

Период идентичности и коэффициент термического расширения гексаборидов редкоземельных элементов при температурах 5–320 К

© Н.Н. Сирота, В.В. Новиков*, А.В. Новиков**

Московский государственный университет природообустройства,
Москва, Россия

* Брянский государственный педагогический университет,
241036 Брянск, Россия

** Технологический университет Подолья,
Хмельницкий, Украина

(Поступила в Редакцию 24 января 2000 г.)

Для пяти соединений гексаборидов MB_6 ($M = \text{Ce, Pr, Nd, Gd, Tb}$) экспериментально исследованы температурные зависимости периода кристаллической решетки и коэффициента линейного термического расширения.

Изучению свойств гексаборидов лантаноидов при низких температурах в последние годы уделяется достаточно большое внимание. Это обусловлено уникальным набором физических и физико-химических свойств, присущих соединениям этого ряда. Большой интерес вызывают магнитные превращения, происходящие в большинстве гексаборидов РЗЭ при гелиевых температурах [1–6]. Вместе с тем изучению свойств кристаллической решетки в широком интервале низких температур посвящено сравнительно немного работ [7–13].

В настоящей статье приводятся результаты экспериментального изучения периода кристаллической решетки пяти образцов гексаборидов MB_6 ($M = \text{Ce, Pr, Nd, Gd, Tb}$) вместе с данными о LaB_6 , SmB_6 , EuB_6 и DyB_6 , рассмотренными нами ранее [14–16].

Методика приготовления образцов и проведения рентгеновского эксперимента аналогична описанному ранее [14]. Температурные изменения межплоскостного расстояния $d_{411}(T)$ изученных гексаборидов представлены на рис. 1. Значения периода кристаллической решетки приведены в таблице и работе [14].

Период кристаллической решетки a гексаборидов РЗЭ

| T, К | $a, \text{Å}$ | | | | | | |
|------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| | CeB ₆ | PrB ₆ | NdB ₆ | EuB ₆ | GdB ₆ | TbB ₆ | DyB ₆ |
| 4.2 | 4.13482 | 4.12727 | 4.12232 | 4.18061 | 4.00163 | 4.09646 | 4.09513 |
| 6 | 4.13491 | 4.12730 | 4.12240 | 4.18068 | 4.10162 | 4.09645 | 4.09505 |
| 8 | 4.13492 | 4.12735 | 4.12245 | 4.18075 | 4.10161 | 4.09644 | 4.09501 |
| 10 | 4.13493 | 4.12739 | 4.12249 | 4.18091 | 4.10160 | 4.09643 | 4.09499 |
| 12 | 4.13493 | 4.12741 | 4.12253 | 4.18105 | 4.10155 | 4.09641 | 4.09494 |
| 14 | 4.13493 | 4.12743 | 4.12253 | 4.18109 | 4.10148 | 4.09639 | 4.09491 |
| 16 | 4.13493 | 4.12744 | 4.12253 | 4.18113 | 4.10151 | 4.09641 | 4.09489 |
| 18 | 4.13493 | 4.12745 | 4.12255 | 4.1814 | 4.10156 | 4.09643 | 4.09489 |
| 20 | 4.13493 | 4.12746 | 4.12257 | 4.18116 | 4.10162 | 4.0946 | 4.09477 |
| 22 | | | | | | 4.09644 | 4.09429 |
| 24 | | | | | | 4.09642 | 4.09411 |
| 26 | | | | | | 4.09640 | 4.09372 |
| 28 | | | | | | 4.09640 | 4.09296 |
| 30 | 4.13499 | 4.12750 | 4.12260 | 4.181119 | 4.10171 | 4.09643 | 4.09290 |
| 32 | | | | | | 4.09648 | 4.09290 |
| 34 | | | | | | 4.09655 | 4.09320 |
| 40 | 4.13505 | 4.12756 | 4.12262 | 4.18125 | 4.10181 | 4.09676 | 4.09332 |
| 60 | 4.13522 | 4.12771 | 4.12283 | 4.18139 | 4.10210 | 4.09707 | 4.09374 |
| 80 | 4.13542 | 4.12786 | 4.12308 | 4.18148 | 4.10240 | 4.09756 | 4.09423 |
| 100 | 4.13562 | 4.12809 | 4.12334 | 4.18167 | 4.10276 | 4.09798 | 4.09453 |
| 140 | 4.13608 | 4.12875 | 4.12397 | 4.18212 | 4.10352 | 4.09882 | 4.09561 |
| 180 | 4.13671 | 4.12955 | 4.12465 | 4.18266 | 4.10430 | 4.09993 | 4.09646 |
| 220 | 4.13740 | 4.13039 | 4.12537 | 4.18325 | 4.10524 | 4.10060 | 4.09743 |
| 260 | 4.13817 | 4.13127 | 4.12610 | 4.18389 | 4.10625 | 4.10170 | 4.09840 |
| 300 | 4.13899 | 4.13220 | 4.13299 | 4.18456 | 4.10724 | 4.10274 | 4.09938 |
| 320 | 4.13943 | 4.13267 | 4.12754 | 4.18490 | 4.10789 | 4.10323 | 4.09992 |

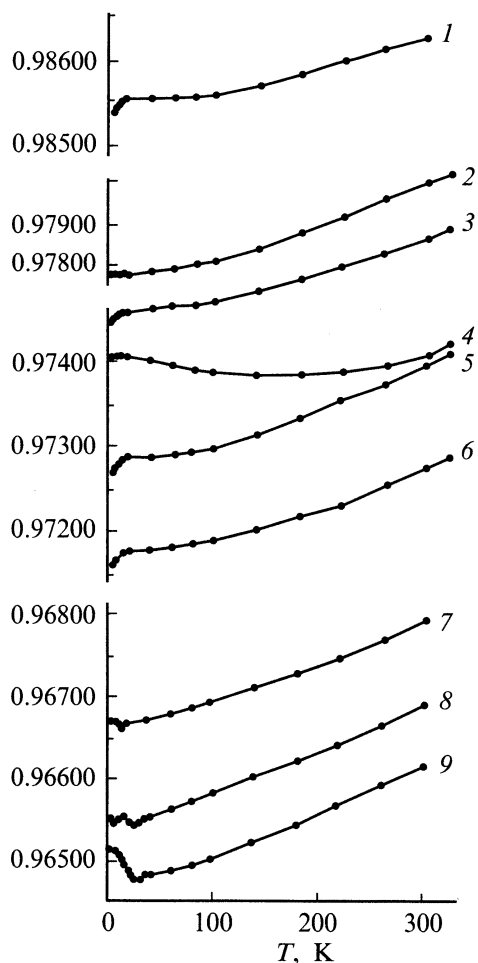


Рис. 1. Межплоскостное расстояние $d_{411}(T)$ европия (1), лантана (2), церия (3), самария (4), празеодима (5), неодима (6), гадолиния (7), тербия (8), диспрозия (9).

Дифференцированием графически сглаженных кривых $d_{411}(T)$ определены температурные изменения коэффициентов линейного термического расширения α гексаборидов (рис. 2).

Как было отмечено ранее [14–16], зависимости $\alpha(T)$ редкоземельных гексаборидов имеют ряд характерных особенностей. Процессы магнитного упорядочения, проходящие в большинстве изученных гексаборидов, приводят к появлению резких аномалий на кривых $\alpha(T)$. При повышенных температурах зависимости $\alpha(T)$ выходят на относительно пологий участок. Величина коэффициента термического расширения гексаборидов при $T = 300$ К с ростом порядкового номера металла незначительно увеличивается. Природа отрицательного коэффициента термического расширения SmB_6 , рассматриваемая в работе [10], требует дальнейшего анализа.

После отделения собственного решеточного вклада в величину коэффициента термического расширения отчетливее выделяются отклонения от него. Поскольку кристаллическая структура гексаборидов лантана и РЗЭ одинакова, можно считать, что их решеточные вклады в величину $\alpha(T)$ относятся, как соответствующим

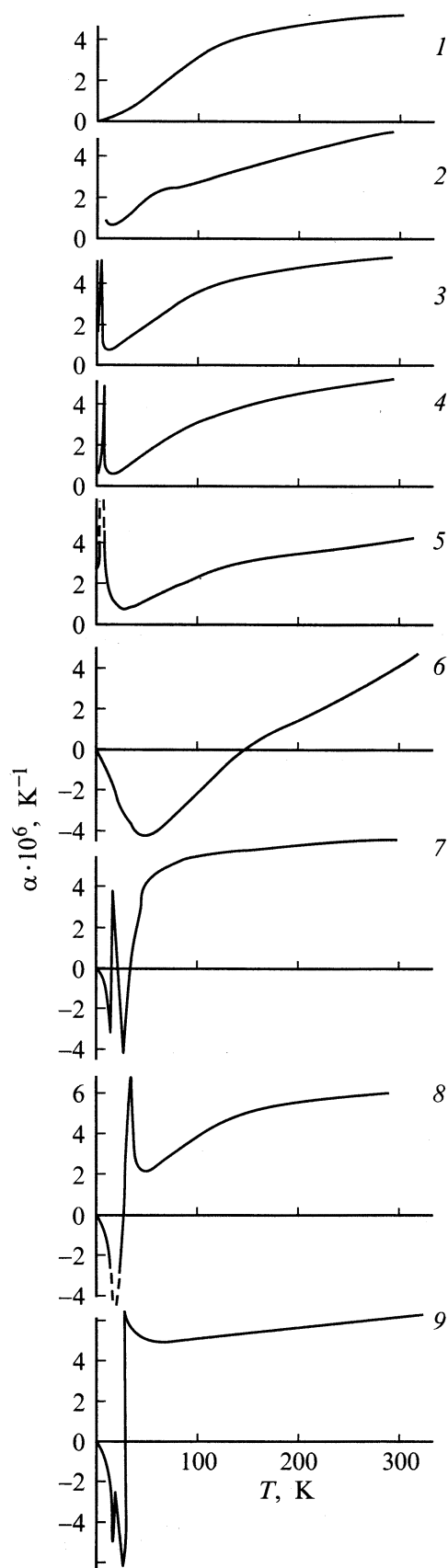


Рис. 2. Коэффициент линейного термического расширения $\alpha(T)$ LaB_6 (1), CeB_6 (2), PrB_6 (3), NdB_6 (4), SmB_6 (5), EuB_6 (6), GdB_6 (7), TbB_6 (8), DyB_6 (9).

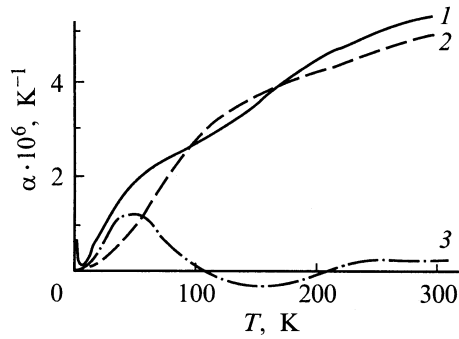


Рис. 3. Коэффициент термического расширения $\alpha(T)$ гексаборида церия (1), его регулярная (решеточная) составляющая $\alpha_L(T)$ (2) и избыточная величина $\Delta\alpha(T) = \alpha(T) - \alpha_L(T)$ (3).

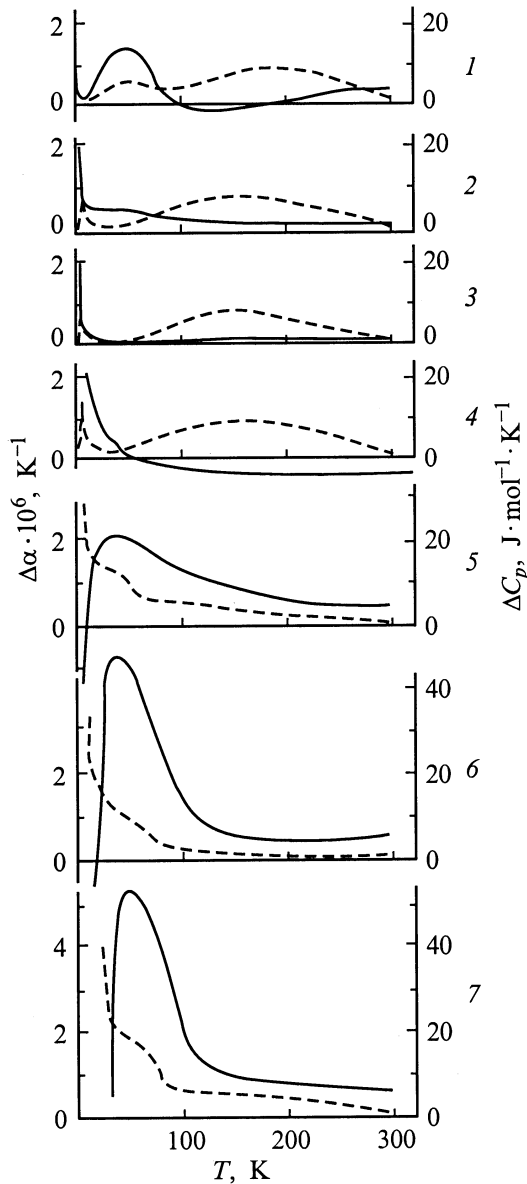


Рис. 4. Избыточные величины коэффициента термического расширения $\Delta\alpha(T)$ (сплошные линии) и теплоемкости $\Delta C_p(T)$ (штриховые линии) гексаборидов церия (1), празеодима (2), неодима (3), европия (4), гадолиния (5), тербия (6), диспрозия (7).

шие значения решеточных составляющих теплоемкости: $\alpha_L(\text{LaB}_6)/\alpha_L(\text{MB}_6) = c_L(\text{LaB}_6)/c_L(\text{MB}_6)$ [17]. Считая коэффициент термического расширения LaB_6 чисто решеточным, $\alpha_L(\text{LaB}_6) = \alpha(\text{LaB}_6)$ и используя температурные зависимости решеточных составляющих теплоемкости [18], мы определили решеточные составляющие $\alpha_L(\text{MB}_6)$ коэффициента термического расширения гексаборидов и избыточную часть по отношению к решеточной: $\Delta\alpha(T) = \alpha(T) - \alpha_L(T)$. В качестве примера на рис. 3 приведены зависимости $\alpha(T)$, $\alpha_L(T)$, $\Delta\alpha(T)$ для гексаборидов церия. Кривые $\Delta\alpha(T)$ для всех изученных гексаборидов приведены на рис. 4. Там же для сопоставления приведены температурные зависимости избыточной теплоемкости $\Delta c(T) = c(T) - c_L(T)$ изучаемых гексаборидов [18]. Судя по кривым $\Delta\alpha(T)$ и $\Delta c(T)$ процессы расщепления энергетических уровней, обуславливающие вклад Шоттки в теплоемкость, практически не сказываются на термическом расширении гексаборидов. Заметная величина $\Delta\alpha(T)$ вблизи $T = 40$ К для CeB_6 , слабый максимум для PrB_6 и явно выраженные максимумы для GdB_6 , TbB_6 , DyB_6 коррелируют с аномалиями теплоемкости и обусловлены, по-видимому, эффектом Яна-Теллера [11].

Список литературы

- [1] Y. Peysson, C. Ayache, J. Rossat-Mignod, S. Kunii, T. Kasuya. *J. Physique* **47**, 1, 113 (1986).
- [2] K. Segawa, A. Tomita, K. Iwashita, M. Kasaya, T. Suzuki, T. Kunii. *J. Magn. Magn. Mater.* **104–107**, 1233 (1992).
- [3] K. Iwashita, T. Matsumura, K. Segawa, S. Kunii. *Phys.* **B186–188**, 636 (1993).
- [4] M. Sera, S. Kobayashi, M. Hiroi, N. Kobayashi, S. Kunii. *Phys. Rev.* **B54**, 8, 5207 (1996).
- [5] L. Giorgi, E. Felder, H.R. Ott, J.L. Sarrao, Z. Fisk. *Phys. Rev. Lett.* **79**, 25, 5134 (1977).
- [6] M. Sera, M. Hiroi, N. Kobayashi, S. Kunii. *J. Phys. Soc. Jap.* **67**, 2, 629 (1998).
- [7] Н.Н. Журавлев, А.А. Степанов, Ю.Б. Падерно, Г.В. Самсонов. *Кристаллография* **7**, 4, 791 (1962).
- [8] H.G. Smith, G. Dolling, T. Goto. *Sol. Stat. Commun.* **53**, 1, 15 (1985).
- [9] S. Kunii. *J. Phys. Soc. Jap.* **57**, 1, 361 (1988).
- [10] П.А. Алексеев, Е.С. Коновалова, В.Н. Лазуков, С.И. Люкшина, Ю.Б. Падерно, И.П. Садиков, Е.В. Удовенко. *ФТТ* **30**, 7, 2024 (1988).
- [11] S. Nakamura, T. Goto, S. Kunii, K. Iwashita, A. Tamaki. *J. Phys. Soc. Jap.* **63**, 2, 623 (1994).
- [12] В.А. Трунов, А.Л. Малышев, Д.Ю. Чернышов, М.М. Корсукова, В.Н. Гурин. *ФТТ* **36**, 9, 2687 (1994).
- [13] M.K. Blomberg, M.J. Merisalo, M.M. Korsukova, V.N. Gurin. *J. Alloys and Compounds* **217**, 123 (1995).
- [14] Н.Н. Сирота, В.В. Новиков, В.А. Винокуров, Ю.Б. Падерно. *ФТТ* **40**, 4, 91 (1998).
- [15] Н.Н. Сирота, В.В. Новиков. *ФТТ* **42**, 2, 193 (2000).
- [16] N.N. Sirota, V.V. Novikov. *J. Materials Processing & Manufacturing Science* **7**, 1, 111 (1998).
- [17] С.И. Новиков. *Тепловое расширение твердых тел.* Наука, М. (1974). 291 с.
- [18] В.В. Новиков. *ФТТ* **42**, 12 (2000).