

На правах рукописи



Жемоедов Николай Александрович

**Особенности фононной и магнитной подсистем редкоземельных боридов  
типа  $RV_{50}$  по данным калориметрического и рентгеновского  
исследований в области 2 – 300 К**

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Автореферат  
диссертации на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Москва – 2018

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Брянский государственный университет имени академика И.Г. Петровского»

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор  
**Новиков Владимир Васильевич**

Официальные оппоненты: **Байков Юрий Алексеевич**  
доктор физико-математических наук, профессор,  
ордена Трудового Красного Знамени ФГБОУ ВО  
«Московский технический университет связи и  
информатики», профессор кафедры физики

**Морозов Антон Викторович**  
кандидат физико-математических наук,  
ФГБОУ ВО «Российский государственный  
аграрный университет – МСХА имени  
К.А. Тимирязева», доцент кафедры физики

Ведущая организация: ФГБУН Институт металлургии и материаловедения  
им. А.А. Байкова Российской академии наук

Защита состоится «30» мая 2018 г. в 14 часов 30 минут на заседании диссертационного совета Д 212.141.17, созданного на базе ФГБОУ ВО «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)» по адресу: 248000, г. Калуга, ул. Баженова, д. 2, МГТУ имени Н.Э. Баумана, Калужский филиал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МГТУ им. Н.Э. Баумана и на сайтах <http://www.bmstu.ru>, <http://www.bmstu-kaluga.ru>.

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2018 г.

Учёный секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат технических наук, доцент



Лоскутов С.А.

## Общая характеристика работы

**Актуальность работы.** Бориды редкоземельных (PЗ) элементов  $RB_x$  (R – редкоземельный ион,  $x = 2, 4, 6, 12, 25, 50, 66$ ) интенсивно изучаются во многих лабораториях мира в последние три десятка лет. Интерес к ним обусловлен большим разнообразием структур, образуемых при соединении PЗ-металла и бора, а так же чрезвычайным многообразием физических, физико-химических, кристалло-химических свойств этих соединений. Указанные обстоятельства делают PЗ-бориды весьма интересными объектами как с точки зрения их возможного практического применения, так и для изучения общих принципов взаимодействия в электронных, магнитных, фононных подсистемах веществ.

Бориды  $RB_{50}$  и их изоструктурные аналоги  $RB_{44}Si_2$  представляют собой класс соединений, интерес к которым был вызван в первую очередь как к веществам, удовлетворяющим принципу «фононное стекло – электронный кристалл». Интенсивный поиск новых материалов для термоэлектричества с высокими показателями термоэлектрической добротности стимулировал работы в области исследования веществ с низкой теплопроводностью и высокими значениями электропроводности. Бориды  $RB_{50}$ , обладая сложной, высокодефектной подрешёткой бора, в полостях которой размещаются массивные, слабо связанные с матрицей бора атомы редкой земли, демонстрировали низкие значения теплопроводности, характерные для стёкол и неупорядоченных систем. Легированием их атомами переходных металлов можно было сравнительно легко увеличивать их первоначально низкую электропроводность. Несмотря на то, что достичь промышленно привлекательных величин термоэлектрических характеристик боридов  $RB_{50}$  пока не удалось, в ходе исследований этого класса веществ был обнаружен ряд их свойств, неожиданных для столь разбавленных соединений, делающих бориды  $RB_{50}$  перспективными материалами, в том числе для практического применения.

Наибольшее внимание исследователей привлекают магнитные фазовые превращения, обнаруженные в боридах  $RB_{50}$  при низких температурах. Поэтому до последнего времени усилия учёных были направлены главным образом на изучение их электрических, магнитных свойств. Термодинамические свойства, динамика кристаллической решётки боридов  $RB_{50}$  до последнего времени были изучены фрагментарно, как правило – в узком интервале температур в области магнитных превращений

Указанный пробел в исследованиях боридов редкоземельных элементов  $RB_{50}$  обуславливает **актуальность** проведения комплексного исследования их термодинамических свойств в широкой низкотемпературной области от температур жидкого гелия до комнатных.

**Целью работы является** установление закономерностей протекания процессов магнитного упорядочения, изменения параметров динамики решётки с изменением состава боридов  $RB_{50}$  и температуры.

Для достижения поставленной цели необходимо решение следующих задач:

1. Синтез и идентификация образцов боридов  $RB_{50}$  ( $R = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$ ).
2. Экспериментальное определение межплоскостных расстояний боридов  $RB_{50}$  при температурах 5 – 300 К; расчет температурных зависимостей параметров кристаллической решётки и коэффициентов теплового расширения в температурном интервале 5 – 300 К; выявление аномалий температурных зависимостей параметров кристаллической решётки и коэффициентов теплового расширения боридов  $RB_{50}$ , обусловленных фазовыми превращениями в рассматриваемом интервале температур.
3. Экспериментальное определение температурных изменений теплоёмкости полученных боридов  $RB_{50}$  в интервале 2 – 300 К.
4. Расчет характеристических термодинамических функций (энтальпия, энтропия, энергия Гиббса) по полученным данным о теплоёмкости.
5. Выделение из полной теплоёмкости редкоземельных боридов  $RB_{50}$  составляющих фононной и магнитной подсистем, расчет и анализ характеристик температурных изменений различных вкладов.

### **Научная новизна**

1. Впервые проведено экспериментальное и теоретическое исследование термодинамических свойств боридов  $RB_{50}$  ( $R = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$ ) в области температур 2 – 300 К.
2. Впервые определены температурные изменения решёточной, магнитной составляющей теплоёмкости изучаемых боридов в интервале температур 2 – 300 К; отделен вклад в теплоёмкость боридов  $RB_{50}$ , обусловленный расщеплением f-уровней кристаллическим электрическим полем (вклад Шоттки), определены параметры расщепления, основное состояние РЗ-иона в бориде  $RB_{50}$ .
3. В рамках комбинированного подхода Дебая-Эйнштейна проанализирована фононная составляющая теплоёмкости диамагнитного борида  $LuB_{50}$ . Определенные величины характеристических дебаевских и эйнштейновской температур отнесены к колебаниям подрешёток бора и металла соответственно.
4. Впервые установлено наличие аномалий температурных зависимостей параметров решётки и коэффициентов теплового расширения большинства магнитных боридов  $RB_{50}$ , обусловленных магнитными и структурными превращениями.
5. Выявлены области отрицательного теплового расширения, обусловленного особенностями фононных подсистем боридов  $RB_{50}$ .

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

- Полученные в ходе исследования новые знания о семействе редкоземельных боридов  $RB_{50}$ , их решёточных, магнитных свойствах,

послужат дальнейшему развитию теории твердого тела при низких температурах.

- Разработанный в ходе исследований метод совместного анализа рентгеновских и калориметрических данных, позволяющий адекватно определять характеристики фоновых подсистем веществ, найдет применение при проведении исследований динамики решётки веществ при низких температурах.
- Изученные в настоящей работе, температурные зависимости величин термодинамических характеристик, параметров кристаллической решётки и коэффициентов объемного термического расширения могут быть использованы в различных физико-химических расчетах, войдут в справочную литературу.

**Методология и методы исследования.** При выполнении диссертационной работы была использована следующая методология.

Синтез объектов исследования – соединений TbV<sub>50</sub>, DyV<sub>50</sub>, HoV<sub>50</sub>, ErV<sub>50</sub>, TmV<sub>50</sub>, LuV<sub>50</sub> проводился боротермическим восстановлением металла из его оксида при высоких температурах в вакууме. Состав и структура полученных образцов контролировались методами рентгеноструктурного и химического анализа.

Экспериментальное исследование теплового расширения полученных образцов при температурах 5 – 300 К проводилось с использованием рентгенофазового анализа (РФА).

Измерение теплоемкости боридов RB<sub>50</sub> проводилось в интервале температур 2 – 300 К на установке, реализующей классический адиабатический метод определения теплоёмкости.

Температурные зависимости энтальпии, энтропии, энергии Гиббса, их стандартные значения рассчитывались по известным выражениям при помощи методов численного анализа.

Расчеты решёточной, магнитной составляющих теплоёмкости, а также вклада Шоттки в теплоёмкость были произведены методом сравнения с немагнитным аналогом.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Экспериментальные температурные зависимости теплоёмкости боридов RB<sub>50</sub> (R = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu) в области 2 – 300 К.
2. Результаты определения и анализа температурных зависимостей энтальпии, энтропии, энергии Гиббса изучаемых боридов RB<sub>50</sub>.
3. Результаты расчета и анализа температурных изменений магнитной составляющей теплоёмкости RB<sub>50</sub> в интервале температур 2 – 300 К, вклада Шоттки в теплоёмкость магнитных боридов RB<sub>50</sub>.
4. Результаты анализа фоновой составляющей теплоёмкости боридов RB<sub>50</sub> в рамках подхода Дебая-Эйнштейна.
5. Экспериментальные температурные зависимости параметров кристаллической решётки, коэффициентов теплового расширения

изученных боридов  $Rb_{50}$ , их аномалии, обусловленные магнитными фазовыми превращениями; результаты анализа указанных зависимостей.

**Достоверность полученных в настоящей работе результатов** обеспечивается проведением экспериментальных исследований на современном оборудовании с высокой точностью, подтвержденной калибровочными измерениями на образцовых веществах; соответствием полученных результатов с имеющимися литературными данными для избранных составов боридов.

**Апробация результатов** Результаты работы были представлены на 2 конференциях: Международной научной конференции «Актуальные проблемы физики твердого тела» (ФТТ-2016) (Минск, Беларусь, 2016г.), XV Межгосударственная конференции «Термоэлектрики и их применения» (Санкт - Петербург, Россия, 2016г.).

По результатам работы опубликовано 6 статей в рецензируемых журналах, входящих в перечень Высшей аттестационной комиссии Министерства образования и науки РФ.

**Личный вклад автора.** Результаты настоящего исследования получены автором лично, либо в соавторстве при его непосредственном участии. В совместных работах автор участвовал в постановке задач, разработке методов исследования, проведении экспериментов, анализе полученных данных, написании статей, а также представлял полученные результаты на научно-технических конференциях.

## **Основное содержание диссертации**

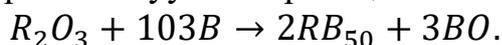
**Во введении** обоснована актуальность диссертационного исследования, сформулирована цель исследования, определены задачи и методы диссертационной работы, отмечена научная новизна и практическая значимость полученных результатов, указаны основные положения, выносимые на защиту, приведены сведения об апробации полученных результатов.

**В первой главе** представлен литературный обзор результатов исследований свойств боридов  $Rb_{50}$ . Рассмотрены особенности кристаллической структуры, электрические, электронные, магнитные и термодинамические свойства боридов. Как следует из литературного обзора свойств соединений  $Rb_{50}$ , основное внимание исследователей было направлено на исследование структурных и магнитных свойств боридов  $Rb_{50}$ . Исследований теплоёмкости, термического расширения, динамики кристаллической решётки  $Rb_{50}$ , охватывающих весь низкотемпературный интервал от жидкого гелия до комнатных температур до последнего времени не проводилось.

**Во второй главе** рассмотрены основные положения теорий теплоёмкости и теплового расширения веществ при низких температурах.

**В третьей главе** описаны технология синтеза объектов исследования, аппаратура и методика проведения эксперимента. Приведены данные экспериментального исследования теплоёмкости боридов  $RB_{50}$  при 2 – 300 К.

Для получения изучаемых в настоящей работе боридов типа  $RB_{50}$  применялся метод боротермического восстановления металла из его оксида при высоких температурах в вакууме по реакции:



Рентгеноструктурный анализ синтезированных образцов проводился на установке ДРОН-7, в  $Co-K_\alpha$  излучении. Рефлексы посторонних фаз отсутствовали. Полученные рентгенограммы сравнивались с данным картотеки ASTM. Угловые положения экспериментальных рефлексов и рассчитанных с помощью программы PowdErcell 2.3 практически совпадают. По данным химического анализа составы синтезированных образцов соответствовали формулам  $TbB_{45.22}$ ,  $DyB_{44.7}$ ,  $HoB_{44.86}$ ,  $ErB_{41.35}$ ,  $TmB_{47.5}$ ,  $LuB_{38.38}$ .

Измерение теплоёмкости соединений  $RB_{50}$  осуществлялось на калориметре фирмы ООО «Термакс», реализующем классический адиабатический метод определения теплоёмкости. Допускаемые значения относительной погрешности измерения в температурных диапазонах: 1,8-4,8 К – 3%, 4,8-40 К – 2%, 40-350 К – 0,5%.

Впервые выполненное в настоящей работе экспериментальное исследование температурных зависимостей теплоёмкости семейства боридов  $RB_{50}$  в широком интервале температур 2 – 300 К позволило выявить ряд характерных особенностей зависимости  $C_p(T)$  боридов  $RB_{50}$ .

Магнитные бориды  $RB_{50}$  на температурных зависимостях теплоёмкости имеют аномалии в области магнитных фазовых превращений, представляющие собой размытые холмы малой амплитуды, свидетельствующие об установлении лишь ближнего порядка в системах атомных магнитных моментов ионов  $R^{3+}$ . В Таблице 1 представлены температуры магнитного упорядочения боридов  $RB_{50}$ , соответствующие максимумам температурных аномалий теплоёмкости в сравнении с литературными данными.

Таблица 1.

Температуры магнитного упорядочения боридов  $RB_{50}$

$RB_{50}$	Настоящее исследование	Литературные данные
$TbB_{50}$	17	~10
$DyB_{50}$	6.3	~5
$HoB_{50}$	6.6	~6
$ErB_{50}$	3.1	~2.9
$TmB_{50}$	2.3	1.8

Имеющиеся расхождения литературных данных с величинами теплоёмкости, полученными в настоящей работе можно отнести к отклонениям от стехиометрического состава  $R\text{B}_{50}$ .

Интегрированием сглаженных зависимостей  $C_p(T)$ ,  $\frac{C_p(T)}{T}(T)$  рассчитаны температурные изменения энтальпии, энтропии, свободной энергии Гиббса изучаемых боридов  $R\text{B}_{50}$ .

Стандартные значения (при  $T = 298,15 \text{ K}$ ) молярной теплоёмкости и характеристических термодинамических функций изучаемых РЗ – боридов приведены в Таблице 2.

Таблица 2.

Стандартные величины молярной теплоёмкости  $C_p^\circ$ , изменений энтальпии  $\Delta H_{298,15}^\circ$ , энтропии  $\Delta S_{298,15}^\circ$ , энергии Гиббса  $\Delta G_{298,15}^\circ$  боридов  $R\text{B}_{50}$  при  $T = 298,15 \text{ K}$

	$C_p^\circ$ , Дж/(моль·К)	$\Delta S_{298,15}^\circ$ , Дж/(моль·К)	$\Delta H_{298,15}^\circ$ , Дж/моль	$\Delta G_{298,15}^\circ$ , Дж/моль
TbB <sub>50</sub>	507.5	345.3	64840	-38120
DyB <sub>50</sub>	507.5	357.5	68390	-38210
HoB <sub>50</sub>	619.5	366.8	70130	-39260
ErB <sub>50</sub>	626.2	374.7	71350	-40370
TmB <sub>50</sub>	628.0	366.9	69750	-39670
LuB <sub>50</sub>	644.4	360.8	71160	-36430

Зависимости  $\Delta H_{298,15}^\circ(N)$ ,  $\Delta S_{298,15}^\circ(N)$ ,  $\Delta G_{298,15}^\circ(N)$  (Рис. 1) имеют характерный для тяжелых соединений редких земель вид с минимумами в начале и конце редкоземельного ряда. Различие величин характеристических термодинамических функций боридов  $R\text{B}_{50}$  обусловлено, очевидно, главным образом особенностями низкотемпературных магнитных фазовых превращений, а также различием схем расщепления основного уровня ионов  $R^{3+}$  кристаллическим электрическим полем, которое, в свою очередь, приводит к размытым шотткиевским вкладам в теплоёмкость боридов.

Полная теплоёмкость боридов РЗЭ представляет собой сумму различных вкладов, сложным образом зависящих от температуры. В нижней части исследованного температурного диапазона ( $T \ll T_N$ ) теплоёмкость антиферромагнетика можно представить в виде:

$$C_p(T) = \gamma T + \alpha T^3 + f(T).$$

Здесь первое слагаемое представляет собой вклад свободных электронов в теплоёмкость  $C_{el}(T)$ , второе – магнитную составляющую  $C_m(T)$ , третье – решёточную составляющую теплоёмкости  $C_{lat}(T)$ . Поскольку изучаемые бориды – полупроводники, в исследуемом интервале температур имеет смысл рассматривать лишь решёточный (фононный) и магнитный вклады в его теплоёмкость.

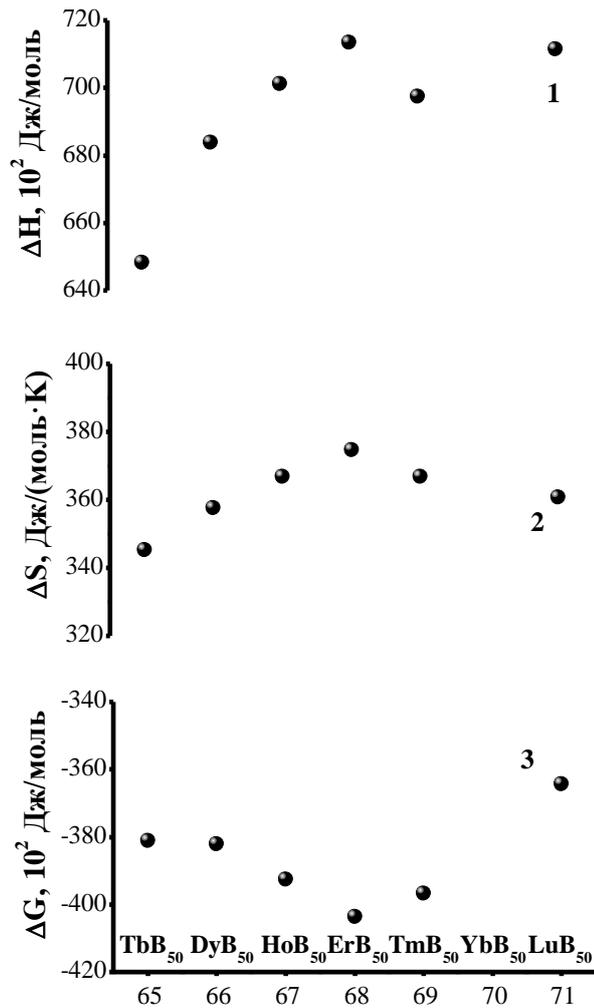


Рис. 1.

Зависимость стандартных значений термодинамических функций боридов  $\text{RB}_{50}$  (1 –  $\Delta H_{298.15}^\circ$  (Дж/моль), 2 –  $\Delta S_{298.15}^\circ$  (Дж/(моль·К), 3 –  $\Delta G_{298.15}^\circ$  (Дж/моль)) от порядкового номера редкоземельного металла

В первом приближении мы полагаем, что решётчатая составляющая теплоёмкости исследуемых боридов  $\text{RB}_{50}$  ( $R = \text{Tb, Dy, Ho, Er, Tm}$ ) приблизительно равна полной теплоёмкости их изоструктурного диамагнитного аналога  $\text{LuB}_{50}$ .

Экспериментальная температурная зависимость теплоёмкости  $\text{LuB}_{50}$  аппроксимирована близким к линейному стеклоподобным вкладом, описываемым теорией мягких атомных потенциалов (SAP)  $C_{\text{SAP}} = 0.00063T^{1.13}$ , дебаевским вкладом, а также двумя функциями Эйнштейна (Рис. 2):

$$C_V(T) = C_{\text{SAP}}(T) + k_D C_D \left( \frac{\theta_D}{T} \right) + k_{E1} C_E \left( \frac{\theta_{E1}}{T} \right) + k_{E2} C_E \left( \frac{\theta_{E2}}{T} \right).$$

Здесь  $k_i$  – весовые множители, характеризующие долю  $i$ -го вклада в теплоёмкость борида,  $\theta_i$  – характеристические температуры. Показатель степени 1.13 при температуре характеризует усредненное влияние различных типов колебаний в модели SAP.

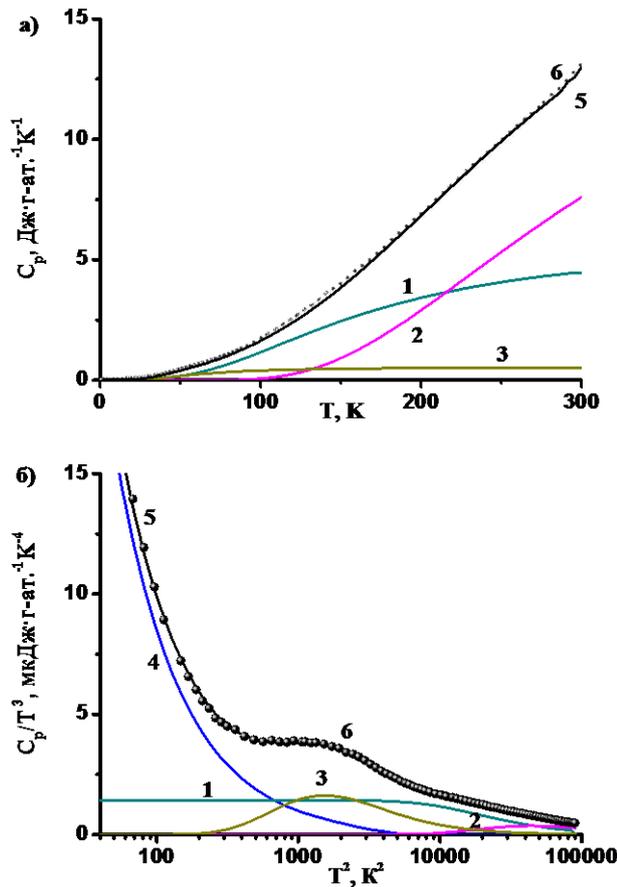


Рис. 2.

Теплоёмкость борида лютеция LuB<sub>50</sub>: 1 –  $C_D(T)$ ; 2 –  $C_{E1}(T)$ ; 3 –  $C_{E2}(T)$ ; 4 –  $C_{SAP}(T)$ ; 5 –  $\Sigma C_i$ ; 6 – экспериментальные данные

Модель фононного спектра борида LuB<sub>50</sub>, состоящего из вклада SAP, дебаевской компоненты и двух эйнштейновских компонент удовлетворительно воспроизводит выявленные экспериментально закономерности температурных изменений теплоёмкости и теплового расширения.

Параметры вклада SAP, характеристические температуры дебаевского  $\theta_D$  и эйнштейновских  $\theta_{Ej}$  компонент теплоёмкости, весовые множители  $k_j$ , модовые параметры Грюнайзена  $\gamma_j$  борида LuB<sub>50</sub> приведены в Таблице 3.

Параметры модели SAP LuB<sub>50</sub>, определенные из наилучшего соответствия данным эксперимента, приведены в Таблице 4.

Вычитанием величины  $C_{LuB_{50}}(T)$  из полных величин теплоёмкости  $C_{RB_{50}}(T)$ , ( $R = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$ ) получены температурные зависимости избыточной по отношению к решёточной составляющей теплоёмкости.

$$\Delta C(T) = C_{RB_{50}}(T) - C_{LuB_{50}}(T)$$

Как видно из Рис. 3, «двугорбую» кривую  $\Delta C(T)$  образует низкотемпературный максимум малой амплитуды, а также растянутый по оси температур, «горб» в области 30 – 100 К. Мы предполагаем, что такая

форма аномалии  $\Delta C(T)$  боридов  $RB_{50}$  обусловлена влиянием кристаллического электрического поля (CEF), а также магнитным фазовым превращением.

Таблица 3.

Параметры вклада SAP, характеристические температуры дебаевского  $\theta_D$  и эйнштейновских  $\theta_{Ej}$  компонент теплоёмкости, весовые множители  $k_j$ , модовые параметры Грюнайзена  $\gamma_j$  борида  $LuB_{50}$

	Вклад SAP	j		
		D	E <sub>1</sub>	E <sub>2</sub>
$\theta_j, K$		680	1030	193
$k_{SAP}, k_j$	0,00063	0,23	0,75	0,022

Таблица 4.

Параметры модели SAP борида  $LuB_{50}$

$RB_{50}$	$T_{max}, K$	$a_1, Дж/моль \cdot K^2$	$a_2, Дж/моль/K^6$	$a_3, Дж/моль/K^3$	$E_d, Дж$	$\omega_d, c^{-1}$	$W, Дж$
$LuB_{50}$	42	0.029	$0.99 \cdot 10^{-6}$	$8.7 \cdot 10^{-3}$	$2.90 \cdot 10^{-21}$	$2.741 \cdot 10^{13}$	$7.45 \cdot 10^{-22}$

Пологий максимум на зависимости  $\Delta C(T)$  в области 30 – 100 К представляет собой, главным образом, вклад Шоттки в теплоёмкость, обусловленный расщеплением основного f-уровня ионов  $R^{3+}$  кристаллическим электрическим полем, характерный для боридов РЗЭ различного состава. Схемы CEF-расщепления основного уровня ионов  $R^{3+}$  (вставки на Рис. 3) подобраны исходя из общего числа подуровней основного и возбужденных мультиплетов, равного  $2J+1$  ( $J$  – квантовое число полного углового момента ионов  $R^{3+}$ ) и наилучшего соответствия зависимости  $C_{Sch}(T)$  величинам  $\Delta C(T)$ .

Очевидно, предложенные схемы расщепления лишь в самых общих чертах соответствует истинной схеме, однако с их помощью удается удовлетворительно описать аномалии теплоёмкости, а так же, как будет показано в главе 4, теплового расширения боридов  $RB_{50}$ .

Низкотемпературный пологий максимум теплоёмкости боридов  $RB_{50}$  обусловлен, очевидно, фазовым переходом боридов в антиферромагнитное состояние. Магнитный вклад в теплоёмкость боридов  $RB_{50}$  определен вычитанием величин  $C_{CEF}(T)$  (вклада Шоттки) из избыточной теплоёмкости боридов (Рис. 2):

$$C_m(T) = \Delta C(T) - C_{CEF}(T).$$

Температурные изменения энтропии  $\Delta S_m(T)$  магнитной подсистемы боридов  $RB_{50}$ , рассчитанные интегрированием зависимости  $(c_m/T)/(T)$ , значительно меньше величины  $R \ln 2$ , что свидетельствует об установлении ближнего антиферромагнитного порядка в системе атомных магнитных моментов ионов  $R^{3+}$  при магнитном фазовом переходе.

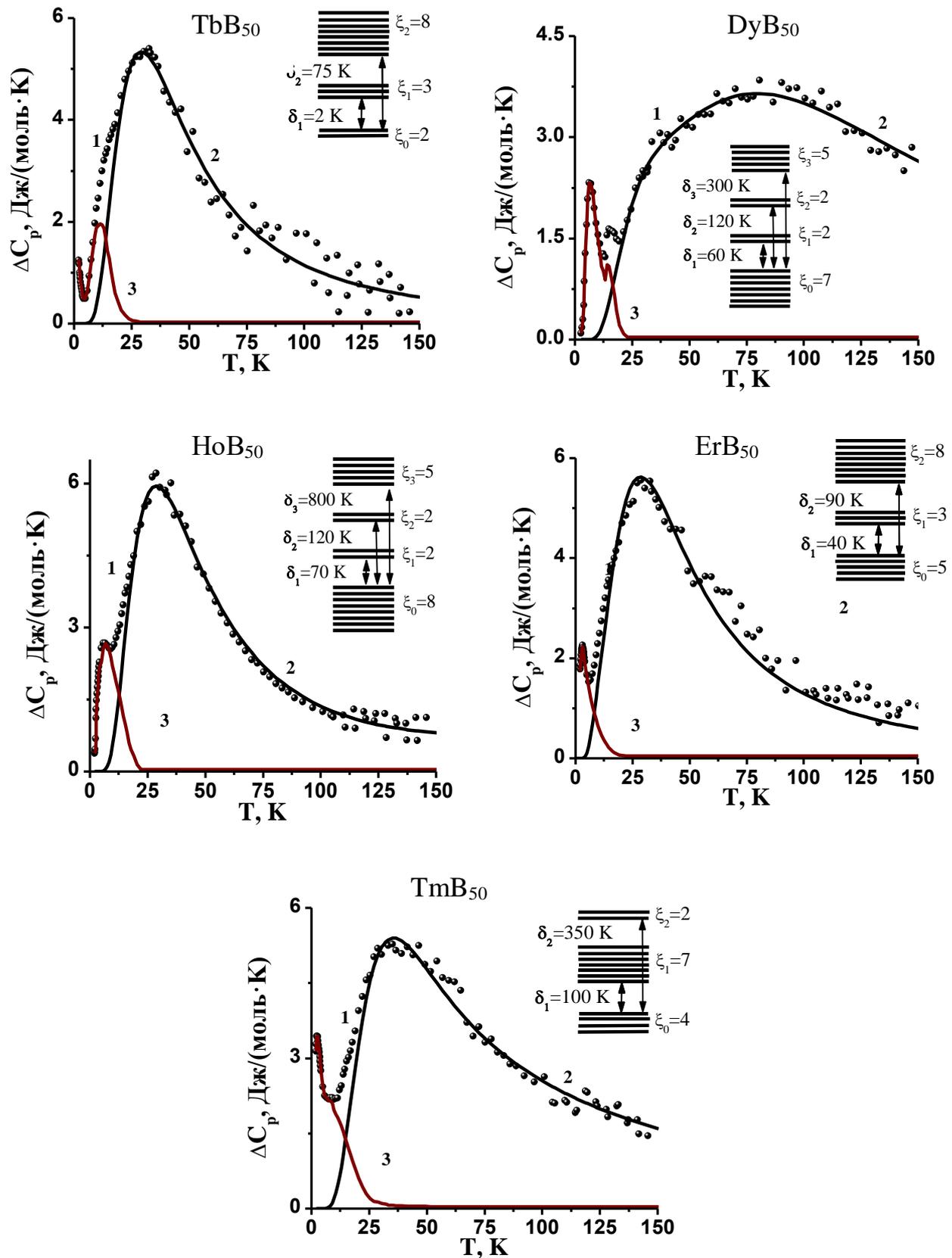


Рис. 3.

Составляющие избыточной теплоёмкости боридов  $RB_{50}$ :

1 – избыточная теплоёмкость; 2 – вклад Шоттки  $C_{Sch}(T)$ ; 3 – магнитная составляющая  $C_m(T)$ . Вставка: схема расщепления основного уровня иона  $R^{3+}$

**Четвертая глава** посвящена динамике решётки боридов  $RB_{50}$  в широком интервале низких температур.

Выявлены и проанализированы аномалии указанных свойств боридов, в основе которых лежат особенности кристаллического строения боридов, а также специфические процессы в его магнитной подсистеме. Описана методика проведения эксперимента.

Экспериментальное определение межплоскостных расстояний боридов  $RB_{50}$  выполнено методом Дебая-Шеррера на порошке на дифрактометре общего назначения ДРОН-7 с гелиевым криостатом. Реализовывалась рентгенооптическая схема с фокусировкой по методу Брэгга-Брентано. Параметры решётки  $a$ ,  $b$ ,  $c$  определялись исходя из формулы:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}.$$

Здесь  $h$ ,  $K$ ,  $l$  – индексы плоскости. Погрешность определения параметром решётки не превосходит величины  $10^{-4}$  Å.

Характерной особенностью температурных зависимостей параметров решётки является наличие широкой области отрицательного расширения при низких температурах. Заметный разброс экспериментальных величин  $a$ ,  $b$ ,  $c$  исследуемых боридов в области самых низких температур не позволяет выявить влияние магнитного упорядочения на параметры решётки. сложный характер изменений параметров решётки боридов  $RB_{50}$  с ростом температуры свидетельствует о влиянии нескольких механизмов на тепловое расширение на различных участках изученного температурного интервала.

Для теплового расширения боридов  $LuB_{50}$  выявлено наличие температурного интервала отрицательного расширения при низких температурах. Анализ экспериментальной температурной зависимости параметра Грюнайзена боридов показал, что за отрицательное тепловое расширение ответственны низкочастотные колебания, описываемые в модели SAP. Таким образом, подтвержден стеклоподобный характер поведения тепловых свойств боридов  $LuB_{50}$  при низких температурах.

Вычитанием величин  $V_{LuB_{50}}^*(T)$  из величин  $V_{RB_{50}}(T)$  магнитных боридов получена зависимость избыточного нерешёточного вклада  $\Delta V_{RB_{50}}(T)$  в тепловое расширение. Зависимость  $V_{LuB_{50}}^*(T)$  получена параллельным переносом кривой  $V_{Lu_{50}}(T)$  по вертикали до касания ее с кривой  $V_{RB_{50}}(T)$  вблизи абсолютного нуля. Дифференцированием по температуре зависимостей  $\Delta V(T)$  рассчитаны температурные зависимости избыточного коэффициента объемного расширения  $\Delta\beta(T)$  боридов  $RB_{50}$ .

На Рис. 4 приведены параметры решётки  $a(T)$ ,  $b(T)$ ,  $c(T)$  и температурные зависимости объема элементарной ячейки  $V(T)$  для  $HoB_{50}$  и для  $LuB_{50}$ .

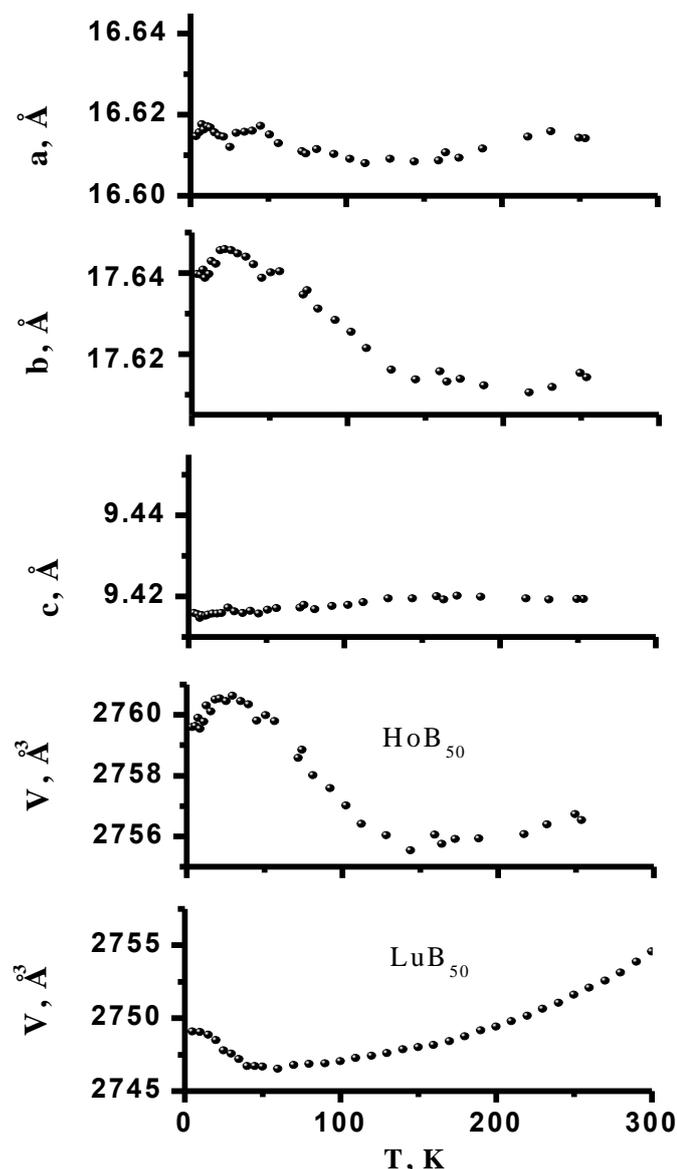


Рис. 4.

Параметры решётки  $a(T)$ ,  $b(T)$ ,  $c(T)$  и температурные зависимости объема элементарной ячейки  $V(T)$  для  $\text{HoB}_{50}$  и для  $\text{LuB}_{50}$

По нашему мнению, избыточный отрицательный вклад  $\Delta V_{RB50}(T)$  обусловлен влиянием CEF на тепловое расширение борида  $\text{RB}_{50}$ . Используя, полученные при анализе температурных зависимостей теплоёмкости схемы расщепления f-уровней ионов  $\text{R}^{3+}$  кристаллическим полем, мы рассчитали соответствующую этой схеме температурную зависимость коэффициента объемного теплового расширения  $\text{RB}_{50}$ ,  $\Delta\beta_{CEF}(T)$ .

При расщеплении электрическим кристаллическим полем основного уровня 4f-электронов тепловые свойства системы определяются её свободной энергией:

$$F = -kN \sum_i \exp(-E_i/kT),$$

где  $k$  – постоянная Больцмана,  $N$  – число редкоземельных ионов в единице объёма,  $E_i$  – энергии основного и возбужденных мультиплетов.

Так как коэффициент объёмного термического расширения пропорционален второй производной свободной энергии  $F$ , а именно

$$\Delta\beta = -\kappa(\partial^2 F / \partial V \partial T),$$

где  $\kappa$  – адиабатическая сжимаемость,  $V$  – объем системы, то для вклада CEF в термическое расширение получаем:

$$\Delta\beta_{CEF} = (\kappa N / kT^2)[\langle E^2 \gamma \rangle - \langle E \rangle \langle E \gamma \rangle].$$

Величины в угловых скобках

$$\langle X \rangle = \sum_0 X_i \exp(-E_i / kT) / \sum_0 \exp(-E_i / kT)$$

представляют собой статистические средние CEF уровней  $E_i$ , а  $\gamma_i \equiv -\partial \ln E_i / \partial \ln V$  – это параметры Грюнайзена для уровней  $E_i$  кристаллического поля. На элементарную ячейку соединений  $RB_{50}$  приходится 8 RE-ионов, следовательно,  $N=8/V_{us}$ , где  $V_{us}$  – объем элементарной ячейки:  $V_{us}=abc$ .

В качестве подгоночных параметров использовались параметры Грюнайзена  $\gamma_{iCEF}$ , соответствующие различным состояниям иона  $R^{3+}$  в полости боридной матрицы.

На Рис. 5 приведена температурная зависимость значений  $\Delta V(T)$ ,  $\Delta\beta(T)$  и  $\Delta\beta_{CEF}(T)$  борида  $HoB_{50}$ .

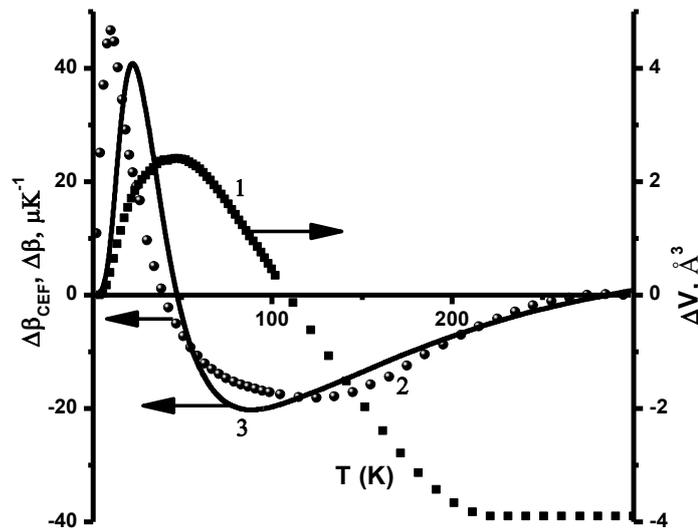


Рис. 5.

Температурная зависимость значений: 1 –  $\Delta V(T)$ ; 2 –  $\Delta\beta(T)$ ; 3 –  $\Delta\beta_{CEF}(T)$  борида  $HoB_{50}$

Удовлетворительное соответствие экспериментальной  $\Delta\beta(T)$  и расчетной  $\Delta\beta_{CEF}(T)$  зависимостей свидетельствует об оправданности отнесения аномалии теплового расширения боридов  $RB_{50}$  при повышенных температурах на счет влияния кристаллического электрического поля. Небольшие различия экспериментальной и расчетной кривых в нижней части изученного температурного интервала могут быть обусловлены приблизительным характером принятой схемы CEF-расщепления, а также погрешностями рентгеновских измерений параметров кристаллической решётки боридов  $RB_{50}$ .

### Заключение

Основные результаты проведённого исследования особенностей фононной и магнитной подсистем редкоземельных боридов  $RB_{50}$  по данным калориметрического и рентгеновского исследований в области 2-300К состоят в следующем.

Боротермическим восстановлением металла из его оксида при высоких температурах в вакууме были синтезированы следующие объекты исследования:  $TbB_{50}$ ,  $DyB_{50}$ ,  $HoB_{50}$ ,  $ErB_{50}$ ,  $TmB_{50}$ ,  $LuB_{50}$ . Рентгенофазовый и химический анализы синтезированных образцов не показали присутствия посторонних фаз.

В результате впервые проведенного систематического исследования экспериментальных температурных зависимостей теплоёмкости  $C_p(T)$  и параметров решётки  $a(T)$ ,  $b(T)$ ,  $c(T)$  боридов перечисленных составов в широкой области низких температур 2 – 300 К выявлены и проанализированы закономерности температурных изменений указанных характеристик, а так же их аномалии.

В исследуемом интервале температур рассчитаны и проанализированы температурные изменения характеристических термодинамических функций изучаемых боридов, а также их стандартные значения.

Методом сравнения с немагнитным изоструктурным аналогом ( $LuB_{50}$ ) выделен избыточный по отношению к решётчному вклад в теплоёмкость и тепловое расширение магнитных боридов  $RB_{50}$ .

Выделен вклад в теплоёмкость, обусловленный влиянием кристаллического электрического поля (вклад Шоттки); предложены схемы расщепления основного уровня ионов  $R^{3+}$  кристаллическим полем.

В рамках комбинированного подхода Дебая-Эйнштейна проведен анализ фононной составляющей теплоёмкости боридов  $RB_{50}$  с привлечением приближения мягких атомных потенциалов, двухуровневых систем.

На основе анализа полученных результатов сделаны следующие выводы:

1. Аномалии температурных зависимостей теплоёмкости и теплового расширения в широкой области низких температур, обусловлены

- переходом боридов в магнитоупорядоченное (антиферромагнитное) состояние, а также влиянием кристаллического электрического поля.
2. При переходе в антиферромагнитное состояние в системе атомных магнитных моментов ионов  $R^{3+}$  устанавливается ближний порядок. Об этом свидетельствует малая величина энтропии магнитного превращения, рассчитанная интегрированием зависимости  $\frac{\Delta C_m(T)}{T}$ , которая оказывается заметно меньше величины  $R \cdot \ln(2J+1)$  ( $J$  – квантовое число момента импульса электронов иона  $R^{3+}$ ) – максимально возможного изменения энтропии системы атомных магнитных моментов ионов  $R^{3+}$  при магнитном превращении.
  3. Размытая аномалия Шоттки на температурной зависимости теплоёмкости и дополнительный отрицательный вклад в тепловое расширение боридов  $RB_{50}$  обусловлены действием кристаллического электрического поля.
  4. Полагая, что выявленная аномалия теплового расширения боридов обусловлена влиянием кристаллического поля, определены параметры Грюнайзена, соответствующие переходам в системе ионов  $R^{3+}$  между основным и возбужденными мультиплетами.
  5. Установлено, что метод совместного анализа калориметрических и рентгеновских данных в широком интервале низких температур в модели Дебая-Эйнштейна позволяет адекватно определять характеристики динамики кристаллической решётки изучаемых боридов различного состава.
  6. Выявленные аномально большие величины теплоёмкости диамагнитного борида лютеция  $LuB_{50}$  при самых низких температурах эксперимента маскируемые, очевидно, у других боридов изучаемого семейства аномалиями вследствие фазового превращения, обусловлены неупорядоченностью размещения атомов в борной подрешётке и, как следствие, стеклоподобным поведением низкотемпературных тепловых свойств. Эти аномалии удовлетворительно описываются приближением мягких атомных потенциалов.
  7. Установлено наличие специфического низкотемпературного вклада в теплоёмкость боридов  $RB_{50}$ , обусловленного возможностью занятия атомами редкой земли в ассиметричных полостях борной матрицы пространственно близких, но энергетически неэквивалентных состояний и образования, таким образом, двухуровневых систем в боридах  $RB_{50}$ .

### Основные результаты диссертации отражены в следующих работах:

1. Defect mode and crystal-electric-field effects on the thermal expansion and heat capacity of  $\text{RB}_{50}$  boride / V.V. Novikov, N.A. Zhemoedov [et al.] // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2017. V. 129. №1. P. 15–21 (0,45 п.л. / 0,15 п.л).
2. Negative thermal expansion and anomalies of heat capacity of  $\text{LuB}_{50}$  at low temperatures / V.V. Novikov, N.A. Zhemoedov [et al.] // *Dalton Transactions*. 2015. V. 44. №36. P. 15865–15871 (0,45 п.л. / 0,15 п.л).
3. Features of thermal and magnetic properties of nonstoichiometric  $\text{DyB}_{50}$  boride: the influence of the magnetic phase transition and crystal electric field / V.V. Novikov, N.A. Zhemoedov [et al.] // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2018. V. 449. P. 257–262 (0,38 п.л. / 0,12 п.л).
4. The influence of crystal electric field on thermal properties of non-stoichiometric  $\text{ErB}_{50}$  boride at low temperatures / V.V. Novikov, N.A. Zhemoedov [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. 2016. V. 684. P. 714–718 (0,3 п.л. / 0,1 п.л).
5. Specific features of the heat capacity and thermal expansion of icosahedral holmium boride  $\text{HoB}_{50}$  at temperatures of 2–300 K / V.V. Novikov, N.A. Zhemoedov [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. 2017. V. 724. P. 782–786 (0,31 п.л. / 0,1 п.л).
6. Anomalies in thermal expansion and heat capacity of  $\text{TmB}_{50}$  at low temperatures: magnetic phase transition and crystal electric field effect / V.V. Novikov, N. A. Zhemoedov [et al.] // *Dalton Transactions*. 2016. V. 45. №43. P. 17447–17452 (0,45 п.л. / 0,15 п.л).
7. Особенности тепловых свойств борида  $\text{DyB}_{50}$  при низких температурах / В.В. Новиков, Н.А. Жемоедов [и др.] // *Актуальные проблемы физики твердого тела-2016: Сборник докладов Международной научной конференции*. Минск, 2016. Т. 1. С. 58–60 (0,31 п.л. / 0,1 п.л).
8. Исследование теплоёмкости и теплового расширения икосаэдрического борида гольмия  $\text{HoB}_{50}$  при 2–300 К / В.В. Новиков, Н.А. Жемоедов [и др.] // *Термоэлектрики и их применения-2016: Сборник докладов Межгосударственной научной конференции*. Санкт-Петербург, 2016. С. 107–113 (0,31 п.л. / 0,1 п.л).

Жемоедов Николай Александрович

**Особенности фононной и магнитной подсистем редкоземельных боридов  
типа  $RV_{50}$  по данным калориметрического и рентгеновского  
исследований в области 2 – 300 К**

Автореферат

диссертации на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Подписано в печать 28.03.2018 г. Формат 60×84 1/16.

Объем 1,25 п.л. Печать на ризографе

Тираж 100 экз. Заказ № 65/06

РИО БГУ 241036 г. Брянск, ул. Бежицкая, 20