

# Особенности фононных подсистем диборидов редкоземельных элементов

© В.В. Новиков, А.В. Матовников, Д.В. Авдащенко, Б.И. Корнев,  
В.Д. Соломенник, В.В. Новикова\*, О.А. Марахина

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

\* Хмельницкий национальный университет,  
Хмельницкий, Украина

E-mail: vvpovikov@mail.ru

(Поступила в Редакцию 2 апреля 2009 г.)

Методом моментов Монтролла изучены температурные зависимости решеточной составляющей теплоемкости диборидов иттрия, тербия, эрбия, лютеция. Определены характеристические температуры диборидов при абсолютном нуле и при стремлении температуры к бесконечности, среднегеометрические частоты фононных спектров. Проанализировано влияние массы редкоземельного иона и явления лантаноидного сжатия на динамику решетки редкоземельных диборидов.

Работа выполнена при поддержке программы Минобрнауки РФ „Развитие научного потенциала высшей школы“ (грант № 2.1.1.7071).

## 1. Введение

Дибориды редкоземельных металлов образуют группу соединений  $RB_2$ , характерной особенностью структуры которых является наличие двух явно выраженных вставленных одна в другую слоистых подструктур — гексагональных плотноупакованных слоев атомов металла, чередующихся с графитоподобными слоями атомов бора (рис. 1) [1]. Характерные для диборидов высокие температуры плавления, твердость, близкая к твердости алмаза [2], обусловлены высокими значениями энергии связи в подрешетке относительно небольших, легких атомов бора. Термодинамические свойства диборидов при низких температурах определяются главным образом колебаниями массивных, слабее связанных между собой атомов редкоземельных элементов (РЗЭ). Эти структурные особенности диборидов РЗЭ определяют ход температурных зависимостей решеточных (фононных) теплоемкостей  $c_{lat}(T)$  редкоземельных диборидов. Их изучение, однако, осложняется тем, что практически все дибориды РЗЭ, за исключением диамагнитного  $LuB_2$ , при низких температурах переходят в ферромагнитное ( $YbB_2$  — в антиферромагнитное) состояние [3,4]. Вклад в полную теплоемкость  $RB_2$  со стороны магнитной подсистемы при температурах ниже и в окрестности температуры Кюри  $T_c$  оказывается значительным, часто большим решеточного и электронного вкладов. Поэтому исходной задачей анализа температурных зависимостей теплоемкостей редкоземельных диборидов является корректное отделение решеточной составляющей  $c_{lat}(T)$  от полной величины теплоемкости  $c_p(T)$ . Характеристики фононных подсистем диборидов, закономерности их изменения с ростом порядкового номера РЗЭ в Периодической системе из зависимостей  $c_{lat}(T)$  наиболее наглядно и просто могут быть изучены с применением метода моментов Монтролла [5–7]. Кроме того, метод

моментов позволяет удовлетворительно прогнозировать температурные изменения решеточных теплоемкостей в интервале повышенных температур, где вклад  $c_{lat}(T)$  в полную теплоемкость диборидов является преобладающим.

## 2. Эксперимент и обсуждение

Образцы диборидов иттрия, тербия, эрбия, лютеция были получены синтезом из элементов с кратковременным воздействием высоких давлений [8]. Содержание посторонних фаз — оксида, тетраборида, металла — в образцах диборидов не превышало 3%. Параметры  $a$  и  $c$  кристаллической решетки синтезированных диборидов близки к указанным в справочной литературе [2].

Теплоемкость диборидов при температурах 5–300 К экспериментально определена в адиабатическом калориметре с периодическим вводом тепла [9]. Погрешность измерений в области 5–20 К около 0.6%. При

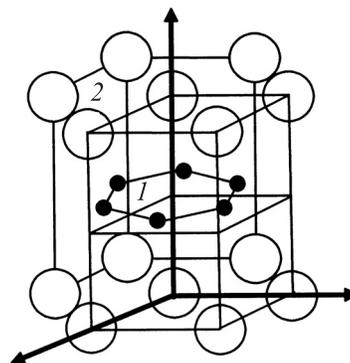
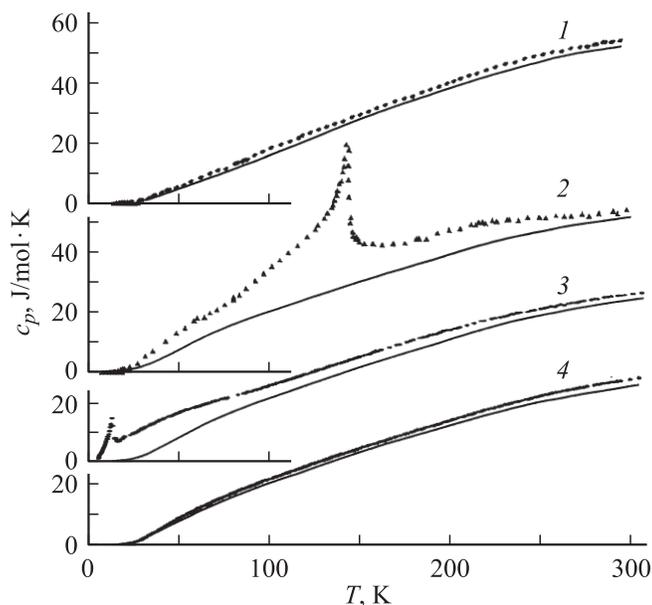


Рис. 1. Элементарная ячейка  $RB_2$ . 1 — атомы бора, 2 — атомы металла.



**Рис. 2.** Теплоемкость диборидов иттрия (1), тербия (2), эрбия (3), лютеция (4). Точки — экспериментальные данные, сплошные кривые — решеточная составляющая теплоемкости.

повышении температуры до 60 К она увеличивается до 1% и остается в этих пределах вплоть до комнатной температуры.

На рис. 2 приведены экспериментальные температурные зависимости теплоемкости  $c_p(T)$  изученных диборидов [10,11]. Как видно из рисунка, фазовые превращения ферромагнетик–парамагнетик, происходящие с повышением температуры диборидов тербия и эрбия (температуры Кюри 145 и 12 К соответственно), проявляются на зависимостях  $c_p(T)$  резкими максимумами. Зависимости  $c_p(T)$  диамагнитных  $YB_2$  и  $LuB_2$  гладкие. Вместе с тем характер кривых  $c_p(T)$  диборидов иттрия и лютеция различен. Обращает на себя внимание наличие пологого размытого максимума в области 40–100 К на зависимости  $c_p(T)$   $LuB_2$ . Несмотря на то что кристаллические структуры  $YB_2$  и  $LuB_2$  одинаковы и теплоемкость этих соединений в исследуемом интервале температур определяется в основном фононным вкладом, на зависимости  $c_p(T)$  диборида иттрия подобной низкотемпературной аномалии не наблюдается. Причина этого, очевидно, состоит в значительно большей разнице масс атомов металла и бора в диборидах РЗЭ по сравнению с  $YB_2$ , так как при низких температурах теплоемкость бинарных соединений в большей степени определяется низкочастотными колебаниями более тяжелых атомов. Наличие аналогичной аномалии на кривой  $c_p(T)$  характерно, например, для диамагнитного гексаборида лантана  $LaB_2$  [12]. Поэтому, очевидно, для определения решеточного вклада в теплоемкость редкоземельных диборидов в качестве образца сравнения предпочтительно использование  $LuB_2$ , имеющего более близкие фонон-

ные характеристики с остальными диборидами РЗЭ, чем диборид иттрия.

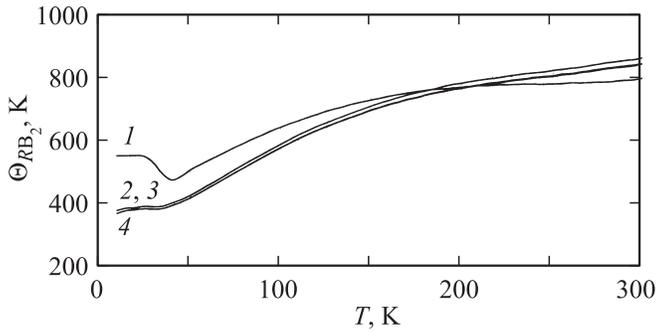
Считая, что в области низких температур  $c_p \approx c_v$ , низкотемпературные части кривых  $c_p(T)$   $RB_2$  аппроксимировали выражениями вида  $c_p = \alpha T + bT^{3/2} + cT^3$ , где слагаемые в правой части представляют собой электронный, магнитный и фононный вклады в теплоемкость соответственно. Величины коэффициентов  $a, b, c$  для исследуемых диборидов приведены в таблице. Так как ферромагнитное превращение в дибориде эрбия происходит в области самых низких температур изучаемого диапазона, магнитная составляющая теплоемкости  $ErB_2$  при температурах 5–15 К оказывается намного больше вкладов электронной и фононной подсистем. Поэтому корректно отделить электронную составляющую теплоемкости  $ErB_2$  экстраполяцией зависимости  $c_p/T$  от  $T^2$  к абсолютному нулю не удастся. При дальнейших расчетах мы полагаем величины электронных теплоемкостей  $ErB_2$  и  $LuB_2$  приблизительно равными во всем исследуемом интервале температур.

По величинам коэффициентов  $c$  определены характеристические температуры диборидов  $\Theta_0$  при абсолютном нуле (см. таблицу).

Температурные изменения изохорных теплоемкостей  $c_v(T)$   $RB_2$  рассчитаны из соотношения  $c_v = c_p - \beta^3 TV/\kappa$ , где  $\beta$  — объемный коэффициент теплового расширения,  $V$  — молярный объем,  $\kappa$  — изотермическая сжимаемость. Величины  $\beta$  принимались одинаковыми для всех исследованных диборидов и равными коэффициенту расширения  $LuB_2$  [13]. Данные о сжимаемости диборидов РЗЭ в литературе отсутствуют, поэтому для всех изучаемых соединений  $RB_2$  величина  $\kappa$  принималась равной  $2.55 \cdot 10^{-12}$  — среднему значению между величинами сжимаемости  $TiB_2, ZrB_2, HfB_2$  [2,14]. Величины молярного объема определены по рентгенов-

Среднегеометрическая частота  $\nu_q$ , энергия нулевых колебаний  $E_z$ , характеристические температуры  $\Theta_D^\infty, \Theta_0$ , моменты частотного спектра редкоземельных диборидов для исследуемых соединений

Параметр	$YB_2$	$TbB_2$	$ErB_2$	$LuB_2$
$\Theta_D^\infty, K$	843	953	928	925
$\Theta_0, K$	551	350	349	348
$E_z, J/mol$	15154.7	16377.9	16063.1	16090.1
$\nu_q \cdot 10^{13}, s^{-1}$	1.1	1.08	1.03	1.02
$\mu_6, 10^{79} s^{-6}$	1.01	2.07	1.75	1.76
$\mu_4, 10^{52} s^{-4}$	4.12	6.57	5.87	6.01
$\mu_2, 10^{26} s^{-2}$	1.85	2.34	2.20	2.24
$\mu_1, 10^{13} s^{-1}$	1.26	1.41	1.42	1.43
$\mu_{-0.5}, 10^{-7} s^1$	3.19	3.33	3.40	3.40
$\mu_{-1}, 10^{-13} s^1$	1.13	1.37	1.34	1.34
$\mu_{-1.5}, 10^{-20} s^{1.5}$	4.53	6.34	6.49	6.50
$\mu_{-2}, 10^{-26} s^2$	2.08	3.48	3.57	3.70
$\mu_{-2.5}, 10^{-32} s^{2.5}$	1.15	2.32	2.52	2.57



**Рис. 3.** Характеристические температуры диборидов иттрия (1), тербия (2), эрбия (3) и лютеция (4).

ским данным о параметрах кристаллической решетки при  $T = 300$  К [2].

Определенные в результате описанного выше подхода зависимости  $c_v(T)$  для  $YB_2$  и  $LuB_2$  представляют собой температурные изменения решеточных теплоемкостей  $c_{lat}(T)$  этих диамагнитных соединений.

Решеточные (фононные) составляющие теплоемкости  $c_{lat}(T)$  ферромагнитных диборидов тербия и эрбия определены методом соответствия решеточных теплоемкостей изоструктурных соединений сравнением с зависимостью  $c_{lat}(T)$   $LuB_2$  [11,14]. В примененном варианте метода соответствия принимается, что отношение характеристических температур изоструктурных соединений — постоянная величина во всем исследуемом температурном интервале:  $\Theta_{LuB_2}(T)/\Theta_{RB_2}(T) = k$ . Считая, что вклады магнитных подсистем  $TbB_2$  и  $ErB_2$  при  $T = 300$  К пренебрежимо малы, полагаем значения  $c_v(300$  К) для этих соединений обусловленными только решеточным вкладом:  $c_v(300$  К) =  $c_{lat}(300$  К). По значениям  $c_{lat}(300$  К) и табулированным дебаевским функциям определены величины  $c_{RB_2}(300$  К). По методу соответствия  $\Theta_{LuB_2}(T)/\Theta_{RB_2}(T) = \Theta_{LuB_2}(300$  К)/ $\Theta_{RB_2}(300$  К), что позволяет рассчитать зависимости  $\Theta_{RB_2}(T)$  (рис. 3).

Зависимость  $\Theta(T)$  может быть представлена в виде ряда по четным степеням  $\Theta^\infty$  — высокотемпературного предела величин  $\Theta(T)$  [5,7]

$$\Theta^2 = (\Theta^\infty)^2 \left\{ 1 - A \left( \frac{\Theta^\infty}{T} \right)^2 + B \left( \frac{\Theta^\infty}{T} \right)^4 - \dots \right\}. \quad (1)$$

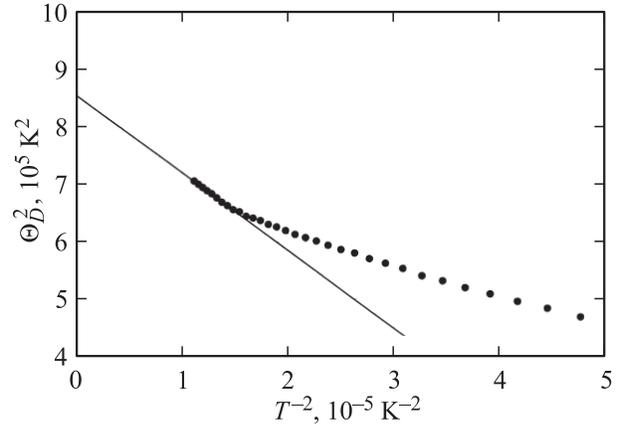
Параметры ряда (1) определяют четные положительные моменты фононного спектра  $\mu_i$

$$\Theta^\infty = \frac{h}{k} \left( \frac{5\mu_2}{3} \right)^{1/3},$$

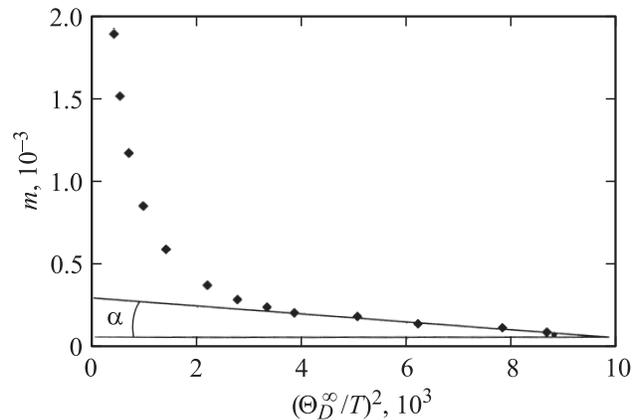
$$A = \frac{3}{100} \left( \frac{\mu_4}{\mu_2^2} - \frac{25}{21} \right),$$

$$B = \frac{1}{1400} \left\{ \left( \frac{\mu_6}{\mu_2^3} - \frac{125}{81} \right) - 100A \right\}. \quad (2)$$

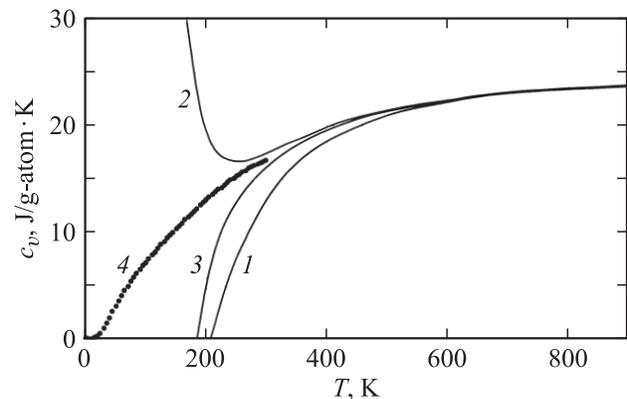
Величина  $\Theta^\infty$  определяется экстраполяцией к нулю зависимости  $\Theta^2(1/T^2)$  (рис. 4). Коэффициенты  $A$  и  $B$  определяются ординатой и углом наклона экстраполяции линейного участка графика  $m = [1 - (\Theta/\Theta^\infty)^2]/(\Theta^\infty/T)^2$  в зависимости от  $(\Theta^\infty/T)^2$  (рис. 5). Рассчитанные по значениям  $\Theta^\infty$ ,  $A$  и  $B$  величи-



**Рис. 4.** Определение температуры  $\Theta_D^\infty$  диборида лютеция.



**Рис. 5.** Зависимость  $m(\Theta_D^\infty/T)$  для диборида лютеция.



**Рис. 6.** Теплоемкость  $LuB_2$  при приближении одним (1), двумя (2), тремя (3) моментами фононного спектра. 4 — экспериментальные данные.

ны моментов  $\mu_2$ ,  $\mu_4$  и  $\mu_6$  для диборидов иттрия, тербия, эрбия и лютеция приведены в таблице.

Рис. 6 иллюстрирует приближение высокотемпературного участка температурной зависимости теплоемкости диборидов лютеция, рассчитанного по величинам второго, четвертого и шестого моментов фононного спектра [15]

$$c_v = 3R \left( 1 - \frac{B_2 \mu_2^*}{2! T^2} + \frac{3B_4 \mu_4^*}{4! T^4} - \frac{5B_6 \mu_6^*}{6! T^6} + \dots \right). \quad (3)$$

Здесь  $B_{2i}$  — числа Бернулли ( $B_2 = \frac{1}{6}$ ,  $B_4 = \frac{1}{30}$ ,  $B_6 = \frac{1}{42}$ ).

Очевидно, лучшее соответствие расчетных и экспериментальных величин теплоемкости может быть достигнуто с учетом восьмого момента фононного спектра, однако для его нахождения необходимо знание зависимости  $\Theta(T)$  при более высоких температурах.

Из соотношения

$$\frac{1}{3Nk} \int_0^\tau \frac{C_v}{T^n} dn = \Gamma(n+1) \xi(n) \mu_{1-n}^* - \frac{1}{n-1} \frac{1}{\tau^{n-1}} + \sum_{s=1}^{\infty} (-1)^{n-1} \frac{B_{2s}}{(2s)!} \frac{2s-1}{2s+n-1} \frac{\mu_{2s}^*}{\tau^{2s+n-1}}$$

рассчитаны моменты  $\mu_{-2.5}$ ,  $\mu_{-2}$ ,  $\mu_{-1.5}$ ,  $\mu_{-0.5}$ . Здесь  $\Gamma(n+1) = \int_0^\infty e^{-x} x^n dx$  — гамма-функция,  $\xi(n) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^n}$  — дзета-функция Римана,  $B_{2s}$  — числа Бернулли,  $1 < n < 4$ ,  $\tau$  — наименьшая температура, при которой сходимость ряда все еще достаточно быстрая (в нашем случае 290–300 К) [16].

Для нахождения нулевого момента  $\nu_0$  использована связь  $\nu_0$  с  $\Theta_\infty^s$ , где  $\Theta_\infty^s$  — характеристическая температура, соответствующая температурным изменениям энтропии  $S$  при высоких температурах [15]:  $h\nu_0 = k\Theta_\infty^s$ . Величина  $k\Theta_\infty^s$  определена как тангенс угла наклона высокотемпературного участка зависимости  $\exp((S-3R)/3R)$  от абсолютной температуры (рис. 7). Среднегеометрическая частота фононного спектра  $\nu_q$  определена из величины  $\nu_0$ :  $\nu_q = \nu_0 e^{-1/3}$  [15].

Определенные в результате проведенных расчетов величины характеристик фононных подсистем диборидов приведены в таблице.

На рис. 8 приведены зависимости дебаевской частоты  $\nu_D(n) = (\frac{1}{3}(n+3)\mu_n)^{1/n}$  диборидов РЗЭ от порядка  $n$  — момента. Заметные (двукратные) изменения величины  $\nu_D(n)$  свидетельствуют о существенном отличии фононных спектров  $RB_2$  от дебаевских.

Рис. 9 иллюстрирует влияние массы металлического атома, увеличивающейся с его порядковым номером в Периодической системе, и кристаллографических параметров на динамику кристаллической решетки диборидов.

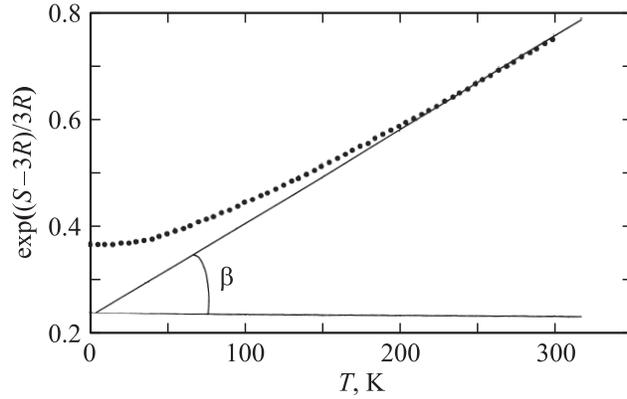


Рис. 7. Зависимость  $\exp((S-3R)/3R)$  от  $T$  для определения среднегеометрической частоты  $\nu_q$ .

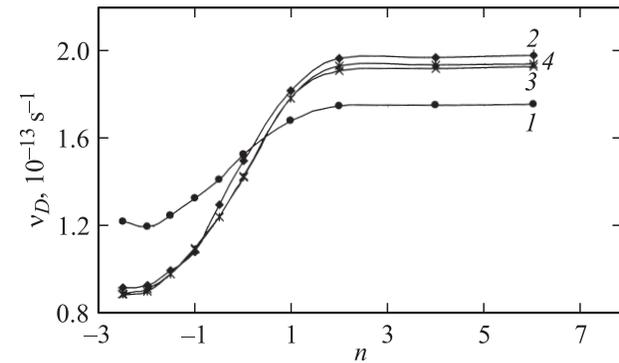


Рис. 8. Зависимость дебаевской частоты  $\nu_D$  от порядка  $n$  момента фононного спектра для диборидов иттрия (1), тербия (2), эрбия (3), лютеция (4).

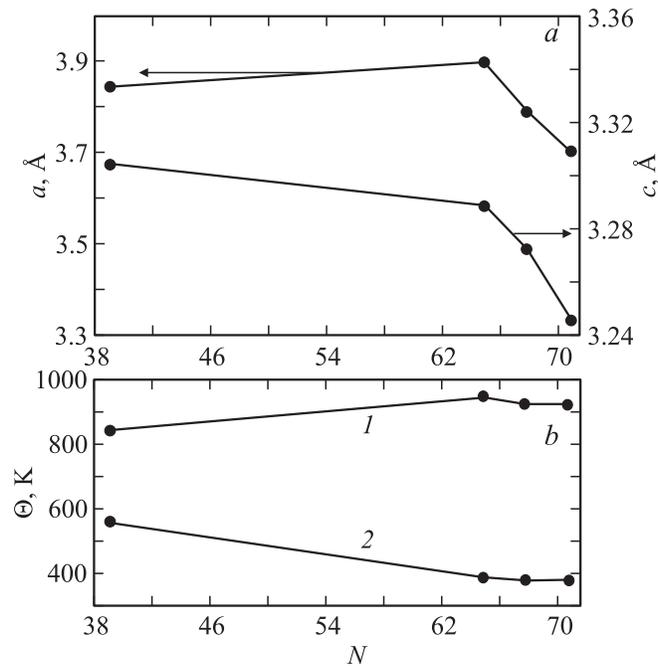


Рис. 9. Зависимость параметров кристаллической решетки  $a$  и  $c$  (a) и характеристических температур  $\Theta_D^\infty$  (1) и  $\Theta_0$  (2) (b) для диборидов  $RB_2$  от порядкового номера металла в Периодической системе.

Величины характеристических температур диборидов при абсолютном нуле определяются в основном колебаниями более массивных атомов металла в кристаллической решетке диборида. Поэтому  $\Theta_0$  диборида иттрия существенно выше, чем у диборидов РЗЭ. Кроме того, при близких значениях параметра  $a$  для  $YB_2$  и  $TbB_2$  величина параметра  $c$  у диборида иттрия заметно меньше, что также приводит к повышению энергии связи между слоями атомов решетки, увеличению частоты колебаний и, следовательно, характеристической температуры.

В ряду диборидов РЗЭ с ростом порядкового номера металла картина существенно иная вследствие явления лантаноидного сжатия. Несмотря на увеличение массы металла, которое должно повлечь снижение величин  $\Theta_0$ , резкое уменьшение параметров решетки практически нивелирует эффект роста массы; величины  $\Theta_0$  в ряду  $TbB_2$ – $LuB_2$  практически не изменяются.

Аналогичное рассмотренному противоположное влияние масс атомов РЗЭ и параметров решетки диборидов на ее динамику можно наблюдать и на зависимости величин  $\Theta_\infty$  от порядкового номера (рис. 9, *b*). При повышенных температурах все большую роль начинают играть колебания в подрешетке бора и на связях металл–бор. Величина  $\Theta_\infty$  диборида иттрия наименьшая в ряду рассмотренных диборидов, так как, несмотря на относительно меньшую массу металлического атома,  $YB_2$  обладает достаточно большим объемом элементарной ячейки. В ряду диборидов РЗЭ из-за возрастания роли связи  $R$ – $B$  с увеличением температуры рост массы редкоземельного металла  $R$  приводит к уменьшению частоты колебаний, а следовательно, и характеристической температуры  $\Theta_\infty$ .

### 3. Заключение

Анализ температурных зависимостей теплоемкостей диборидов редкоземельных элементов методом моментов позволил определить важные характеристики динамики кристаллической решетки этих соединений (характеристические температуры при абсолютном нуле и на бесконечности, среднегеометрическую частоту фононного спектра, энергию нулевых колебаний), выявить особенности их изменений с увеличением порядкового номера металла в Периодической системе. Установлено конкурирующее влияние величины массы редкоземельного металла и явления лантаноидного сжатия на характеристики фононных подсистем диборидов. При низких температурах эти факторы оказывают противоположное воздействие, практически компенсируя друг друга. При повышенных температурах из-за возрастания роли связи между подрешетками металла и бора оба фактора воздействуют на динамику решетки диборидов РЗЭ в сторону снижения характеристических температур и соответствующих частот фононного спектра.

### Список литературы

- [1] Л.И. Миркин. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. Физматгиз, М. (1961). 864 с.
- [2] Свойства, получение и применение тугоплавких соединений. Справочник / Под ред. Т.Я. Косолаповой. Металлургия, М. (1986). 927 с.
- [3] K.H.J. Buschow. Magnetic properties of borides. In: Boron and refractory borides / Ed. V.I. Matkovich. N. Y. (1977). V. 5. P. 494.
- [4] M.A. Avila, S.L. Bud'ko, C. Petrovic, R.A. Ribero, P.C. Canfield. Cond. Mater. **1**, 1 (2002).
- [5] E.W. Montrol. J. Chem. Phys. **10**, 218 (1942).
- [6] P. Flubacher, A.J. Leadbetter, J.A. Morrison. Phil. Mag. **4**, 39, 273 (1959).
- [7] В.Т. Борисов, Е.З. Винтайкин, Л.П. Потапов. ФТТ **5**, 2530 (1963).
- [8] А.В. Матовников, В.С. Урбанович, Т.А. Чукина, А.А. Сидоров, В.В. Новиков. Неорган. материалы **45**, 4, 389 (2009).
- [9] N.N. Sirota, A.M. Antyukhov, V.V. Novikov, V.A. Fedorov. Cryst. Res. Technol. **17**, 4, 415 (2009).
- [10] В.В. Новиков, А.В. Матовников, Т.А. Чукина, А.А. Сидоров, Е.А. Кульченков. ФТТ **49**, 1941 (2007).
- [11] В.В. Новиков, А.В. Матовников. Неорган. материалы **44**, 2, 176 (2008).
- [12] Н.Н. Сирота, В.В. Новиков, В.А. Винокуров, Ю.Б. Падерно. ФТТ **40**, 2051 (1998).
- [13] В.В. Новиков, Т.А. Чукина. ФТТ, в печати.
- [14] J.W. Stout, E. Catalano. J. Chem. Phys. **23**, 11, 2013 (1955).
- [15] T.H. Barron, W.T. Berg, J.A. Morrison, Proc. Roy. Soc. A **242**, 1231, 478 (1957).
- [16] А.П. Русаков, Ю.Х. Векилов, А.Е. Кадышевич. ФТТ **12**, 3238 (1970).