

Среднеквадратичные смещения атомов металла и бора в кристаллических решетках гексаборидов РЗЭ

© В.В. Новиков

Брянский государственный педагогический университет им. акад. И.Г. Петровского,
241036 Брянск, Россия

E-mail: vvpnovikov@mail.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 8 января 2003 г.)

Экспериментально изучены интенсивности рентгеновских рефлексов I_{410} и I_{411} девяти образцов гексаборидов РЗЭ MB_6 ($M = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy$) в области температур 4.2–300 К. По зависимостям $I_{410}(T)$ и $I_{411}(T)$ рассчитаны величины среднеквадратичных смещений атомов металла и бора, в дебаевском приближении определены характеристические температуры подрешеток металла θ_M и бора θ_B , величины которых снижаются с ростом порядкового номера металла.

Гексабориды РЗЭ кристаллизуются в структуру типа CsCl, в которой куб из тяжелых атомов металла центрируется октаэдром из шести более легких жестко связанных между собой атомов бора. Эта группа атомов B_6 может быть рассмотрена как самостоятельная структурная единица — псевдоатом $V^* \equiv B_6$ [1]. Характерно, что расстояния между атомами бора соседних ячеек меньше, чем внутри группы B_6 [2,3]. Особенности кристаллической структуры редкоземельных гексаборидов в значительной мере обуславливают своеобразные температурные зависимости их кристаллохимических свойств: теплоемкости [4,5], термического расширения [6,7], упругих констант [8] и пр.

Величины характеристических температур редкоземельных гексаборидов θ_{MB_6} , рассчитанные по экспериментальным температурным зависимостям различных термодинамических характеристик, заметно различаются между собой [9]. Представляет интерес раздельное определение характеристических температур для подрешеток металла и бора гексаборидов на основе анализа различных экспериментальных данных.

Цель настоящей работы — систематическое экспериментальное изучение температурных изменений среднеквадратичных смещений атомов металла и бора в кристаллических решетках гексаборидов РЗЭ на основе экспериментальных данных об интенсивностях рентгеновских рефлексов.

1. Экспериментальная часть

Рентгеновские измерения выполнены на порошкообразных образцах гексаборидов, которые ранее использовались для исследований температурных зависимостей теплоемкости и термического расширения [6,7]. Определения интенсивности рефлексов (410) и (411) проводились на рентгеновском аппарате ДРОН-3.0 в CoK_α -излучении с применением рентгеновского гелиевого криостата. Измерение температуры образца осуществлялось термопарой Cu–Cu + 0.1 wt.%Fe, проградуированной по образцовым германиевому и платиновому

термометрам сопротивления ВНИИФТРИ. Постоянство температуры образца в ходе опыта поддерживалось автоматически с точностью не ниже 0.2 К.

На рис. 1 приведены экспериментальные величины интенсивностей рентгеновских рефлексов (410) и (411) изучаемых гексаборидов в области 4.2–300 К. Как видно из рисунка, процессы магнитного упорядочения, протекающие в большинстве гексаборидов при температурах ниже 30 К, практически не проявляются на величинах интенсивностей рассеянного рентгеновского пучка, возможно, вследствие заметного разброса экспериментальных точек. Измерения интенсивностей для образца DyB_6 выполнены, начиная с температуры $T = 22$ К. При более низких температурах на рефлексы (410) и (411) на рентгенограммах накладывались отражения второй фазы, которые не наблюдались при более высоких температурах.

Обращает на себя внимание слабое изменение величин $I(T)$ в области низких (4.2–50 К) температур и монотонное снижение величины интенсивности с ростом температуры. Заметный разброс (3–5%) экспериментальных точек около сглаженных кривых может быть обусловлен свойствами испытываемого образца.

2. Обсуждение результатов

Интенсивность рентгеновского рефлекса I_{hkl} зависит от брэгговского угла дифракции θ , атомного фактора рассеяния, структурного фактора F_{hkl} , фактора повторяемости P_{hkl} , фактора поляризуемости, экстинкции и др. [10,11]

$$I_{hkl} = A \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} |F_{hkl}|^2 P_{hkl}. \quad (1)$$

В интервале температур 0–300 К величина угла рассеяния изменяется незначительно, фактор повторяемости — постоянная величина для данных h, k, l . Следовательно, интенсивности рефлекса при данной температуре и абсолютном нуле относятся, как квадраты значений

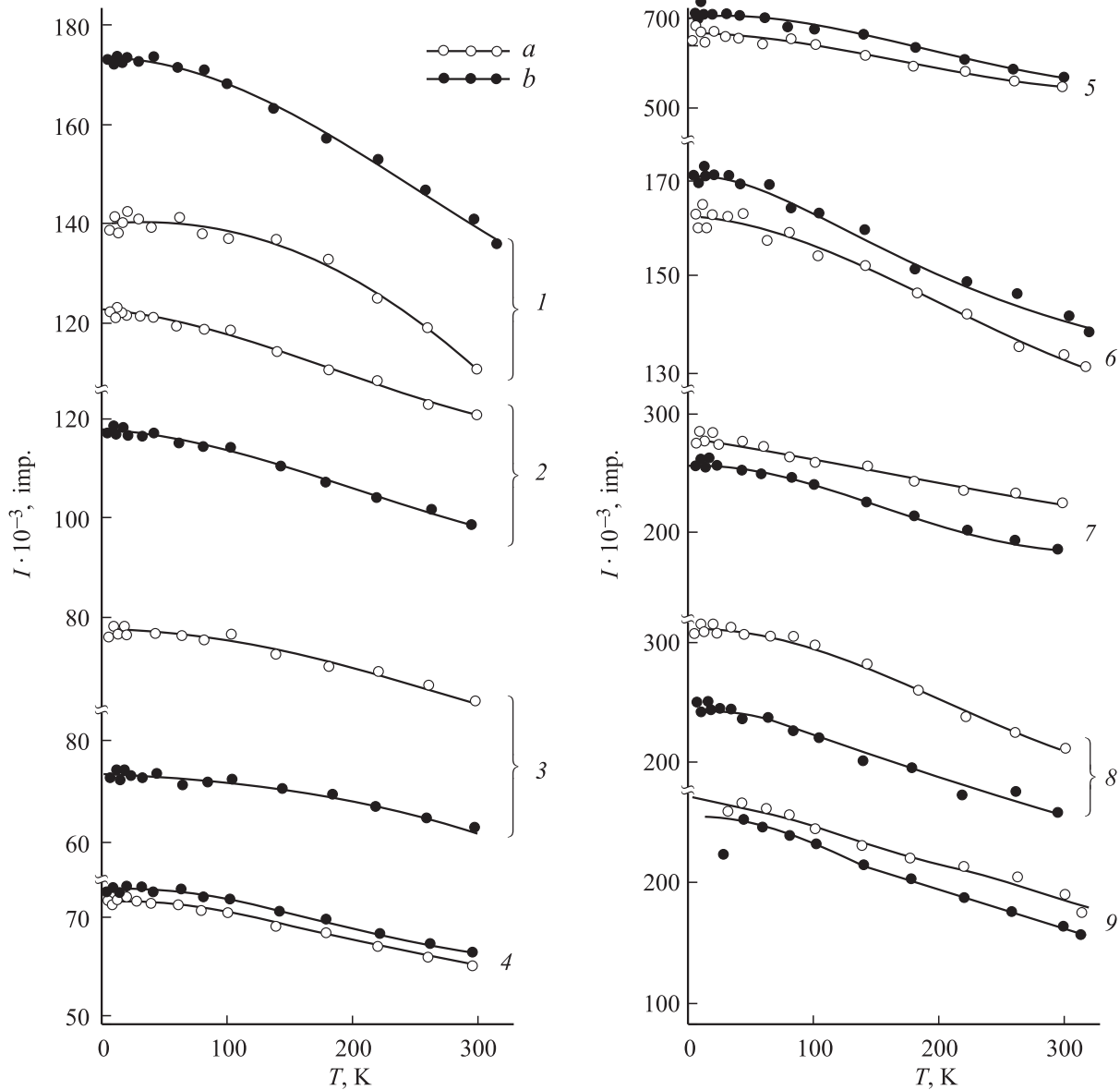


Рис. 1. Интенсивности рентгеновских рефлексов I_{411} (a) и I_{410} (b) гексаборидов РЗЭ в области температур 4.2–300 К. 1 — LaB_6 , 2 — CeB_6 , 3 — PrB_6 , 4 — NdB_6 , 5 — SmB_6 , 6 — EuB_6 , 7 — GdB_6 , 8 — TbB_6 , 9 — DyB_6 .

структурного фактора при этих условиях

$$\frac{I_{hkl}(T)}{I_{hkl}(0)} = \frac{|F_{hkl}(T)|^2}{|F_{hkl}(0)|^2}. \quad (2)$$

Величина структурного фактора определяется величинами атомных факторов рассеяния f_i и координатами атомов x_i, y_i, z_i элементарной ячейки

$$F_{hkl} = \sum f_i e^{2\pi i(hx_i + ky_i + lz_i)}.$$

Отсюда

$$|F_{hkl}|^2 = \sum f_i \cos 2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)^2 + \sum f_i \sin 2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)^2. \quad (3)$$

Здесь f_i — атомный фактор рассеяния i -го атома элементарной ячейки при абсолютном нуле [12], x_i, y_i, z_i — координаты i -го атома в единицах постоянной решетки. Для структуры CaB_6 , которой обладают исследуемые гексабориды, атомы металла и бора имеют следующие координаты: М (0, 0, 0), В (1/2, 0.207, 1/2; 0.207, 1/2, 1/2; 1/2, 0.793, 1/2; 0.793, 1/2, 1/2; 1/2, 1/2, 0.793; 1/2, 1/2, 0.207). Для отражений (410) и (411), выбранных в данном исследовании, получены следующие соотношения для квадратов модулей структурных факторов при абсолютном нуле

$$|F_{410}|^2 = (f'_M - 2.408f'_B)^2, \quad (4)$$

$$|F_{411}|^2 = (f'_M - 0.126f''_B)^2.$$

Здесь одним и двумя штрихами обозначены атомные факторы металла и бора для рефлексов (410) и (411) соответственно.

Температурная зависимость структурного фактора учитывается температурным множителем e^{-C_i} , где $C_M = 8\pi^2 s^2 \overline{U_M^2}$, $C_B = 8\pi^2 s^2 \overline{U_B^2}$. Здесь s — вектор рассеяния, величина которого равна $\sin \frac{\theta}{\lambda}$; $\overline{U_M^2}$ и $\overline{U_B^2}$ — среднеквадратичные динамические смещения атомов металла и бора из положения равновесия.

Тогда из соотношений (2) и (4) следует

$$\frac{I_{410}(T)}{I_{410}(0)} = \frac{|F_{410}(T)|^2}{|F_{410}(0)|^2} = \frac{(f'_M e^{-C_M} - 2.41 f'_B e^{-C_B})^2}{(f''_M - 2.41 f''_B)^2},$$

$$\frac{I_{411}(T)}{I_{411}(0)} = \frac{|F_{411}(T)|^2}{|F_{411}(0)|^2} = \frac{(f'_M e^{-C_M} - 0.126 f'_B e^{-C_B})^2}{(f''_M - 0.126 f''_B)^2}, \quad (5)$$

$$C'_M = 8\pi^2 \overline{U_M^2} (s')^2, \quad C''_M = 8\pi^2 \overline{U_M^2} (s'')^2,$$

$$C'_B = 8\pi^2 \overline{U_B^2} (s')^2, \quad C''_B = 8\pi^2 \overline{U_B^2} (s'')^2. \quad (6)$$

Для LaB_6 $\sin \theta_{410} = 0.882$; $\sin \theta_{411} = 0.916$, следовательно, $s = 0.497 \text{ \AA}^{-1}$, $s'' = 0.511 \text{ \AA}^{-1}$, т.е. s' и s'' близки по величине, от среднего значения $s = \frac{s'+s''}{2} = 0.504 \text{ \AA}^{-1}$ они отличаются не более, чем на 1.5%. Разброс экспериментальных значений интенсивности превосходит эту величину. Поэтому в расчетах величины s' и s'' принимались одинаковыми и равными s .

Величины среднеквадратичных динамических смещений атомов РЗЭ $\overline{U_M^2}$ и бора $\overline{U_B^2}$ в кристаллической решетке гексаборидов рассчитаны из соотношений (5) и (6). Данные настоящей работы о величинах $\overline{U_{RE}^2}$ при температуре $T = 300 \text{ К}$ близки к литературным [13–20]. Отличие значений $\overline{U_B^2}$ от литературных данных становится более заметным с увеличением порядкового номера металла.

Температурные изменения величины $\overline{U^2}(T)$ для подрешеток лантана и бора принято рассматривать в виде суммы нулевых и температурно-зависящих среднеквадратичных смещений

$$\overline{U_D^2} = \overline{U_T^2} + \overline{U_{00}^2} = (\Phi(x)/x + 0.25) 3h^2/4\pi^2 mk\theta. \quad (7)$$

Здесь $\overline{U_{00}^2}$ — средний квадрат амплитуды нулевых колебаний атомов; $\overline{U_T^2}$ — температурно-зависящая часть среднеквадратичных смещений; θ — дебаевская характеристическая температура; $x = \frac{\theta}{T}$; $\Phi(x)$ — дебаевская функция; m — масса атома; h — постоянная Планка, k — постоянная Больцмана. Слагаемое 0.25 в скобках учитывает вклад нулевых колебаний.

Температурные изменения $\overline{U_{La}^2}(T)$ удовлетворительно аппроксимированы дебаевской кривой для $\theta_{La} = 250 \text{ К}$ (рис. 2, *a*).

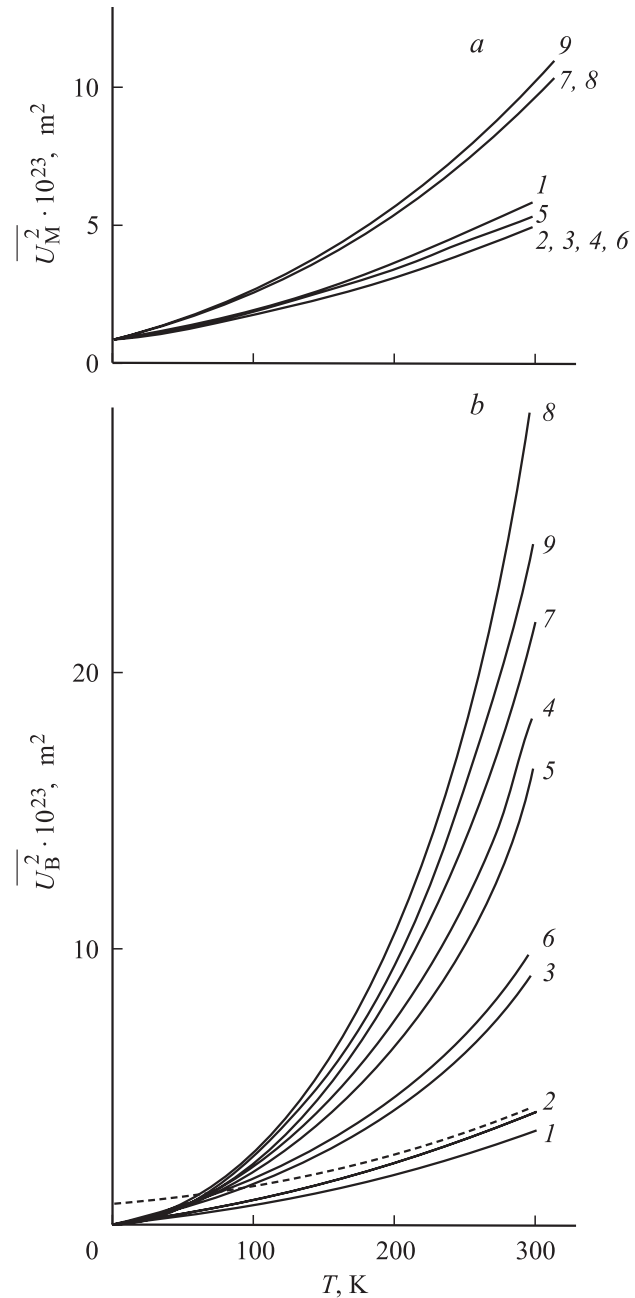


Рис. 2. Среднеквадратичные смещения атомов РЗЭ $\overline{U_M^2}$ и бора $\overline{U_B^2}$ в кристаллических решетках гексаборидов (нумерация кривых аналогична рис. 1). *a* — $\overline{U_M^2}$, *b* — температурно-зависящая часть $\overline{U_B^2}$. Штриховая линия — экспериментальная кривая $\overline{U_B^2}$ для LaB_6 .

Дефектность подрешеток в гексаборидах РЗЭ вносит температурно-независимый вклад в величину среднеквадратичных смещений. Считается, что это в большей мере относится к подрешетке атомов бора [13]. Температурно-зависящая часть среднеквадратичных смещений атомов бора $\overline{U_B^2}(T)$ для гексаборида лантана определена вычитанием из экспериментальных значений $\overline{U_B^2}$ величины $0.8 \cdot 10^{-23} \text{ м}^2$, включающей в себя

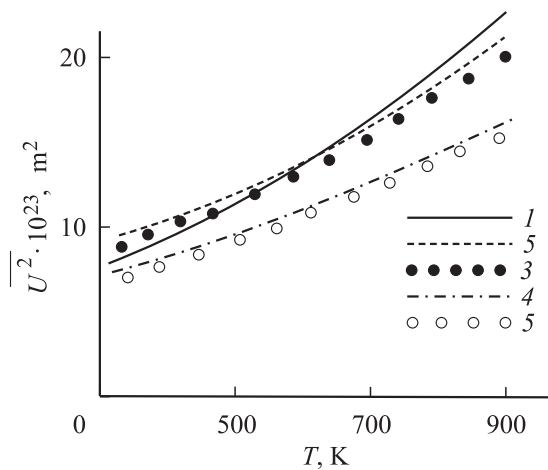


Рис. 3. Среднеквадратичные смещения атомов лантана и бора в LaB_6 при повышенных температурах. 1 — расчетная зависимость $\overline{U}_{\text{La}}^2(T)$ в приближении Эйнштейна при $\theta_E = 150$ К; 2, 4 — экспериментальные зависимости $\overline{U}_{\text{La}}^2(T)$ и $\overline{U}_{\text{B}}^2(T)$ соответственно по данным работы [21]; 3, 5 — расчетные зависимости $\overline{U}_{\text{La}}^2(T)$ и $\overline{U}_{\text{B}}^2(T)$ соответственно в дебаевском приближении при $\theta_{\text{La}} = 250$ К, $\theta_{\text{B}} = 760$ К.

вклад нулевых колебаний \overline{U}_{00}^2 , вклад вакансий и других дефектов \overline{U}_d^2 . Вычитаемая величина определена точкой пересечения оси ординат кривой (штриховая линия на рис. 2, b), интерполирующей экспериментальные величины $\overline{U}_{\text{B}}^2$.

Анализ температурно-зависящей части среднеквадратичных смещений атомов бора $\overline{U}_{\text{B}}^2(T)$ (соотношение (7) без слагаемого 0.25 в скобках) позволил подобрать величину рентгеновской дебаевской температуры подрешетки бора в гексабориде лантана: $\theta_{\text{B}} = 760$ К.

На рис. 3 приведены кривые $\overline{U}_i^2(T)$ подрешеток металла и бора в LaB_6 для интервала температур 300–900 К, рассчитанные по полученным выше значениям θ_{La} и θ_{B} , в сопоставлении с экспериментальными данными работы [21]. Рассчитанные в дебаевском приближении значения $\overline{U}_{\text{La}}^2$ и $\overline{U}_{\text{B}}^2$ близки к экспериментальным. Расчетная эйнштейновская кривая для подрешетки лантана с характеристической температурой $\theta_E = 150$ К, по данным [13], проходит выше экспериментальной кривой.

В результате анализа среднеквадратичных динамических смещений атомов металла $\overline{U}_{\text{M}}^2$ и бора $\overline{U}_{\text{B}}^2$ в подрешетках гексаборидов церия, празеодима и неодима при температурах 4.2–300 К (рис. 2) аналогично LaB_6 получены следующие значения характеристических температур: CeB_6 — $\theta_{\text{Ce}} = 250$ К, $\theta_{\text{B}} = 780$ К; PrB_6 — $\theta_{\text{Pr}} = 250$ К, $\theta_{\text{B}} = 570$ К; NdB_6 — $\theta_{\text{Nd}} = 250$ К, $\theta_{\text{B}} = 550$ К.

Дебаевские температуры металлических подрешеток в ряду LaB_6 – NdB_6 в пределах погрешности оказались весьма близкими. В работе [15] получены величины эйнштейновских температур в подрешетках металла

NdB_6 и SmB_6 : $\theta_{\text{Nd}} = 120$ К, $\theta_{\text{Sm}} = 120$ К. Эйнштейновская температура подрешетки лантана в LaB_6 у авторов [22] заметно больше: $\theta_{\text{La}} = 150$ К.

В рассмотренном ряду соединений LaB_6 , CeB_6 , PrB_6 , NdB_6 проявляется тенденция к уменьшению величин дебаевских температур подрешетки бора с ростом порядкового номера металла, что соответствует выводам работы [19].

Переменная валентность ионов самария в SmB_6 и двухвалентное состояние европия в EuB_6 приводят к изменению характера связей в кристаллической решетке гексаборидов по сравнению с трехвалентными металлами.

Для металлических подрешеток самария и европия анализ данных $I_{hkl}(T)$ дает значения характеристических температур, близкие к рассмотренным выше трехвалентным гексаборидам: $\theta_{\text{Sm}} = 220$ К, $\theta_{\text{Eu}} = 220$ К.

Тенденция снижения дебаевских характеристических температур в подрешетках бора в зависимости от порядкового номера металла нарушается для гексаборида европия: для SmB_6 $\theta_{\text{B}} = 420$ К, для EuB_6 $\theta_{\text{B}} = 500$ К.

Температурные зависимости $I_{410}(T)$ и $I_{411}(T)$ гексаборидов гадолиния, тербия и диспрозия качественно сходны и аналогичны рассмотренным выше гексаборидам. Вместе с тем величины среднеквадратичных смещений атомов в подрешетках металла и бора имеют заметную различающиеся температурные зависимости и абсолютные значения. Соответственно этому уменьшаются значения характеристических температур с увеличением порядкового номера металла: для GdB_6 $\theta_{\text{Gd}} = 170$ К, $\theta_{\text{B}} = 325$ К; для TbB_6 $\theta_{\text{Tb}} = 165$ К, $\theta_{\text{B}} = 410$ К; для DyB_6 $\theta_{\text{Dy}} = 165$ К, $\theta_{\text{B}} = 380$ К.

При изучении интенсивностей рентгеновских отражений DyB_6 установлено, что при температурах ниже $T = 22$ К на рентгенограммах присутствуют рефлексы второй фазы. Это свидетельствует о протекании структурного фазового превращения в гексабориде диспрозия при этих температурах наряду с процессами магнитного упорядочения [23,24]. Также превращения проявляются в раздвоенном максимуме на кривой температурной зависимости теплоемкости $C_p(T)$ [5,25,26] и резких аномалиях с областью отрицательных значений на температурной зависимости коэффициента теплового расширения $\alpha(T)$ [5,7]. Можно предположить, что гексаборид тербия, для которого характерны аналогичные аномалии зависимостей $C_p(T)$ и $\alpha(T)$, также претерпевает превращения немагнитной природы при низких температурах.

Отметим, что большой разброс экспериментальных значений интенсивностей рентгеновских рефлексов, в особенности при самых низких температурах (4.2–20 К), вносит заметную неопределенность в величину $I_{hkl}(0)$, которая получается экстраполяцией к абсолютному нулю усредненной зависимости $I_{hkl}(T)$, и входит в соотношение (5) для расчета среднеквадратичных смещений атомов в подрешетках. Величина погрешности определения характеристических температур подрешеток, обусловленная разбросом эксперимен-

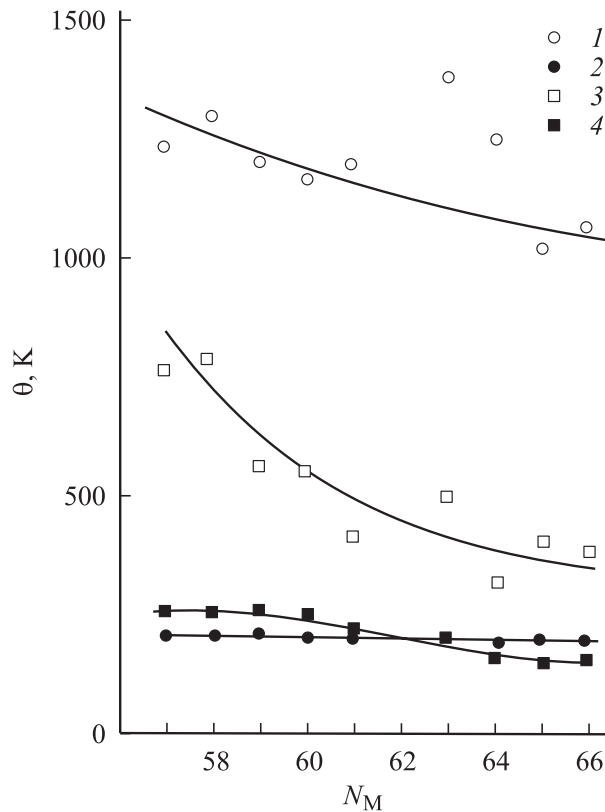


Рис. 4. Характеристические температуры подрешеток металла θ_M и бора θ_B редкоземельных гексаборидов в зависимости от порядкового номера РЗЭ. 1, 3 — калориметрические величины θ_B и θ_M соответственно; 2, 4 — рентгеновские величины θ_B и θ_M .

тальных величин интенсивностей, может составлять, по нашим оценкам, 10–20 К для подрешетки металла и 20–30 К для подрешетки бора.

Рис. 4 иллюстрирует изменения характеристических температур подрешеток металла θ_M и бора θ_B редкоземельных гексаборидов, определенных по результатам калориметрического [5] и рентгеновского исследований с изменением порядкового номера металла РЗЭ. Как видно из рисунка, калориметрические и рентгеновские значения θ_M различаются на относительно небольшую величину.

Значительно различающиеся (в 1.5–2.5 раза) величины калориметрической и рентгеновской температур подрешетки бора θ_B , по-видимому, свидетельствуют о том, что они характеризуют колебания различных элементов кристаллической структуры гексаборидов. Большие калориметрические значения θ_B [5], очевидно, обусловлены колебаниями отдельных атомов бора в октаэдре B_6 . Заметно меньшие рентгеновские величины θ_B следует, по-видимому, отнести к колебаниям подрешетки псевдоатомов B^* .

Основные результаты экспериментального рентгеновского изучения среднеквадратичных смещений ато-

мов металла и бора в кристаллической решетке гексаборидов РЗЭ состоят в следующем:

1) экспериментально определены (для GdB_6 , TbB_6 , DyB_6 впервые) величины среднеквадратичных смещений атомов металла $\overline{U_M^2}$ и бора $\overline{U_B^2}$ в области 4.2–320 К;

2) в дебаевском приближении по зависимостям $\overline{U_M^2}(T)$, $\overline{U_B^2}(T)$ определены величины характеристических температур подрешеток металла θ_M и бора θ_B ; величины θ_M и θ_B снижаются с увеличением порядкового номера;

3) в отличие от калориметрических значений θ_B , соответствующих колебаниям атомов бора в октаэдре B_6 , заметно меньшие рентгеновские величины θ_B характеризуют колебания октаэдров в целом.

Автор выражает признательность Н.Н. Сироте за внимание к работе и обсуждение ее результатов, а также А.А. Сидорову за помощь в проведении измерений.

Список литературы

- [1] У. Пирсон. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов. Ч. 1. Мир, М. (1998). 419 с.
- [2] K.E. Spear. Phase Diagrams, Materials Science and Technology. Vol. 4. The Use of Phase Diagrams in Technical Materials / Ed. by A.M. Alper (1976). 91 p.
- [3] M.M. Korsukova, V.N. Gurin, T. Lundstrom, L.E. Terjenius. Journal of Less-Common Met. **117**, 73 (1986).
- [4] E.F. Westrum. Les elements des terres rares. Centre Nat. Sci., Paris (1970). P. 443.
- [5] В.В. Новиков. ФТТ **43**, 42 (2001).
- [6] П.А. Алексеев, Е.С. Коновалова, В.Н. Лазуков, С.Н. Люкшина, Ю.Б. Падерно, И.П. Садиков, Е.В. Вдовенко. ФТТ **30**, 7, 2024 (1998).
- [7] Н.Н. Сирота, В.В. Новиков, А.В. Новиков. ФТТ **42**, 1, 2033 (2000).
- [8] S. Nakamura, T. Goto, S. Kunii, K. Iwashita, A. Tamaki. J. Phys. Soc. Japan. **67**, 2, 623 (1994).
- [9] Ю.Б. Падерно, Н.Ю. Шицевалова. Бориды. Препринт Института проблем материаловедения АН Украины, Киев (1990). С. 1.
- [10] Н.Н. Сирота, В.Д. Янович. Химическая связь в полупроводниках и твердых телах. Наука и техника, Минск (1965). С. 211.
- [11] А.Н. Китайгородский. Рентгеноструктурный анализ. Гостехиздат (1950). 386 с.
- [12] Д.М. Хейкер. Рентгеновская дифрактометрия монокристаллов. Машиностроение, Л. (1973). 256 с.
- [13] M.M. Korsukova, T. Lundstrom, V.N. Gurin, L.E. Terjenius. Z. für Kristallogr. **168**, 299 (1984).
- [14] M.M. Korsukova, T. Lundstrom, L.E. Terjenius, V.N. Gurin. Sol. Stat. Commun. **63**, 3, 187 (1987).
- [15] M.K. Blomberg, M.J. Nerisalo, M.M. Korsukova, V.N. Gurin. J. Less-Common Met. **146**, 309 (1989).
- [16] V.A. Trunov, A.L. Malyshev, D.Yu. Chernyshov, A.I. Kurbanov, M.M. Korsukova, V.N. Gurin, V.V. Chernyshov. J. Appl. Cryst. **24**, 888 (1994).

- [17] V.A. Trunov, A.L. Malyshev, D.Yu. Chernyshov, M.M. Korsukova, V.N. Gurin, L.A. Aslanov, V.V. Chernyshov. *Condens. Matter* **5**, 2479 (1993).
- [18] M. Korsukova. *JAP Series* **10**, 15 (1994).
- [19] Д.Ю. Чернышов, М.М. Корсукова, А.Л. Малышев, В.Н. Гурин, В.А. Трунов, В.В. Чернышов, Л.А. Асланов. *ФТТ* **36**, 4, 1078 (1994).
- [20] M.K. Blomberg, M.J. Merisalo, M.M. Korsukova, V.N. Gurin. *J. Alloys Compounds* **217**, 123 (1994).
- [21] Я.И. Дутчак, Я.И. Федышин, Ю.Б. Падерно, Д.И. Вадец. *Изв. вузов. Физика* **1**, 154 (1973).
- [22] В.А. Трунов, А.Л. Малышев, Д.Ю. Чернышов, М.М. Корсукова, В.Н. Гурин. *ФТТ* **36**, 9, 2687 (1994).
- [23] K. Takahashi, H. Nojiri, K. Ohoyama, M. Ohashi, Y. Yamaguchi, M. Motokawa, S. Kunii. *J. Magn. Magn. Mater.* **118-122**, 177 (1998).
- [24] K. Takahashi, H. Nojiri, K. Ohoyama, M. Ohashi, Y. Yamaguchi, S. Kunii, M. Motokawa. *Physica B* **241-243**, 696 (1998).
- [25] N.N. Sirota, V.V. Novikov. *Journal of Materials Processing & Manufacturing Science* **7**, 111 (1998).
- [26] Н.Н. Сирота, В.В. Новиков, В.А. Винокуров. *ЖФХ* **74**, 10, 1924 (2000).