрастание MSD атомов лантаноидов в серии LaB_6 – CeB_6 – SmB_6 [5].

Однако анализ атомных среднеквадратичных смещений, определяемых из структурных данных, осложнен тем, что они могут включать в себя как динамические MSD, определяемые тепловыми колебаниями атомов (которые могут быть как гармоническими, так и ангармоническими), так и статистические смещения, вызываемые наличием разного рода беспорядка в кристалле [9]. Кроме того, известно, что факторы Дебая–Валлера способны аккумулировать разного рода систематические погрешности [4,10].

Однако в случае гексаборидов ситуация упрощается тем, что известны спектры неупругого рассеяния нейтронов для LaB_6 [11] и SmB_6 [12] и данные по каналированию ионов для LaB_6 [13]. Результаты неупругого рассеяния указывают на упрощенный характер акустических фононных мод и слабое взаимодействие подрешеток, а в работе

[13] предложено описание тепловых колебаний атомов металлической подрешетки моделью независимых гармонических осцилляторов Эйнштейна.

Ранее нами были выполнены структурные исследования гексаборида самария [5,14], которые показали, что MSD атомов самария не содержит вкладов от статических смещений и ангармонизма и определяется в основном динамикой решетки. Рассчитанные из MSD самария характеристические температуры Эйнштейна находились в согласии с данными неупругого рассеяния нейтронов.

Целью настоящей работы являются проведение систематического анализа среднеквадратичных смещений атомов в ряду изоструктурных гексаборидов LnB_6 ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) и расчет характеристических температур Эйнштейна тепловых колебаний атомов Ln.

1. Экспериментальные данные и особенности процедуры уточнения структурных параметров

В настоящей работе используются как ранее опубликованные результаты (LaB_6 и CeB_6 [6,7], SmB_6 [4]), так и представляемые впервые результаты монокристалльного рентгеновского (PrB_6 , NdB_6) и порошкового нейтронного (NdB_6) дифракционных экспериментов.

Образцы гексаборидов La, Ce, Pr, Nd, Sm получены раствор-расплавным методом из алюминия [15], в качестве исходных компонентов были использованы соответствующие редкоземельные металлы чистотой 99.7–99.9 mass %, аморфный бор, обогащенный изотопом ^{11}B (степень обогащения 99.3%, чистота 95 mass %) и алюминий чистотой 99.9%. Монокристаллы использовались для прецизионных рентген-дифракционных исследований. Для порошковой нейтронной дифракции использовались монокристаллы тех же партий, смолотые в порошок.

Рентгеновские эксперименты проводили на 4-кружном дифрактометре CAD-4. Сбор рассеянных интенсивностей при комнатной температуре для каждого из образцов (PrB_6 и NdB_6) проходил по 1/2 сферы ограничений ($0 \leq h \leq 11$, $-11 \leq k \leq 11$, $-11 \leq l \leq 11$). Использовались графитовый монохроматор, MoK_α -излучение, тип сканирования $\omega/2\theta$. Для каждого из образцов были измерены интенсивности 3143 рефлексов, после усреднения эквивалентов в уточнениях использовалось 190 рефлексов. Вводились поправки на поглощение для сферы при $\mu R = 2.3$ (PrB_6) и $\mu R = 2.4$ (NdB_6). Уточнение структурных и экстинционных параметров велось стандартным образом (см. описание процедур уточнения дифракционных спектров и используемых программ в работах [5,6,13,16]). На последних этапах уточнения учитывался ангармонизм тепловых колебаний атомов Pr и Nd (разложение Грам-Шарлье до 4-го порядка включительно). Проведение уточнения с учетом ангармонизма для монокристалльных рентгеновских данных показало отсутствие, как и в случае SmB_6 , заметного ангармонического вклада в MSD атомов PЗЭ.

Нейтрондифракционные исследования проводили на времяпролетном дифрактометре «Мини-Сфинкс» (Гатчина) в диапазоне межплоскостных расстояний $0.5 \leq d_{hkl} \leq 1.5 \text{ \AA}$. Уточнение структурных пара-

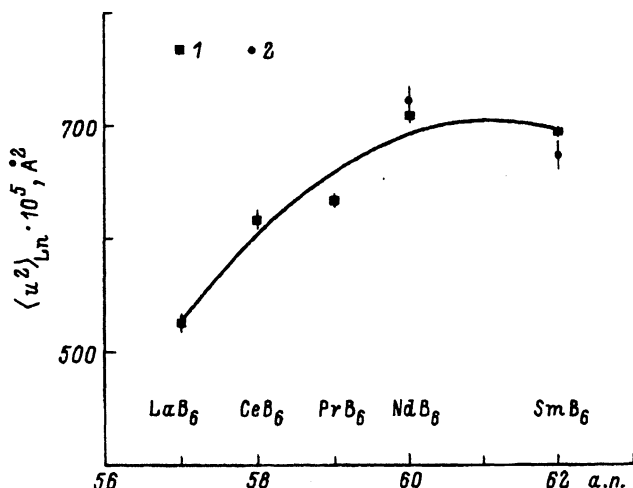


Рис. 2. Зависимость температурных факторов атомов металла от атомного номера Ln.

1 — рентгеновская дифракция, 2 — нейтронная дифракция.

метров велось модифицированным методом Ритвельда с учетом поправок на поглощение и первичную экстинкцию [17]. В процессе уточнения структурных параметров отмечалась сильная корреляция между MSD атомов и заселенностями атомных позиций. С целью уменьшения межпараметрической корреляции MSD и заселенности варьировались в конце подгонки поочередно. Для контроля устойчивости полученного решения проводились дополнительные подгонки с другими стартовыми значениями и параметрами минимизации, а также строились изопараметрические сечения минимизируемой функции (критерия подгонки), как рекомендовано в [10]. В результате были получены устойчивые

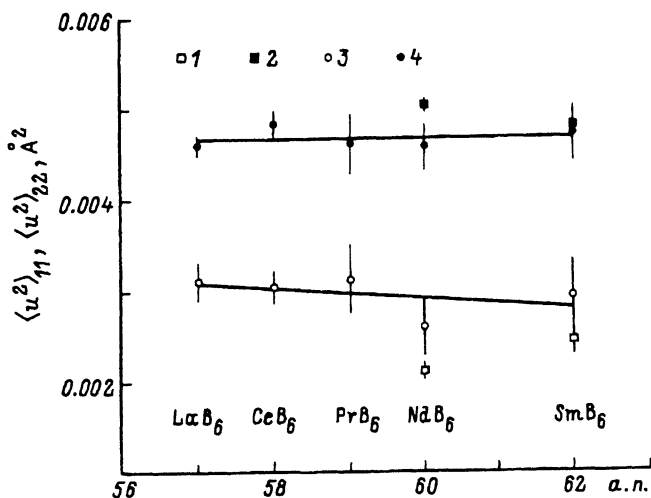


Рис. 3. Зависимость анизотропных тепловых параметров атомов бора от атомного номера лантаноида.

1,2 — дифракция нейтронов; 3,4 — рентгеновская дифракция. 1,3 — U_{11} ; 2,4 — U_{22} .

решения, не являющиеся локальными минимумами минимизированной функции. Для всех исследованных гексаборидов найдены полная зависимость металлической подрешетки и некоторое количество (1–8%) вакансий в подрешетке бора. Точно определить количество вакансий по бору не удалось ввиду пологого характера минимума критерия подгонки по параметру заселенности борной позиции.

Полное описание дифракционных экспериментов и полученных результатов предполагается опубликовать отдельно.

Зависимости среднеквадратичных смещений атомов Ln и бора от атомного номера РЗЭ, полученные из данных рентгеновской и нейтронной дифракции, приведены на рис. 2,3 для Ln=La, Ce, Pr, Nd, Sm. Данные монокристалльного рентгеновского и порошкового нейтронного эксперимента демонстрируют хорошее согласие для атомов РЗЭ. Несмотря на некоторое расхождение в абсолютных значениях анизотропных MSD атомов бора (не превышающее все же 2σ), оба набора данных указывают на отсутствие заметной зависимости среднеквадратичных смещений бора от атомного номера лантаноида.

2. Обсуждение результатов

Полученные нами данные подтверждают увеличение температурных факторов атомов лантаноидов в ряду (La, Ce, Pr, Nd, Sm) [5].

По MSD ионов Ln были рассчитаны характеристические температуры (и соответственно частоты) Эйнштейна как корень уравнения

$$\langle u^2 \rangle_{Ln} = \frac{h^2}{8\pi^2 m k \Theta_e} \frac{\exp(\Theta_e/T) + 1}{\exp(\Theta_e/T) - 1}, \quad (4)$$

где $\langle u^2 \rangle_{Ln}$ — MSD атома лантаноида, m — масса атома лантаноида, Θ_e — характеристическая температура Эйнштейна, T — температура эксперимента (комнатная).

Результаты расчетов приведены в таблице. Из таблицы видно согласие полученных из дифракционных данных характеристических температур с результатами неупругого рассеяния нейтронов. Зависимость соответствующей характеристической частоты Эйнштейна колебаний атомов РЗЭ от атомного номера $\omega_E(Ln)$ (рис. 4) указывает на смягчение характеристической частоты при возрастании атомного номера. Применимость модели Эйнштейна и обнаруженное смягчение характеристической частоты позволяют предсказать наличие уплощенных акустических мод в фононных спектрах гексаборидов церия, празеодима и неодима, смягчение этих мод в ряду трехвалентных гексаборидов, а также оценить частоты плоских участков акустических ветвей фононного спектра (их частоты должны быть близки к $\omega_E(Ln)$).

Ранее отмечалось смягчение акустических фононных мод в SmB_6 по сравнению с LaB_6 [12], что наряду с другими отличиями в фононных спектрах было приписано влиянию на фононный спектр валентных флуктуаций самария. Наши данные указывают, однако, на общий характер указанного смягчения, происходящего по мере заполнения 4f-оболочки РЗЭ. Этот факт установлен впервые и ранее теоретически не обсуждался.

Обнаруженная зависимость $\omega_E(Ln)$ позволяет предположить, что f-электроны модифицируют межатомные взаимодействия в решетке.

Характеристические эйнштейновские температуры
металлической подрешетки ряда гексаборидов по
данным настоящей работы и литературным данным

Θ _e , K	Метод	Литературная ссылка
	LaB ₆	
151	Неупругое рассеяние нейтронов, порошковый образец, T _{room}	[1]
150(10)	Каналирование протонов, монокристаллы, 35–500 K	[13]
139	Неупругое рассеяние нейтронов, монокристалл, T _{room}	[11]
139(2)	Рентгеновская дифракция, монокристалл, T _{room}	[6]
	CeB ₆	
131	Рентгеновская дифракция, монокристалл, T _{room}	[7]
	PrB ₆	
129	Рентгеновская дифракция, монокристалл, T _{room}	Наст. раб.
	NdB ₆	
120	Рентгеновская дифракция, монокристалл, T _{room}	Наст. раб.
119	Дифракция нейтронов, порошковый образец, T _{room}	То же
	SmB ₆	
118	Рентгеновская дифракция, монокристалл, T _{room}	[5]
120	Неупругое рассеяние нейтронов, монокристалл, T _{room}	[12]
120	Дифракция нейтронов, порошковый образец, 30–300 K	[14]

Ввиду сильной локализации f -электронов (за исключением SmB₆, где возможно частично делокализованное f -состояние электронов по причине переменной валентности самария, $f-d$ -гибридизация [18]) маловероятно их сильное влияние на прямое ион-ионное взаимодействие РЗЭ. По мере заполнения f -оболочки от $4f^0$ у La до $4f^{6-x}5d^x$ у Sm смягчение характеристической частоты тепловых колебаний ионов металла, по-видимому, происходит за счет модификации электрон-фононного взаимодействия (теоретические расчеты указывают на увеличение плотности состояний на уровне Ферми в ряду металлов LaB₆, CeB₆, PrB₆, NdB₆ [19]) и/или косвенного взаимодействия ионов лантаноидов через борную подрешетку.

Любопытно, что уплощенные акустические моды, наблюдаемые в гексаборидах, естественным образом возникают в простой модели, так

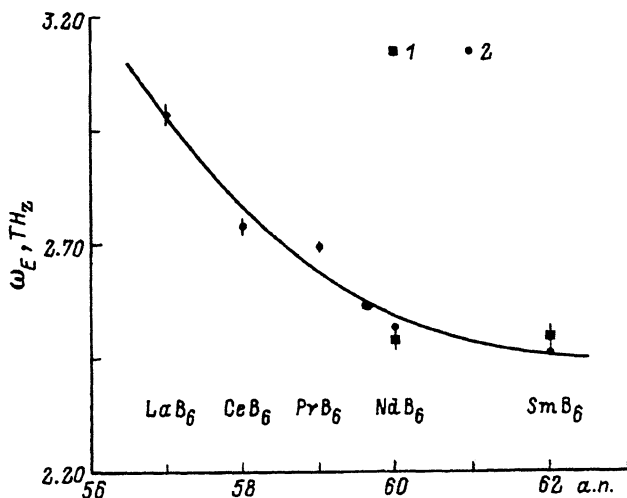


Рис. 4. Зависимость характеристической эйнштейновской частоты ω_E от атомного номера лантаноида.

1 — дифракция нейтронов, 2 — рентгеновская дифракция.

называемые «Bond-Charge Model» (BCM) [20], при учете взаимодействия ионов через электроны валентных связей. В BCM частота плоского участка моды определяется соотношением констант взаимодействия атомов с ковалентными электронными порами и этих пар между собой. В гексаборидах ковалентные электронные пары, принадлежащие атомам бора из двух соседних октаэдров, центрируют грани элементарной ячейки, в вершинах которой находятся ионы Ln (рис. 1), что допускает потенциальную возможность взаимодействия лантаноидов через борный каркас по типу BCM. При этом вопрос о механизме возможного влияния f -электронов на взаимодействие ионов металла с ковалентными борными связями остается открытым.

Наблюдаемое ослабление сил связи в металлической подрешетке коррелирует со снижением температуры плавления гексаборидов в указанном ряду [21]. Интересно, что при дальнейшем заполнении f^n -оболочки ($n \geq 7$) меняется характер плавления гексаборидов с конгруэнтного для Ln=La-Sm на incongruentный для Ln=Gd, Tb, Dy, Ho, а для Er, Tm, Lu гексабориды не образуются. Каких-либо теоретических работ, связывающих характер плавления гексаборидов со степенью заполнения f -оболочки лантаноидов, авторам не известно.

Анализ литературных данных по микротвердости монокристаллов гексаборидов PЗЭ [22] показывает, что наблюдается небольшое, но систематическое снижение этой величины с увеличением атомного номера PЗЭ от La к Sm (рис. 5). Согласно данным обзора [23], наибольшая величина микротвердости наблюдается у гексаборидов на грани (100), где плотность атомов Ln максимальна. Таким образом, наблюдается корреляция между увеличением MSD атомов PЗЭ в ряду LaB₆-SmB₆ и уменьшением микротвердости грани (100). Этот факт также ниже никем ранее не был отмечен.

В последнее время наблюдается определенный интерес к связи среднеквадратичных смещений атомов с физическими свойствами.

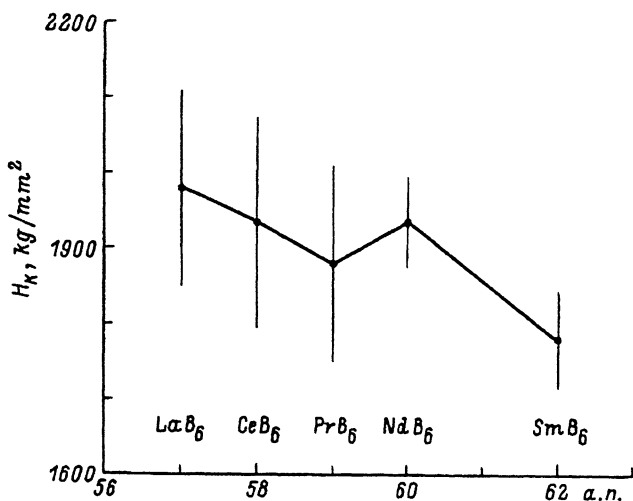


Рис. 5. Зависимость микротвердости, по Кнупу, H_k грани (100) монокристаллов гексаборидов РЗЭ от атомного номера РЗЭ (по данным работы [24]).

Так, аномальное соотношение атомных MSD в $HgTe$ было связано с внецентровой моделью решеточных колебаний [24], высокие значения MSD атомов в соединениях ВТСП стимулировали нейтрондифракционные эксперименты [25] и эксперименты по неупругому рассеянию нейтронов [26;27], позволившие разделить статистический и динамические вклады в определяемые из дифракции среднеквадратичные смещения атомов. Для ряда о.ц.к. и г.ц.к. металлов установлена обратно пропорциональная зависимость величины критического напряжения сдвига от атомных MSD [28].

Таким образом, полученные в работе результаты представляют интерес не только как указание на связь динамики металлической подрешетки в гексаборидах Ln со степенью заполнения f -оболочки атомов РЗЭ, но и как стимул к экспериментальным и теоретическим исследованиям, связывающим достаточно надежно определяемые в современных структурных работах атомные MSD с макроскопическими свойствами материалов.

Один автор (М.М.К.) благодарит А.Б.Лебедева за полезные дискуссии.

Список литературы

- [1] Shell G., Winter H., Reitschel H., Gompf F. // Phys. Rev. B. 1982. V. 25. N 3. P. 1589-1599.
- [2] Etourneau J., Hagenmuller P. // Philosophical Magazine B. 1985. V. 52. N 3. P. 585-610.
- [3] Stackelberg von M., Neumann F. // Z. Physical. Chem. 1932. N 19. P. 314-320.
- [4] Trunov V.A., Malyshev A.L., Chernyshov D. Yu., Kurbakov A.I., Korsukova M.M., Gurin V.N. // J. Appl. Cryst. 1991. V. 24. P. 142-145.
- [5] Trunov B.A., Malyshev A.L., Chernyshov D.Yu., Korsukova M.M., Gurin V.N., Aslanov L.A., Chernyshev V.V. // J. Appl. Cryst. 1991. V. 24. P. 888-892.
- [6] Korsukova M.M., Lundstrom T., Gurin V.N., Tergerius L.-B. // Z. Kristallogr. 1984. V. 168. P. 299-306.

- [7] Blomberg M.K., Merisalo M.J., Korsukova M.M., Gurin V.N. // *J. Less-Common Met.* 1989. V. 146. P. 309-318.
- [8] Асланов Л.А., Треушников Е.Н. Основы теории дифракции рентгеновских лучей. М., 1985. 216 с.
- [9] Dunitz J.D., Schomaker V., Trueblood K.N. // *J. Phys. Chem.* 1988. V. 92. P. 856-867.
- [10] Мурадян Л.А., Радаев С.Ф., Симонов В.И. Методы структурного анализа. М., 1989. С. 5-20.
- [11] Smith H.G., Dolling G., Kunii S., Kasaya M., Liu B., Takegahara K., Kasuya T., Goto T. // *Solid State Commun.* 1985. V. 53. P. 15-19.
- [12] Alekseev P.A., Ivanov A.S., Dorner B., Schober H., Kikoin K.A., Mishchenko A.S., Lasukov V.N., Konovalova E.S., Paderno Yu.B., Rumyantsev A.Yu., Sadikov I.P. // *Europhys. Lett.* 1989. V. 10. P. 457-463.
- [13] Peysson Y., Daudin B., Dubus M., Benenson R.E. // *Phys. Rev. B.* 1986. V. 34. N 12. P. 8367-8371.
- [14] Trounov V.A., Malyshev A.L., Chernyshov D.Yu., Korsukova M.M., Gurin V.N., Aslanov L.A., Chernyshev V.V. // *J. Phys.: Condens. Matter.* 1993. V. 5. P. 2479-2488.
- [15] Gurin V.N., Korsukova M.M., Nikanorov S.P., Smirnov I.A., Stepanov N.N., Shulman S.G. // *J. Less-Common Met.* 1979. V. 67. P. 115-123.
- [16] Chernyshev V.V., Fetisov G.V., Laktionov A.V., Markov V.T., Nesterenko A.P., Zhukov S.G. // *J. Appl. Cryst.* 1992. P. 451-454.
- [17] Zlokazov V.B., Cheryshev V.V. // *J. Appl. Cryst.* 1992. P.447-451.
- [18] Kasuya T., Takegahara K., Fujita T. // *J. de Physique.* 1979. V. 40. P. C5-308-C5-313.
- [19] Langford H.D., Temmerman W.M., Gehring G.A. // *J. Phys.: Condens. Matter.* 1990. V. 2. P. 559-575.
- [20] Bruesh P. Phonons: Theory and Experiment I. Spring. Ser. Solid-State Sci. Berlin, 1982. 261 p.
- [21] Кузьма Ю.Б., Чабан Н.Ф. Двойные и тройные системы, содержащие бор. М., 1990. 320 с.
- [22] Futamoto M., Aita T., Kawabe U. // *Mat. Res. Bull.* 1979. V. 14. P. 1329-1334.
- [23] Корсукова М.М., Гурин В.Н. // *Успехи химии.* 1987. Т. 56. С. 3-28.
- [24] Козырев С.П. // *ФТТ.* 1993. Т. 35. № 7. С. 1729-1740.
- [25] Трунов В.А., Чернышов Д.Ю., Матвеев А.В., Ульянов В.А., Малышев А.Л., Курбаков А.И., Крутов Г.А. // *Препринт ПИЯФ. СПб, 1992. № 1827. 25 с.*
- [26] Федотов В.К., Колесников А.И., Кулаков В.И., Поняловский Е.Г., Натканец И., Майер Я., Кравчик Я. // *ФТТ.* 1993. Т. 35. № 2. С. 310-319.
- [27] Землянов М.Г., Крылов И.В., Паршин П.П., Солдатов П.И. // *ЖЭТФ.* 1993. Т. 104. № 1(7). С. 2538-2545.
- [28] Butt M.Z., Chaundry S.A. // *Phys. Rev.* 1993. V. 47. P. 8418-8423.

Физико-технический институт
им.А.Ф.Иоффе РАН
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
15 ноября 1993 г.