

Термическое расширение и динамика решетки соединений RB_{66} при низких температурах

© В.В. Новиков¹, Д.В. Авдащенко¹, Н.В. Митрошенков¹, А.В. Матовников¹, С.Л. Будько²

¹Брянская физическая лаборатория,
Брянский государственный университет им. акад. И.Г. Петровского,
Брянск, Россия

²Ames Laboratory U.S. DOE and Department of Physics and Astronomy, Iowa State University,
Ames, USA

E-mail: vnovikov@mail.ru

(Поступила в Редакцию 27 марта 2014 г.)

Тепловые характеристики фононной и магнетонной подсистем икосаэдрических боридов RB_{66} ($R = \text{Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Lu}$) изучены на основе найденных экспериментальных величин теплового расширения боридов и полученных ранее данных об их теплоемкости в области 2–300 К. Выявлен вклад в расширение боридов, содержащих парамагнитные ионы R^{3+} , характерный для переходов в состояние спинового стекла. Рассчитаны моменты фононных спектров соединений RB_{66} , величины параметров Грюнайзена.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 13-02-97503), Министерства образования и науки РФ (государственное задание, проект № 2014/426) и при частичной поддержке (работа в Эймсе) Министерства энергетики США (контракт N DE-AC02-07CH11358).

1. Введение

Среди боридов редкоземельных элементов RB_x ($x = 2, 4, 6, 12, 25, 50, 66$) икосаэдрические бориды RB_{66} представляют собой особый класс материалов, которые сочетают физические и химические свойства тугоплавких кристаллов с типичными электрическими, оптическими и тепловыми свойствами аморфных полупроводников [1]. Соединения RB_{66} имеют кубическую кристаллическую решетку типа YB_{66} , пространственная группа $Fm\bar{3}c$. На элементарную ячейку приходится 24 формульные единицы (24 атома металла и 1584 атома бора) (рис. 1).

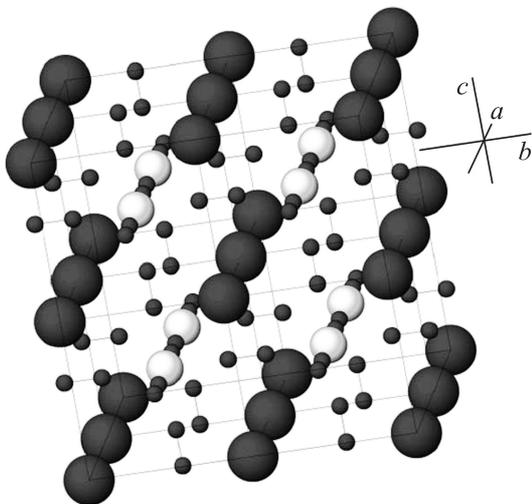


Рис. 1. Схема структуры LuB_{66} [1]. Большие темные кружки — суперикосаэдры $(\text{B}_{12})_{13}$, светлые кружки — кластеры B_{80} , маленькие темные кружки — атомы Lu.

Подрешетка бора состоит из икосаэдрических кластеров бора B_{12} и неикосаэдрических групп атомов бора. Координационное число атомов бора в элементарных ячейках икосаэдрических боридов принимает значения 6, 8, 10 и т.д., значения межатомных расстояний также варьируются в широких пределах. В результате бориды RB_{66} обладают рядом свойств, характерных для неупорядоченных систем [1]. Было установлено, что некоторые бориды RB_{66} переходят в магнитоупорядоченное состояние (возможно, с ближним магнитным порядком) при температурах ниже 1 К [2–4]. Температурная зависимость теплоемкости HoB_{66} демонстрирует аномалию, характерную для перехода в фазу спинового стекла [5]. До недавнего времени экспериментального подтверждения перехода боридов RB_{66} в состояние спинового стекла не было.

Целью настоящего исследования является установление влияния процессов в магнитных подсистемах на тепловые свойства боридов RB_{66} , а также выявление особенностей их фононных подсистем.

2. Эксперимент

Температурные зависимости параметров кристаллической решетки $a(T)$ соединений RB_{66} исследованы на тех же плавленых образцах боридов, которые были использованы для калориметрических и магнитных измерений [2,3,5].

Образцы икосаэдрических боридов Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Lu со структурой RB_{66} получены боротермическим восстановлением металлов из оксидов в вакууме при температуре 1500°C

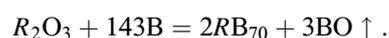


Таблица 1. Результаты химического анализа поликристаллических полиборидов редкоземельных элементов

Соединение	Концентрация, mass%					Σ	B/R*
	R		B		O		
	Расчет	Эксп.	Расчет	Эксп.	Эксп.		
GdB ₆₆	18.0	18.8	81.9	80.9	0.05	99.75	61.5
TbB ₆₆	18.2	19.3	81.8	80.6	0.07	99.97	62.7
DyB ₆₆	18.6	18.5	81.5	81.4	0.02	99.92	66.2
HoB ₆₆	18.8	19.6	81.2	80.1	0.05	99.75	62.4
ErB ₆₆	19.0	19.6	81.0	80.2	0.05	99.75	63.4
LuB ₆₆	19.7	19.7	80.3	80.3	0.09	99.89	65.9

* Отношение мольных долей.

Таблица 2. Параметры кристаллической решетки (в Å) синтезированных соединений RB_{66}

CdB ₆₆	TbB ₆₆	DyB ₆₆	HoB ₆₆	ErB ₆₆	LuB ₆₆
23.3939	23.3916	23.3900	23.3886	23.387	23.3850
23.476 [6]	23.457 [6]	23.441 [6]	23.441 [6]	23.438 [6]	23.412 [6]

Синтезированные бориды были переплавлены в дуговой печи на медной водоохлаждаемой подложке с вольфрамовым нерасходуемым электродом в атмосфере спектрально чистого аргона. В процессе плавки часть бора удалялась, и его содержание в бориде приближалось к стехиометрии соединения RB_{66} .

Результаты химического анализа синтезированных образцов представлены в табл. 1.

Поскольку для соединений RB_{66} характерно наличие широкой области гомогенности и все синтезированные соединения имели одинаковую кристаллическую структуру типа YB_{66} , далее они обозначаются как бориды RB_{66} .

Спектральный анализ образцов показал наличие небольшого количества (около 1%) примеси гольмия в образце LuB₆₆, а также следы примеси вольфрама в образцах ErB₆₆ и GdB₆₆.

Рентгенограммы синтезированных образцов боридов соответствовали данным международной картотеки ASTM. На рентгенограммах присутствовали рефлексы единственной фазы — RB_{66} . Отражений посторонних фаз не выявлено.

Различие параметров решетки боридов, полученных в настоящей работе, и литературных данных (табл. 2) может быть обусловлено отклонением состава образцов от стехиометрического.

Пикнометрическая плотность плавленных образцов боридов составила 92–96% от рентгеновской, что обусловлено наличием микропустот в образцах и свидетельствует о близости состава синтезированных боридов требуемой стехиометрии.

3. Аппаратура и методы

Рентгеновское изучение динамики решетки икосаэдрических боридов RB_{66} при температурах 5–300 К было выполнено методом Дебая–Шерера на порошковых образцах на дифрактометре ДРОН-7 с рентгеновским гелиевым кристаллом. Образцы боридов для рентгеновских измерений имели форму пластины диаметром 10 мм и толщиной 1 мм, сформированной из боридного порошка с небольшим количеством органического связующего. Стабильность температуры в кристате составляет ± 0.05 К. Измерения выполнены в Co K_{α} -излучении с применением Fe-фильтра. Такой выбор материала катода трубки обусловлен тем, что положения брэгговских максимумов с максимальной суммой индексов Миллера должны находиться в области возможно больших углов дифракции. В этом случае температурные изменения углов дифракции наибольшие, в результате чего достигается наивысшая точность измерения. Для расчета параметров кристаллической решетки $a(T)$ во всем диапазоне температур мы определяли углы дифракции θ для отражений (1 2 15) со значением при комнатной температуре $2\theta = 70.9^\circ$. Были также определены угловые положения отражений (2 2 2), (0 0 4), (0 2 4), (2 2 4), (1 2 5), (0 0 6), (0 2 6), (2 2 6), (0 0 7), (0 4 6), (7 2 0), (0 2 8), (0 6 6), (4 6 6), (9 3 0), (11 5 2), (10 8 1), (1 2 15), (1 3 15), (1 11 13) при комнатной температуре. Полученные данные были использованы для расчета параметров решетки RB_{66} . Точки пересечения линий, соответствующих зависимости $a_{hkl}(\cos^2 \theta)$, с осью ординат принимались за истинные значения параметров решетки RB_{66} $a_{tr}(300 \text{ К})$ (табл. 2). Была рассчитана поправка $\Delta a = a_{tr}(300 \text{ К}) - a_{\theta_1}$, где θ_1 — угол дифракции отражения (1 2 15). Мы полагали, что эти поправки остаются постоянными для всего температурного диапазона 4.2–300 К [7–9]. Точность определенных таким образом параметров решетки составляет $\pm 1.9 \cdot 10^{-4}$ Å.

4. Результаты и обсуждение

4.1. Теплоемкость. Параметры решетки боридов RB_{66} близки по величине. Соединения имеют одинаковую кристаллическую структуру; массы и размеры ионов R^{3+} незначительно различаются. Поэтому в первом приближении мы предположили, что диамагнитный LuB₆₆ и парамагнитные соединения RB_{66} ($R = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$) имеют одинаковые регулярный решеточный и стеклоподобный вклады в тепловые свойства: $\alpha_{latt RB_{66}} = \alpha_{LuB_{66}}$ (α_i — коэффициент линейного расширения), $C_{latt RB_{66}} = C_{LuB_{66}}$ (C_i — теплоемкость). Поэтому поведение фононных подсистем соединений RB_{66} мы рассмотрели на примере диамагнитного LuB₆₆. Для анализа использованы данные о тепловом расширении LuB₆₆, полученные в настоящей работе, а также температурные зависимости теплоемкости и характе-

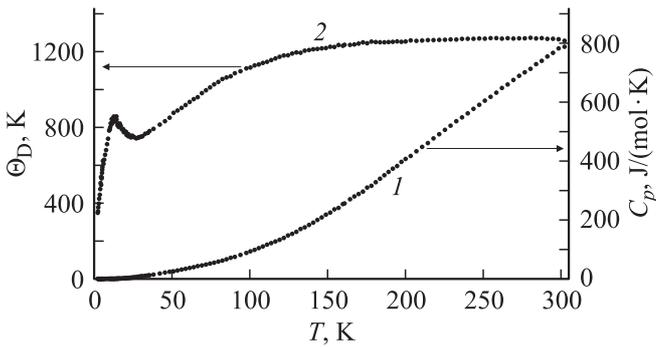


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости $C_p(T)$ (1) и характеристической температуры Дебая $\Theta_D(T)$ (2) борида лютеция LuB_{66} в области 0.5–300 К [5].

ристической температуры борида лютеция, изученные нами ранее [5] (рис. 2).

Анализ температурных зависимостей теплоемкости $C_p(T)$ и характеристической температуры $\Theta_D(T)$ выполнен с привлечением метода моментов, которые определяют характеристики динамики решетки [10–14]. Момент фонованного спектра вещества n -го порядка определяется следующим образом:

$$\mu_n = \frac{1}{6N} \int_0^\infty v^n G(v) dv,$$

$$\mu_n^* = \left(\frac{h}{k}\right)^n \mu_n,$$

где N — число Авогадро, v — частота колебаний решетки, $G(v)$ — функция распределения частот (фонованый спектр), h — постоянная Планка, k — постоянная Больцмана. Для сравнения моментов разного порядка обычно используют функцию моментов $\nu_D(n)$, являющуюся максимальной частотой дебаевского распределения с тем же n -м моментом, что и у реального кристалла:

$$\nu_D(n) = \left\{ \frac{1}{3} (n + 3) \mu_n \right\}^{\frac{1}{n}}.$$

Величины положительных моментов μ_2, μ_4, μ_6 определены из аппроксимации

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

где

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

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

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

Процедура вычисления положительных моментов состоит в следующем. Экстраполяция зависимости $\Theta_D^2(T)$ от T^{-2} к нулю дает Θ_D^∞ , а следовательно, и μ_2 (рис. 3).

Моменты μ_4, μ_6 рассчитывались через коэффициенты A и B , которые определялись графически построением зависимости

$$m = [1 - (\Theta_D(V_0)/\Theta_D^\infty)^2] / (\Theta_D^\infty/T)^2$$

от $(\Theta_D^\infty/T)^2$. Значение m при $(\Theta_D^\infty/T)^2 = 0$ соответствует величине A , а наклон кривой дает B (рис. 4).

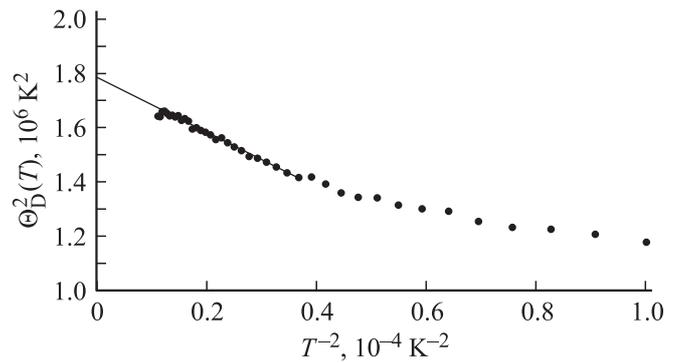


Рис. 3. Определение температуры Θ_D^∞ борида лютеция LuB_{66} .

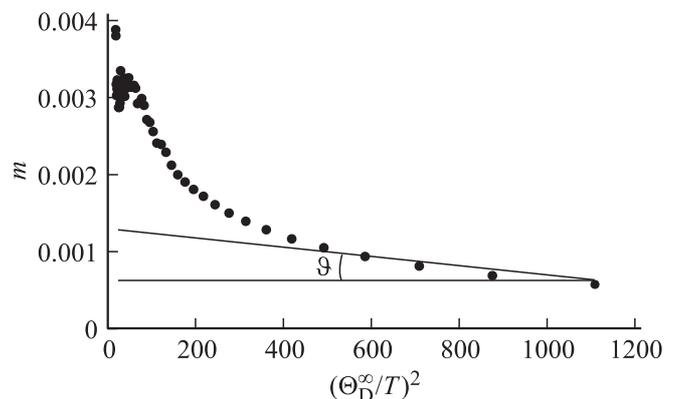


Рис. 4. Зависимость m от $(\Theta_D^\infty/T)^2$ для борида лютеция LuB_{66} .

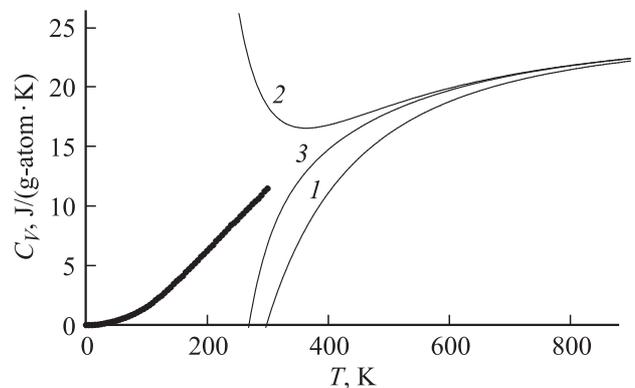


Рис. 5. Аппроксимация теплоемкости LuB_{66} при высоких температурах моментами фонованного спектра. Точки — экспериментальные данные. 1 — аппроксимация одним моментом, 2 — двумя моментами, 3 — тремя моментами.

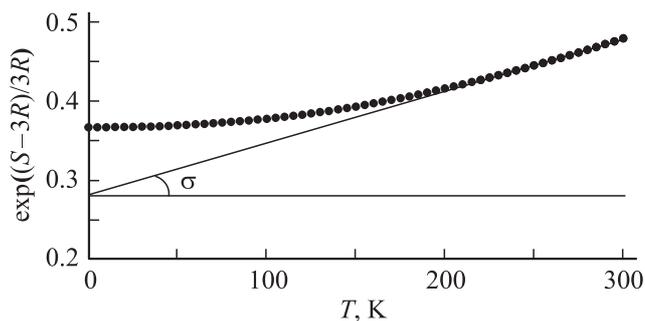


Рис. 6. Определение среднегеометрической частоты ν_q .

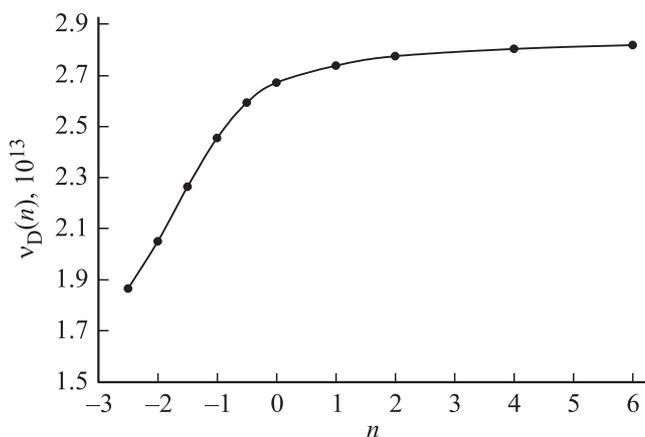


Рис. 7. Зависимость моментов ν_D частотного спектра LuB_{66} от порядка момента n .

На рис. 5 приведены кривые теплоемкости LuB_{66} , рассчитанные по одному, двум и трем положительным моментам [12],

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

Как видно из рисунка, расчетные кривые приближаются к экспериментальной зависимости по мере увеличения количества моментов частотного спектра.

Отрицательные моменты $\mu_{-2.5}$, μ_{-2} , $\mu_{-1.5}$ и $\mu_{-0.5}$ вычислены по формуле

$$\frac{1}{3Nk} \int_0^\tau \frac{C_V(V_0)}{T^n} dT = \Gamma(n+1) \xi(n) \mu_{1-n}^* - \frac{1}{n-1} \frac{1}{\tau^{n-1}} + \sum_{s=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{B_{2n}}{(2s)!} \frac{2s-1}{2s+n-1} \frac{\mu_{2s}^*}{\tau^{2s+n-1}},$$

где $\Gamma(n+1) = \int_0^\infty e^{-x} x^n dx$ — гамма-функция, $\xi(n) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^n}$ — римановская дзета-функция, B_{2n} — числа Бернулли ($B_2 = \frac{1}{6}$, $B_4 = \frac{1}{30}$, $B_6 = \frac{1}{42}$), а $1 < n < 4$. Верхний предел интегрирования τ — наименьшая температура, при

которой сходимость ряда все еще достаточно быстрая (для LuB_{66} $\tau \approx 270-290$ К).

Момент $\nu_D(0)$ определен по среднегеометрической частоте ν_q спектра, которая вычисляется из высокотемпературного разложения для энтропии

$$e^{\frac{1}{3} h \nu_q} = h \nu_D(0) = k \Theta_\infty^S,$$

где величина Θ_∞^S характеризует величину энтропии при высоких температурах. Процедура нахождения ν_q аналогична процедуре нахождения Θ_D^∞ . График экспоненты $\exp\left(\frac{S-3R}{3R}\right)$ в зависимости от T имеет предельный наклон, равный $\frac{h\nu_q}{k}$ (рис. 6).

Зависимость $\nu_D(n)$ (рис. 7) должна быть постоянной для дебаевского спектра и является удобной величиной для сравнения функции $\nu_D(n)$, рассчитанной на основе теоретической модели взаимодействия атомов в решетке, с полученной экспериментально.

4.2. Тепловое расширение. На рис. 8 показаны экспериментально определенные в настоящей работе температурные зависимости параметра решетки $a(T)$ боридов RB_{66} .

Несмотря на то что экспериментальные температурные зависимости параметра решетки $a(T)$ боридов RB_{66} не проявляют явных аномалий в исследованном интервале температур, их взаимное расположение указывает на наличие характерного вклада в тепловое расширение боридов, содержащих парамагнитный ион R^{3+} .

Коэффициент теплового линейного расширения был рассчитан с помощью соотношения $\alpha = (1/a)(da/dT)$ (рис. 9). Величина теплового расширения боридов RB_{66} обусловлена ангармонизмом колебаний кристаллической решетки, неупорядоченностью пространственного распределения ионов в решетке, а также возможными процессами в магнитных подсистемах боридов.

Различие теплового расширения боридов в соответствии с принятым приближением при понижении температуры связано с процессами в магнитных подсистемах ионов R^{3+} . Эти процессы приводят к появлению спонтанной магнитострикции в боридах RB_{66} ($R = Gd$,

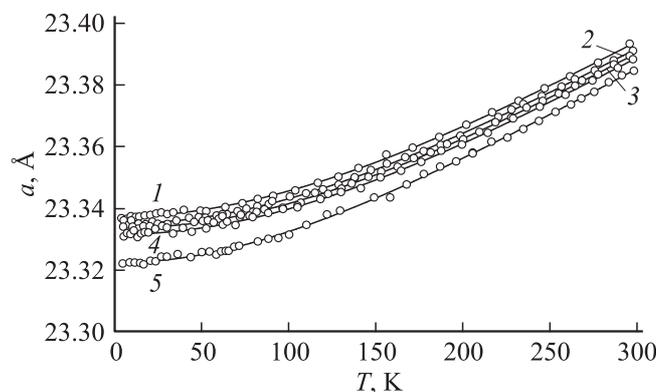


Рис. 8. Параметр решетки боридов RB_{66} . 1 — GdB_{66} , 2 — TbB_{66} , 3 — DyB_{66} , 4 — HoB_{66} , 5 — LuB_{66} .

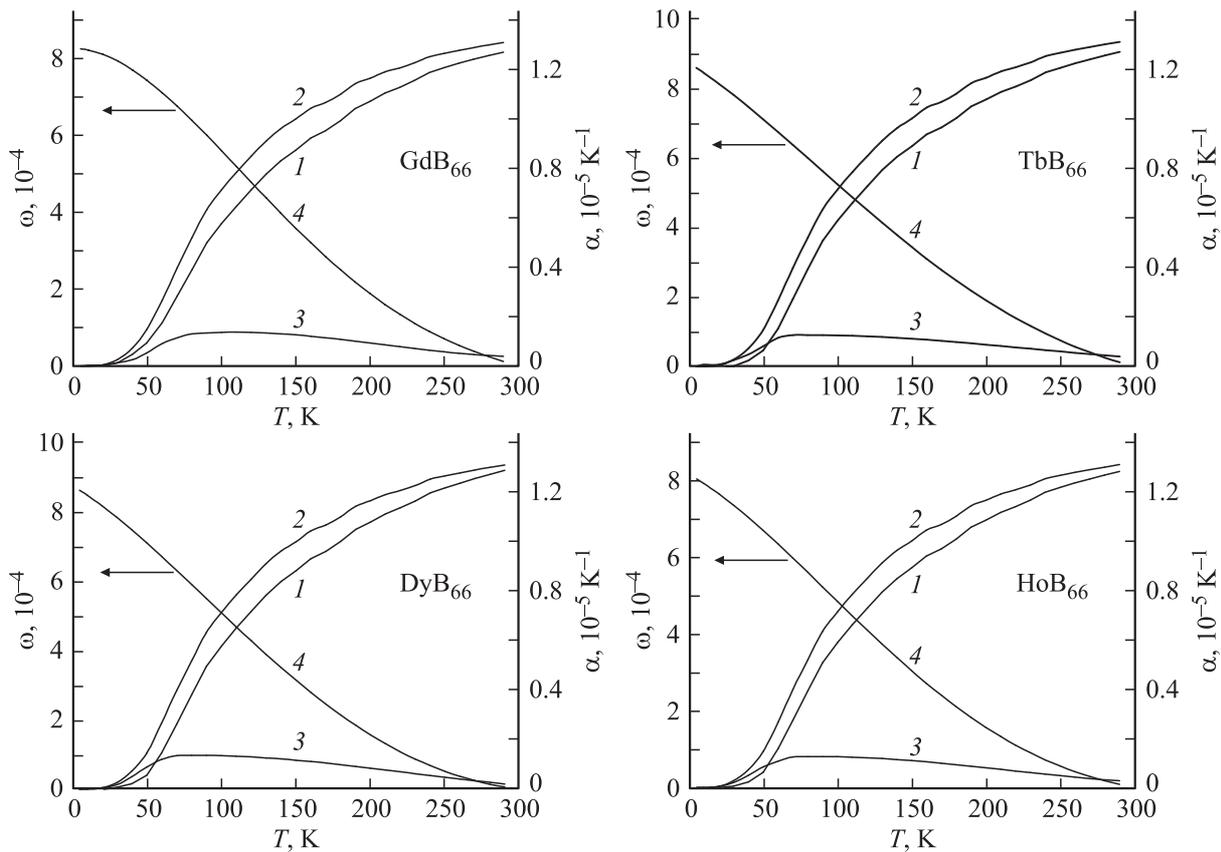


Рис. 9. Характеристики теплового расширения в боридах RB_{66} . 1 — коэффициент теплового линейного расширения $\alpha(T)$, 2 — решеточный вклад в коэффициент теплового расширения ($\alpha_{latt RB_{66}}(T) = \alpha_{LuB_{66}}(T)$), 3 — вклад спинового стекла в коэффициент теплового расширения ($-\Delta\alpha(T) = -\alpha_{RB_{66}} + \alpha_{LuB_{66}}$), 4 — спонтанная магнитострикция $\omega(T) = \Delta V/V$.

Tb, Dy, Ho) и отрицательному вкладу в коэффициенты теплового расширения (рис. 9).

При фазовых переходах второго рода (превращения из парамагнитного состояния в ферромагнитное или из парамагнитного в антиферромагнитное) магнитные аномалии тепловых характеристик наблюдаются в ограниченном интервале температур ниже температуры Кюри (Нееля). Как видно, в боридах RB_{66} спонтанная магнитострикция наблюдается при снижении температуры от наивысшей температуры эксперимента (300 К), т.е. во всем изученном температурном интервале. Аномалии, которые наблюдаются в диапазоне температур, значительно большем температуры спинового замерзания, характерны для переходов в состояние спинового стекла. Аномальный отрицательный вклад в коэффициент теплового расширения $\Delta\alpha(T)$ (рис. 9) имеет колоколообразный вид, что характерно для перехода в состояние спинового стекла [15,16].

Путем дифференцирования зависимости параметра кристаллической решетки $a(T)$ борида лютеция LuB_{66} (рис. 8) рассчитаны величины коэффициента линейного теплового расширения борида: $\alpha = \frac{1}{a(T)} \frac{da(T)}{dT}$. Утроенные величины α дают объемный коэффициент теплового расширения β (рис. 10).

С помощью выражения $C_p - C_V = \frac{V\beta^2}{k_T} T$ (здесь V — молярный объем, β — объемный коэффициент теплового расширения, k_T — изотермическая сжимаемость) с учетом условия $C_p - C_V \approx 0.01C_p$ при $\Theta/3$ [17] найдена оценочная величина изотермической сжимаемости борида лютеция LuB_{66} : $k_T \approx 3.8 \text{ ГПа}^{-1}$, величина которой в исследуемом интервале температур принималась постоянной (для сравнения в случае для TiB_2 $k_T \approx 2.4 \text{ ГПа}^{-1}$, в случае VB_2 $k_T \approx 3.47 \text{ ГПа}^{-1}$ [6]).

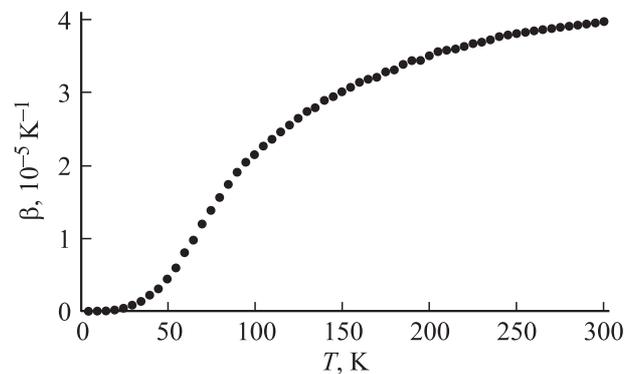


Рис. 10. Температурная зависимость объемного коэффициента теплового расширения $\beta(T)$ для LuB_{66} .

Температурная зависимость параметра Грюнрайзе-на $\gamma(T)$ рассчитана по соотношению $\gamma = \frac{\beta V}{k_T C_V}$ (рис. 11).

Анализ зависимости $\gamma(T)$ выполнен в соответствии с [18].

Моменты $\gamma(-3)$ и $\gamma(0)$ определены как предельные значения зависимости $\gamma(T)$ при $T \rightarrow 0$ и $T \rightarrow \infty$ соответственно: $\gamma(-3) \approx 5.2$, $\gamma(0) = 3.4$.

Положительные моменты $\gamma(2)$, $\gamma(4)$ определены с помощью компьютерной аппроксимации высокотемпературной части зависимости $\gamma(T)$ [17]

$$\begin{aligned} \gamma &= \gamma(0) - T^{-2} \left[\frac{\mu_2^*}{12} \{\gamma(2) - \gamma(0)\} \right] \\ &+ T^{-4} \left[\frac{\mu_4^*}{240} \{\gamma(4) - \gamma(0)\} - \frac{\mu_2^*}{12} \{\gamma(2) - \gamma(0)\} \right] \\ &- T^{-6} \left[\frac{\mu_6^*}{6048} \{\gamma(6) - \gamma(0)\} - \frac{\mu_2^*}{12} \frac{\mu_4^*}{240} \{\gamma(4) - \gamma(0)\} \right] \\ &+ \frac{\mu_2^*}{12} \left\{ \frac{\mu_2^*}{12} - \frac{\mu_4^*}{240} \right\} \{\gamma(2) - \gamma(0)\} + \dots \end{aligned}$$

Из системы уравнений

$$\begin{cases} \frac{\mu_2^*}{12} \{\gamma(2) - \gamma(0)\} = 4.8 \cdot 10^4, \\ \frac{\mu_2^*}{240} \{\gamma(4) - \gamma(0)\} - \frac{\mu_2^*}{12} \{\gamma(2) - \gamma(0)\} = 45 \cdot 10^8 \end{cases}$$

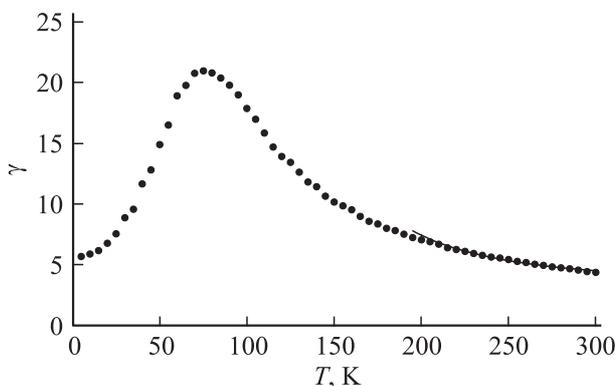


Рис. 11. Температурная зависимость параметра Грюнрайзе-на $\gamma(T)$ для LuB_{66} (точки). Сплошная линия — аппроксимация высокотемпературной части зависимости $\gamma(T)$.

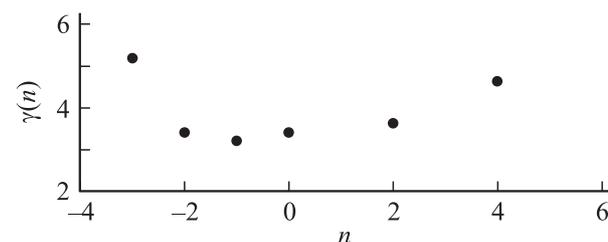


Рис. 12. Зависимость $\gamma(n)$ для LuB_{66} .

Таблица 3. Среднегеометрическая частота ν_q , энергия нулевых колебаний E_z , характеристические температуры Θ_D^∞ , Θ_∞^S борида лютеция LuB_{66}

$\Theta_D^\infty, \text{K}$	$\Theta_\infty^S, \text{K}$	$E_z, \text{kJ/mol}$	ν_q, s^{-1}
1330	1283	118.5	$1.9 \cdot 10^{13}$

Таблица 4. Моменты фононного спектра и характеристики динамики решетки борида лютеция LuB_{66}

n	$\langle \mu_n \rangle$	$\Theta(n)$	Другие температуры Дебая, равные $\Theta(n)$	$\gamma(n)$
6	$1.67 \cdot 10^{80} \text{ s}^{-6}$	1351	—	—
4	$2.64 \cdot 10^{53} \text{ s}^{-4}$	1344	—	4.64
2	$4.61 \cdot 10^{26} \text{ s}^{-2}$	1331	Θ_∞^C	3.94
1	$2.05 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$	1312	$\Theta^{\text{Z.P.E.}}$	—
0	—	1283	Θ_∞^S	3.4
-1	$6.11 \cdot 10^{-14} \text{ s}$	1178	Θ_0^M	3.2
-2	$7.13 \cdot 10^{-27} \text{ s}^2$	973	Θ_∞^M	3.4
-3	∞	850	$\Theta_0^C \equiv \Theta_0^S$	5.2

Примечание. Θ_∞^C — характеристическая температура, соответствующая зависимости $C(T)$ при $T \rightarrow \infty$; $\Theta^{\text{Z.P.E.}}$ — характеристическая температура, определяющая энергию нулевых колебаний (zero-point energy); Θ_∞^S — характеристическая температура, соответствующая зависимости $S(T)$ при $T \rightarrow \infty$; Θ_0^M , Θ_∞^M — предельные значения эквивалентной дебаевской температуры при $T \rightarrow 0$, $T \rightarrow \infty$ для эффекта Дебая–Валлера; Θ_0^C — характеристическая температура, определяемая по зависимости $C(T)$ при $T \rightarrow 0$; Θ_0^S — характеристическая температура, определяемая по зависимости $S(T)$ при $T \rightarrow 0$.

получены $\gamma(2) = 3.94$ и $\gamma(4) = 4.64$. Величины $\gamma(-2)$ и $\gamma(-1)$ рассчитаны с помощью выражения

$$\gamma(n) = \int_0^\infty \gamma C_V T^{n-1} dT / \int_0^\infty C_V T^{n-1} dT \quad (-3 < n < 0).$$

В табл. 3, 4 приведены характеристики фононной подсистемы и моменты фононного спектра LuB_{66} . Зависимость $\gamma(m)$ показана на рис. 12.

Значительные (до 50–100%) величины погрешности определения значений $\gamma(n)$ [17] не позволяют с достаточной степенью достоверности судить об особенностях зависимости $\gamma(n)$. Вместе с тем с учетом высоких абсолютных величин $\gamma(n)$, $\gamma(T)$ борида LuB_{66} можно сделать вывод о большой жесткости кристаллической решетки борида и низких значениях его сжимаемости. Природа максимума зависимости $\gamma(T)$ в области умеренно низких температур (70–80 К) остается неясной и требует дополнительного изучения.

5. Заключение

Впервые проведенное экспериментальное рентгеновское исследование температурных изменений парамет-

ров решетки икосаэдрических боридов RB_{66} в широкой низкотемпературной области позволило выявить особенности теплового расширения этих соединений, обусловленные магнитными фазовыми превращениями ниже 1 К. Широкий температурный интервал магнитных аномалий теплового расширения боридов, в 250–300 раз превышающий температуры магнитных превращений, их характерный колоколообразный вид подтверждают предположение о переходах парамагнитных соединений RB_{66} в состояние спинового стекла.

В пределах экспериментальной погрешности мы не выявили влияния стеклоподобного состояния структуры соединений RB_{66} на их тепловое расширение. Очевидно, аналогично теплоемкости этих боридов стеклоподобные аномалии могут проявиться при существенно более низких (~ 1 К) температурах.

Моменты фононных спектров, рассчитанные по данным о низкотемпературной теплоемкости LuB_{66} , позволили определить температурную зависимость решеточной теплоемкости изучаемых боридов в высокотемпературной области (400–900 К), подтвердить существенно недебаевский характер колебаний их кристаллических решеток.

Аномально большие величины параметра Грюнайзена исследуемых боридов, своеобразное поведение зависимостей $\gamma(T)$, $\gamma(n)$ обусловлены, возможно, особенностями кристаллической структуры RB_{66} с большой разницей масс ионов в подрешетках металла и бора и требуют дополнительного изучения.

Список литературы

- [1] T. Mori. In: Handbook on the physics and chemistry of rare-earth / Eds K.A. Gschneidner, J.C. Bunzl, V. Pecharsky. Elsevier, Amsterdam (2008). P. 105.
- [2] V.V. Novikov, D.V. Avdashchenko, A.V. Matovnikov. *Physica B* **406**, 2642 (2011).
- [3] H. Kim, S.L. Bud'ko, M.A. Tanatar, A.V. Matovnikov, D.V. Avdashchenko, N.V. Mitroshenkov, V.V. Novikov, R. Prozorov. *J. Supercond. Novel Magn.* **25**, 2371 (2012).
- [4] K. Flachbart, S. Gabani, T. Mori. *Acta Phys. Pol. A* **118**, 875 (2010).
- [5] V.V. Novikov, S.L. Bud'ko, D.V. Avdashchenko, N.V. Mitroshenkov, A.V. Matovnikov, H. Kim, M.A. Tanatar, R. Prozorov. *Phil. Mag.* **93**, 1100 (2013).
- [6] Свойства, получение и применение тугоплавких соединений. Справочник / Под ред. Т.Я. Косолаповой. Металлургия, М. (1986). 927 с.
- [7] V.V. Novikov, N.V. Mitroshenkov, A.V. Morozov, A.V. Matovnikov, D.V. Avdashchenko. *J. Therm. Anal. Calorim.* **113**, 779 (2013).
- [8] Н.Н. Сирота, В.В. Новиков, А.В. Новиков. *ФТТ* **42**, 2033 (2000).
- [9] N.N. Sirota, V.V. Novikov. *J. Mater. Process. Manuf. Sci.* **7**, 111 (1998).
- [10] T.H.K. Barron, W.T. Berg, J.A. Morrison. *Proc. Roy. Soc. London A* **242**, 478 (1957).
- [11] E.W. Montroll, D.C. Peaslee. *J. Chem. Phys.* **12**, 98 (1944).
- [12] P. Flubacher, A.J. Leadbetter, J.A. Morrison. *Phil. Mag.* **4**, 243 (1959).
- [13] В.Т. Борисов, Е.З. Винтайкин, Л.П. Потапов. *ФТТ* **5**, 32 (1963).
- [14] А.П. Русаков, Ю.Х. Векилов, А.Е. Кадышев. *ФТТ* **12**, 3238 (1970).
- [15] A. Fujita, T. Suzuki, N. Kataoka, K. Fukamichi. *Phys. Rev. B* **50**, 6199 (1994).
- [16] M. Ohta, A. Fujita, K. Fukamichi, Y. Obi, H. Fujimori. *J. Phys.: Cond. Matter* **11**, 4053 (1999).
- [17] A. Tari. *The specific heat of matter at low temperatures*. Imperial College Press, London (2003). 339 p.
- [18] T.H.K. Barron, A.J. Leadbetter, J.A. Morrison. *Proc. Roy. Soc. of London A* **279**, 62 (1964).