

На правах рукописи

Митрошенков Николай Васильевич

**Рентгеновское исследование динамики кристаллической
решётки тетраборидов редкоземельных элементов при
температурах 5 – 300 К**

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук



Москва – 2016

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

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

Официальные оппоненты: **Шамрай Владимир Федорович**,
доктор физико-математических наук, профессор,
ФГБУН Институт металлургии и материаловедения
им. А.А. Байкова Российской академии наук,
заведующий лабораторией кристаллоструктурных
исследований

Васильев Валерий Петрович,
доктор химических наук, Химический факультет
Московского государственного университета имени
М.В. Ломоносова, ведущий научный сотрудник
кафедры физической химии

Ведущая организация: ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники»

Защита состоится «28» сентября 2016 г. в 14 часов 30 минут на заседании диссертационного совета Д 212.141.17, созданного на базе ФГБОУ ВПО «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана» 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 « ____ » _____ 2016 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета,
кандидат технических наук, доцент



Лоскутов С.А.

Общая характеристика работы

Актуальность работы. Изучению соединений редкоземельных элементов и бора различного состава в последнее время уделяется все большее внимание. Вызвано это широким комплексом их физических, физико-химических, кристалло-химических свойств, которые представляют интерес как с научной точки зрения, так и в связи с их возможным практическим применением. Помимо интересных структурных свойств редкоземельные бориды проявляют широкий спектр весьма важных физических свойств; для большинства из них характерны магнитные фазовые переходы, ряд их свойств соответствует модели тяжелых фермионов. В ряде случаев редкоземельные ионы в боридов характеризуются переменной валентностью (SmB_6 , YbB_4).

Магнитные фазовые превращения, обнаруженные у большинства тетраборидов РЗЭ при низких температурах, вызывают наибольшее внимание исследователей. Большая часть известных публикаций посвящена анализу результатов исследования свойств магнитной подсистемы тетраборидов. В значительно меньшей степени до последнего времени исследованы особенности электронной, решеточной подсистем соединений RB_4 , несмотря на очевидную важность таких работ.

Исследования теплового расширения боридов RB_4 представлены в периодической литературе очень слабо. В большинстве работ приводятся параметры кристаллической решетки боридов при комнатной температуре без исследования их изменений в области фазовых переходов. Указанные проблемы в исследованиях свойств тетраборидов редкоземельных элементов и обуславливают **актуальность** проведения комплексного изучения их тепловых свойств в широкой низкотемпературной области.

Исследования в рамках работы было поддержано Министерством науки и образования РФ (проект РНП № 2.1.1/422 «Особенности электронной, фононной, магнитной подсистем редкоземельных соединений в температурной области 2-300 К»), Федеральной целевой программой «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг. (проект № 14.740.11.1163 «Исследование низкотемпературных свойств тугоплавких боридов с фрустрированной структурой»), Российским фондом фундаментальных исследований (проект №14-02-31692 мол_а «Особенности магнитных подсистем и динамики кристаллической решетки тетраборидов редкоземельных элементов»).

Целью работы является выявление особенностей динамики кристаллической решетки редкоземельных тетраборидов в широком интервале низких температур, включающем температуры магнитных фазовых превращений, а также, возможно, структурных превращений, установление закономерностей изменений характеристик теплового расширения RB_4 с температурой и составом боридов.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

1) получение и идентификация поликристаллических образцов тетраборидов редкоземельных элементов RB_4 ($R = La, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Lu$);

2) экспериментальное определение межплоскостных расстояний тетраборидов РЗЭ при температурах 4,2 – 300 К; расчет температурных зависимостей параметров кристаллической решетки и коэффициентов теплового расширения в температурном интервале 4,2 – 300 К; выявление аномалий температурных зависимостей параметров кристаллической решетки и коэффициентов теплового расширения тетраборидов, обусловленных фазовыми превращениями в рассматриваемом интервале температур;

3) выделение и анализ фононного, электронного и магнитного вкладов в тепловое расширение тетраборидов РЗЭ; оценка величин спонтанной магнитострикции;

4) экспериментальное исследование теплоёмкости не изученных ранее составов тетраборидов при 2 – 300 К (LaB_4, SmB_4);

5) сопоставление характеристик динамики кристаллической решетки редкоземельных тетраборидов, полученных из рентгенографических исследований, с результатами анализа литературных и полученных в настоящем исследовании калориметрических данных; установление закономерностей изменения характеристик динамики решётки RB_4 в зависимости от положения редкоземельного элемента в Периодической системе.

Научная новизна.

1. Впервые предпринято экспериментальное изучение температурных зависимостей параметров кристаллической решетки и коэффициентов теплового расширения системы 8 образцов тетраборидов РЗЭ в области 5 – 300 К, выявлены и проанализированы особенности изменения этих характеристик в области фазовых превращений; установлены закономерности изменения параметров магнитного и решеточного вкладов в тепловое расширение RB_4 в зависимости от порядкового номера металла в Периодической системе.

2. Впервые установлено наличие аномалий температурных зависимостей параметров решетки и коэффициентов теплового расширения большинства магнитных тетраборидов, обусловленных магнитными и структурными превращениями.

3. Выявлены области отрицательного теплового расширения, обусловленного особенностями фононных подсистем тетраборидов.

Теоретическая и практическая значимость работы. Экспериментальные величины параметров кристаллической решетки и коэффициентов теплового расширения тетраборидов при температурах 5 – 300 К, полученные в ходе исследования, могут быть использованы в различных физико-химических расчетах, войдут в справочную литературу.

Разработанный в ходе исследований метод совместного анализа рентгеновских и калориметрических данных, позволяющий адекватно определять характеристики фононных подсистем веществ, найдет применение

при проведении исследований динамики решётки веществ при низких температурах.

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

На первом этапе работы проводился синтез однофазных образцов тетраборидов РЗЭ. Для легких тетраборидов был использован метод дугового переплава, для тяжелых - метод боротермического восстановления в вакууме. Качество образцов подтверждалось химическим и рентгено-фазовым анализами.

На полученных образцах проводилось экспериментальное исследование теплового расширения в широком интервале температур (5 – 300 К) с использованием рентгеноструктурного анализа.

На образцах тетраборидов лантана и самария проводились измерения теплоёмкости в интервале температур 2 – 300 К. Метод измерения – абсолютный адиабатический с периодическим вводом тепла.

Положения, выносимые на защиту:

1) метод синтеза однофазных образцов тетраборидов РЗЭ из элементов и оксидов;

2) экспериментальные температурные зависимости параметров кристаллической решётки, коэффициентов теплового расширения изученных тетраборидов РЗЭ, их аномалии, обусловленные магнитными фазовыми превращениями;

3) экспериментальные температурные зависимости теплоёмкости тетраборидов лантана и самария при 2 – 300 К;

4) результаты совместного анализа рентгеновских и калориметрических данных о тепловых свойствах РЗ-тетраборидов при 5 – 300 К;

5) закономерности изменений характеристик динамики решётки тетраборидов РЗЭ с изменением состава и температуры.

Личный вклад соискателя. С участием соискателя синтезированы однофазные образцы тетраборидов La, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Lu. Лично соискателем выполнены все измерения параметров решётки изучаемых тетраборидов. С участием соискателя выполнены измерения теплоёмкости тетраборидов лантана и самария. Разработан метод совместного анализа калориметрических и рентгеновских данных. Лично соискателем выполнены расчеты термических характеристик тетраборидов, проанализированы выявленные закономерности, сформулированы основные результаты и выводы работы.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность полученных результатов обеспечивается применением современных методов исследования, сравнением полученных результатов с данными исследований зарубежных и отечественных авторов.

Результаты работы были представлены на Всероссийском конкурсе научно-исследовательских работ студентов и аспирантов в области физических наук в рамках Всероссийского фестиваля науки (г. Томск, 2011 г.) и на 7 конференциях: Международная научная конференция: Актуальные проблемы

физики твердого тела ФТТ-2009 (Минск, 2009), II-я Международная Самсоновская конференция Материаловедение тугоплавких соединений (Киев, 2009), 18-я Всероссийская межвузовская научно-техническая конференция студентов и аспирантов Микроэлектроника и информатика–2011, (Зеленоград, 2011), 2nd International Conference for Young Scientists Low Temperature Physics - 2011, (Харьков, 2011), Актуальные проблемы физики твердого тела ФТТ-2011(Минск, 2011), Актуальные проблемы физики твердого тела ФТТ-2013 (Минск, 2013), The 18th International Symposium on Boron, Borides and Related Materials (Honolulu, USA, 2014).

По результатам работы опубликовано 6 статей в рецензируемых журналах.

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 тетраборидов $RВ_4$. Рассмотрены особенности кристаллической структуры, электрические, магнитные и тепловые свойства тетраборидов. Также рассмотрены основные положения теории теплового расширения, методы исследования теплового расширения.

Как следует из литературного обзора свойств соединений $RВ_4$, основное внимание исследователей было направлено на исследование электрических и магнитных свойств тетраборидов РЗЭ. Исследованию теплового расширения, динамики кристаллической решётки $RВ_4$ посвящены единичные публикации. В ряде случаев исследована теплоёмкость при низких температурах. Для ряда составов отсутствуют сведения о теплоёмкости РЗ-тетраборидов при низких температурах.

Во второй главе описаны технология синтеза объектов исследования, аппаратура и методика проведения эксперимента. Приведены данные экспериментального исследования теплового расширения и теплоёмкости тетраборидов РЗЭ при 5 – 300 К.

Тетраборидную фазу образуют все РЗ-металлы за исключением европия.

Из анализа фазовых диаграмм следует, что тетрабориды можно поделить на 2 группы – легкие (La, Ce, Pr, Nd, Sm) и тяжелые ($R=Gd, Dy, Tb, Er, Ho, Tm, Lu$). Вследствие большого размера металлических атомов образование тетраборидов легких РЗМ термодинамически невыгодно, и боротермическим восстановлением в вакууме эти вещества не получают, образуются гексабориды и бораты. Лантаноидное сжатие приводит к тому, что образование тяжелых тетраборидов термодинамически более выгодно. Они имеют большую температуру плавления (по сравнению с гексаборидами РЗМ), плавятся конгруэнтно, из открытого максимума, без изменения состава, и могут быть получены любым способом. Тетрабориды лантана и самария получены в две

стадии. На первой стадии синтезировались гексабориды РЗМ боротермическим восстановлением в вакууме. На второй стадии полученные гексабориды дошихтовывались чистым металлом. Получение BV_4 проводили методом дугового переплава с вольфрамовым не расходующимся электродом на водоохлаждаемой медной подине в атмосфере аргона. синтезом из элементов.

Тетрабориды гадолиния, тербия, диспрозия, эрбия, гольмия, лютеция синтезированы боротермическим восстановлением металла из оксида в вакууме. Контроль содержания посторонних фаз проводился рентгенофазовым и химическими анализами.

Измерение теплоемкости соединений BV_4 осуществлялось на калориметре фирмы ООО «Термакс», реализующем классический адиабатический метод определения теплоемкости. Допускаемые значения относительной погрешности измерения в температурных диапазонах: 1,8-4,8 К – 3%, 4,8-40 К – 2%, 40-350 К – 0,5%.

Исследование теплового расширения кристаллической решетки тетраборидов боридов в области 5 – 300 К выполнено методом Дебая-Шеррера на порошке на аппарате ДРОН-7 с применением гелиевого криостата. Погрешность измерения параметров боридов – около $\pm 10^{-4}$ Å.

В ходе эксперимента измерены угловые положения дифракционных рефлексов боридов BV_4 на углах 2θ в интервале 140° – 155° при температурах от 4,2 до 300 К. По измеренным угловым положениям дифракционных максимумов 2θ с помощью формулы Вульфа-Брэгга рассчитаны межплоскостные расстояния d_{hkl} редкоземельных тетраборидов. По сглаженным значениям межплоскостных расстояний с использованием квадратичной формы для тетрагональной структуры рассчитаны параметры решетки, объём элементарной ячейки (Рисунок 1) и коэффициенты теплового расширения тетраборидов РЗМ

На кривых межплоскостных расстояний $d_{hkl}(T)$, параметров кристаллической решетки $a(T)$, $c(T)$ и объёма элементарной ячейки $V(T)$ магнитных тетраборидов выявлены аномалии вблизи фазовых переходов. В области температур магнитных превращений на зависимостях $\alpha_a(T)$ наблюдаются максимумы и минимумы, соответствующие температурам Нееля.

Как видно из Рисунка 1, на температурных зависимости объёма элементарной ячейки параметров кристаллической решётки тетраборида лютеция отсутствуют заметные аномалии во всей изученной температурной области. Лишь при самых низких температурах (5 – 15 К) виден небольшой минимум зависимостей $a(T)$, $c(T)$.

У тетраборида диспрозия было обнаружено, что при понижении температуры ниже T_{N2} характер дифракционной картины изменяется. В частности, рефлексы с индексами Миллера (214) и (271) изменили свою форму и разделились каждый на два самостоятельных рефлекса. Это подтверждает установленное ранее явление моноклинного искажения кристаллической решетки DuV_4 протекающего параллельно с процессом квадрупольного упорядочения.

Полученные экспериментальные величины угловых положений рентгеновских рефлексов тетраборида тербия в области 45 – 300 К

проанализированы нами по программе для тетрагональной кристаллической структуры. Также нами выявлено увеличение полуширины рефлекса (271) при температурах ниже 45 К, обусловленное переходом тетраборида тербия из тетрагональной структуры в орторомбическую.

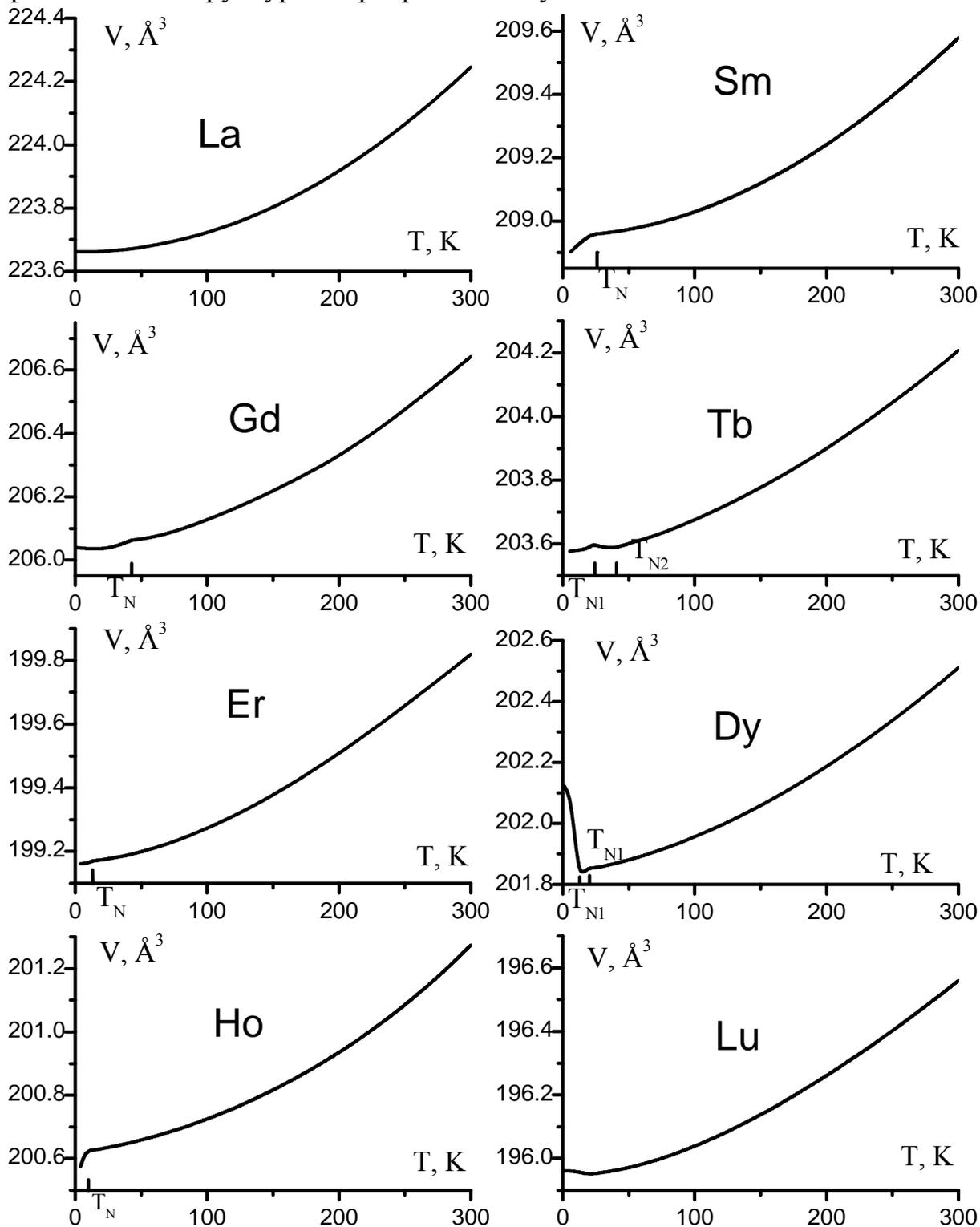


Рисунок 1. Объем элементарной ячейки тетраборидов РЗМ

В ходе исследования экспериментально получены данные о теплоёмкости тетраборидов лантана и самария в области 2 – 300 К (Рисунок 2).

Обращает на себя внимание своеобразное взаимное расположение кривых $C_p(T)$ тетраборидов лантана и лютеция (Рисунок 2).

На температурной зависимости теплоёмкости тетраборида самария наблюдается аномалия теплоёмкости вблизи магнитного перехода. Величина температуры магнитного упорядочения по результатам измерения теплоёмкости составляет 26,2 К.

Второе фазовое превращение в SmB_4 вблизи 7 К, обусловленное фрустрированностью спиновой системы, не проявляется явно на зависимости $C_p(T)$. Этому переходу соответствует точка перегиба температурной зависимости первой производной теплоёмкости по температуре (вставка на Рисунке 3.).

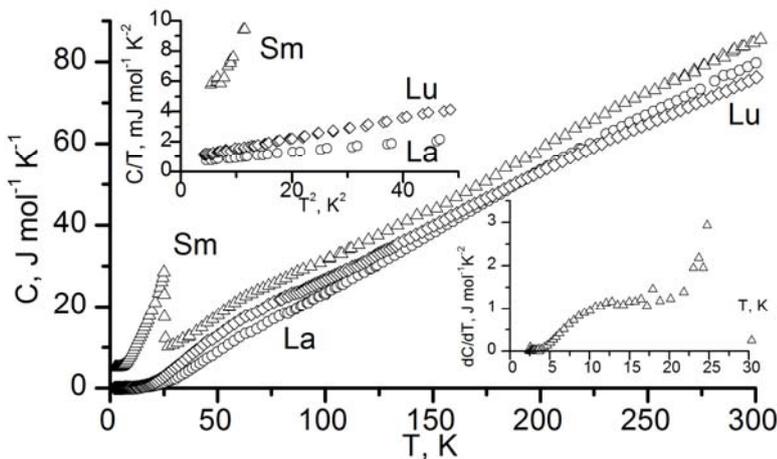


Рисунок 2. Температурная зависимость молярной изобарной теплоемкости тетраборида лантана, лютеция и самария (сдвинута на $5 \text{ J/mol}^{-1}\text{K}^{-1}$)

Рассмотрение теплоёмкости тетраборидов при низких температурах ($T < 10 \text{ K}$), где преобладает электронный вклад в теплоёмкость, позволило определить коэффициенты γ для лантана и самария. Для LaB_4 $\gamma = 0,0006 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-2}$ и для SmB_4 $\gamma = 0,0008 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-2}$.

Путем вычитания из полной теплоёмкости электронного вклада определена решеточная составляющая диамагнитного тетраборида лантана. Определение решеточного вклада в теплоемкость магнитного тетраборида проводилось с использованием метода соответствия.

Решеточные составляющие теплоёмкости могут быть интерполированы функцией вида:

$$C_{\text{lat}}(T) = \sum_i a_i D\left(\frac{\theta_{Di}}{T}\right) + \sum_k b_k D\left(\frac{\theta_{Ek}}{T}\right), \quad (1)$$

здесь D , E – дебаевские и эйнштейновские функции теплоёмкости; θ_{Di} , θ_{Ek} – соответствующие характеристические температуры; a_i , b_k – весовые множители, определяющие долю i -го (k -го) вклада в полную теплоёмкость.

Аппроксимация экспериментальных данных функцией (1) выявила различные варианты набора вкладов Эйнштейна и Дебая, удовлетворительно интерполирующие экспериментальные температурные зависимости

Третья глава посвящена анализу различных вкладов в теплоёмкость тетраборидов лантана и самария.

Изохорная теплоемкость тетраборидов при самых низких температурах может быть аппроксимирована следующим выражением: $C_v = \gamma T + \beta T^3$, здесь первое слагаемое представляет собой электронный вклад в теплоемкость, второе слагаемое – это суммарный антиферромагнитный и решеточный вклады.

теплоёмкости вещества. Чтобы устранить произвол в выборе параметров соотношения, определяющих вид фононного спектра изучаемых тетраборидов, мы руководствовались следующими условиями:

а) сумма величин a_i и b_k должна быть близка к единице;

б) набор значений a_i , b_k , θ_{D_i} , θ_{E_k} удовлетворительно описывает как теплоёмкость, так и его тепловое расширение.

Параметры аппроксимации решёточных составляющих теплоёмкости и теплового расширения LaB_4 , SmB_4 приведены в Таблице 1.

Таблица 1.

Параметры аппроксимации в модели Дебая-Эйнштейна

	a_1	θ_{D1}, K	a_2	θ_{D2}, K	b_1	θ_{E1}, K	b_2	θ_{E2}, K
LaB_4	0,15	420	0,018	230	0,12	177	0,73	890
SmB_4	0,175	445	0,015	240	0,11	181	0,72	920

Вычитанием из полной теплоёмкости тетраборида самария решеточного и электронного вкладов получены температурные изменения избыточной теплоёмкости. Величина избыточной энтропии $\Delta S(T)$ SmB_4 , рассчитанная интегрированием зависимости $\Delta C/T$, оказалась равной $20,03 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Это заметно больше максимально возможного изменения энтропии при упорядочении магнитных моментов ионов Sm^{3+} : $\Delta S_{m_{max}} = R \ln(2J+1) = R \ln 6 = 14,8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Это свидетельствует о присутствии ещё одной составляющей кроме магнитной в избыточной теплоёмкости SmB_4 . Пологий максимум на зависимости $\Delta C(T)$ в области 50 – 80 К мы отнесли на счёт влияния кристаллического электрического поля (CEF) на электронную подсистему ионов Sm^{3+} . Влияние CEF приводит к появлению вклада Шоттки в теплоёмкость SmB_4 , характерному для многих соединений редких земель.

Параметры расщепления f-уровня иона Sm^{3+} кристаллическим электрическим полем определены в приближении трехуровневого расщепления исходя из наилучшего соответствия расчётных и экспериментальных величин.

Энергетические уровни ионов содержащих нечетное число электронов расщепляются на $J+1/2$ дублетов. Для иона Sm^{3+} $J=5/2$, основное состояние шестикратно вырождено, расщепляется на три дублета. Величина расщепления δ оценивалась по температуре максимума аномалии $T_{\Delta C_{max}} \approx 0,4 \delta / k$.

Теплоёмкость, обусловленная электронными переходами между основным и возбуждёнными состояниями (теплоёмкость Шоттки) для трёхуровневой системы: может быть подсчитана:

$$C_{Sch} = \frac{R}{T^2} \frac{(n_1 \delta_1^2 e^{-\frac{\delta_1}{kT}} + n_2 \delta_2^2 e^{-\frac{\delta_2}{kT}}) + n_1 n_2 (\delta_1 - \delta_2)^2 e^{-\frac{\delta_1 + \delta_2}{kT}}}{(1 + n_1 e^{-\frac{\delta_1}{kT}} + n_2 e^{-\frac{\delta_2}{kT}})^2},$$

здесь n_1 и n_2 – отношение кратностей вырождения 1-го и 2-го возбуждённых состояний к кратности вырождения основного состояния. Для SmB_4 $n_1=1$, $n_2=1$, $\delta_1/k=148 \text{ K}$, $\delta_2/k=280 \text{ K}$.

Магнитный вклад в теплоёмкость SmB_4 $\Delta C_m(T)$ определён вычитанием вклада Шоттки $C_{Sch}(T)$ из избыточной теплоёмкости $\Delta C(T)$. Величина

изменение энтропии магнитной подсистемы $\Delta S_m(T)$ при фазовых превращениях, близка к значению $R \ln 4$. Величина $R \ln 4$, к которой стремится зависимость $\Delta S_m(T)$ при повышении температуры, существенно ниже максимально возможного изменения энтропии магнитной подсистемы SmB_4 , равной $R \ln(2J+1) = R \ln 6$. Это свидетельствует о значительном влиянии фрустрированности системы магнитных моментов ионов Sm^{3+} на термодинамические свойства тетраборида самария, которое проявляется наличием остаточной (нулевой) энтропии системы атомных магнитных моментов $S_{res} = R \ln(2J+1) - R \ln 4 = R \ln 1,5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Четвертая глава посвящена анализу теплового расширения тетраборидов РЗЭ в области низких температур.

Выявленные особенности теплового расширения тетраборида лютеция проанализированы по результатам расчёта температурной зависимости параметра Грюнайзена.

В квази-гармоническом приближении величина параметра Грюнайзена γ представляет собой средневзвешенное γ_i i -х мод фононного спектра, где в качестве весовых множителей каждой моды выступают вклады этих мод в теплоёмкость: $\gamma = \sum_i^m c_i \gamma_i / \sum_i^m c_i$. Коэффициентам линейного расширения $\alpha_a(T)$, $\alpha_c(T)$ соответствуют две функции Грюнайзена γ_{\perp} , γ_{\parallel} , которые для тетрагональной структуры имеют вид:

$$\gamma_{\perp}(T) = \frac{V}{C_p} \{(c_{11} + c_{12})\alpha_a + c_{13}\alpha_c\}, \gamma_{\parallel}(T) = \frac{V}{C_p} \{c_{13}\alpha_a + c_{33}\alpha_c\},$$

здесь c_{xy} – адиабатические упругие константы, $C_p(T)$ – теплоёмкость. Рассчитанные по данным о тепловом расширении величины γ_{\perp} , γ_{\parallel} во всём исследованном температурном интервале близки.

Обращают на себя внимание особенности зависимостей $\gamma_{\perp}(T)$, $\gamma_{\parallel}(T)$: 1) отчётливый максимум около 25 К; 2) резкое падение с переходом в отрицательную область при дальнейшем понижении температуры.

Чтобы понять, какие факторы влияют на такое поведение зависимостей $\gamma_{\perp}(T)$, $\gamma_{\parallel}(T)$, мы рассчитали эти величины используя соотношения:

$$\gamma_{\parallel}(T) = \frac{k_1 C_{D1} \gamma_{\parallel 1} + k_2 C_{D2} \gamma_{\parallel 2} + k_3 C_{E1} \gamma_{\parallel 3} + k_4 C_{E2} \gamma_{\parallel 4}}{k_1 C_{D1} + k_2 C_{D2} + k_3 C_{E1} + k_4 C_{E2}}, \gamma_{\perp}(T) = \frac{k_1 C_{D1} \gamma_{\perp 1} + k_2 C_{D2} \gamma_{\perp 2} + k_3 C_{E1} \gamma_{\perp 3} + k_4 C_{E2} \gamma_{\perp 4}}{k_1 C_{D1} + k_2 C_{D2} + k_3 C_{E1} + k_4 C_{E2}},$$

здесь k_i – коэффициенты вкладов i -х мод в теплоёмкость (соотношение (1)); C_{Di} , C_{Ei} – дебаевские и эйнштейновские функции теплоёмкости, γ_{ij} – модовые параметры Грюнайзена.

Величины $k_i C_i$ тетраборидов лютеция, необходимые для расчётов по соотношениям, определены из анализа температурных зависимостей изохорных теплоёмкостей боридов. Наилучшее соответствие экспериментальным зависимостям $\gamma_{\perp}(T)$, $\gamma_{\parallel}(T)$ достигнутую при следующих величинах γ_i : $\gamma_1 = -5$; $\gamma_2 = -3$; $\gamma_3 = 9$; $\gamma_4 = 1.3$.

При подборе величин $\gamma_{\perp i}$, $\gamma_{\parallel i}$ установлено, что экспериментально выявленные особенности зависимостей $\gamma_{ji}(T)$ – явно выраженный максимум вблизи 25 К и резкий спад при дальнейшем понижении температуры воспроизводятся при

расчёте варьированием величин γ_{i1} , γ_{i3} . Частоты соответствующие вкладам с γ_{i1} , γ_{i3} , определяются характеристическими температурами θ_{D1} , θ_{E1} .

Мы сделали попытку устранить резкий спад зависимостей $\gamma_i(T)$ при самых низких температурах введением в рассмотрение электронного вклада в тепловое расширение LuB₄: $\gamma_{lat} = \frac{\gamma C(T) - \gamma_{el} C_{el}(T)}{C(T) - C_{el}(T)}$.

Однако даже при очень больших значениях электронного параметра Грюнайзена γ_{el} – до 100 единиц и более – заметного влияния электронного вклада на зависимость $\gamma_i(T)$ выявить не удалось. Следовательно, в изученном интервале температур величина вклада свободных электронов значительно меньше погрешности измерений. Поэтому электронный вклад в тепловое расширение тетраборидов РЗЭ при 5 – 300 К не учитывался.

Для вычисления решеточной составляющей теплового расширения тетраборидов, содержащих парамагнитный ион R³⁺ было использовано соотношение $\beta_{LuB_4}(T)/C_{LuB_4}(T) = \beta_{RB_4lat}(T)/C_{RB_4lat}(T)$. Для тетраборида самария в качестве диамагнитного образца сравнения использовался тетраборид лантана.

Анализ температурных зависимостей решеточных составляющих теплового расширения выполнен с привлечением приближения, изложенного Mukherjee G. T. который учитывает трёх- и четырёхфононные взаимодействия для описания ангармонического потенциала.

Ангармонический потенциал в этом приближении имеет вид:

$$U(x) = cx^2 - gx^3 - fx^4,$$

где cx^2 – гармоническая компонента, gx^3 – член описывающий асимметрию взаимного отталкивания атомов, fx^4 – член описывающий сглаживание колебаний при больших амплитудах.

Для акустических фононов принято дебаевское приближение; оптические фононы рассмотрены в модели Эйнштейна. В соответствии с принятой моделью относительное изменение объёма элементарной ячейки определяется, как:

$$\frac{\Delta V(T)}{V(T_0)} = \frac{x_T - x_{T_0}}{x_{T_0}}.$$

В принятом приближении, без учёта вклада свободных электронов, x_T определяется соотношением:

$$x_T = \frac{3g}{4c^2}(\varepsilon - G\varepsilon^2 - F\varepsilon^3) \quad , \quad x_{T_0} = \frac{3g}{4c^2}[\varepsilon - (\frac{15g^2}{16c^3} - \frac{8f}{c^2})\varepsilon^2 - (\frac{15g^2f}{4c^5} - \frac{8f^2}{c^4})\varepsilon^3]$$

где ε для тетраборидов имеет вид:

$$\varepsilon = 3k_1 k_b T \left(\frac{T}{\theta_{D1}}\right)^3 \times \int_0^{\frac{\theta_{D1}}{T}} \frac{z^3 dz}{e^z - 1} + 3k_2 k_b T \left(\frac{T}{\theta_{D2}}\right)^3 \times \int_0^{\frac{\theta_{D2}}{T}} \frac{z^3 dz}{e^z - 1} + k_3 \frac{k_b \theta_{E1}}{e^{\theta_{E1}} - 1} + k_4 \frac{k_b \theta_{E2}}{e^{\theta_{E2}} - 1}$$

Здесь θ_{D1} , θ_{D2} , θ_{E1} , θ_{E2} – характеристические температуры Дебая и Эйнштейна; x , c , g , f – коэффициенты при гармонической и ангармонической компонентах обменного потенциала $U(x) = cx^2 + gx^3 + fx^4$; $T_0 = 300$ К. k_i – модовые весовые коэффициенты.

Мы выбрали такие комбинации θ_{Di} , θ_{Ei} , которые удовлетворяли двум условиям:

- набор θ_{Di}, θ_{Ei} , наилучшим образом описывает как зависимости $C_{Vlat}(T)$, так и $\Delta V(T)/V(T_0)$;
- сумма модовых коэффициентов близка к 1.

Удовлетворительного описания температурных зависимостей теплоёмкости и теплового расширения удалось добиться комбинацией двух дебаевских и двух эйнштейновских температур (Рисунок 3).

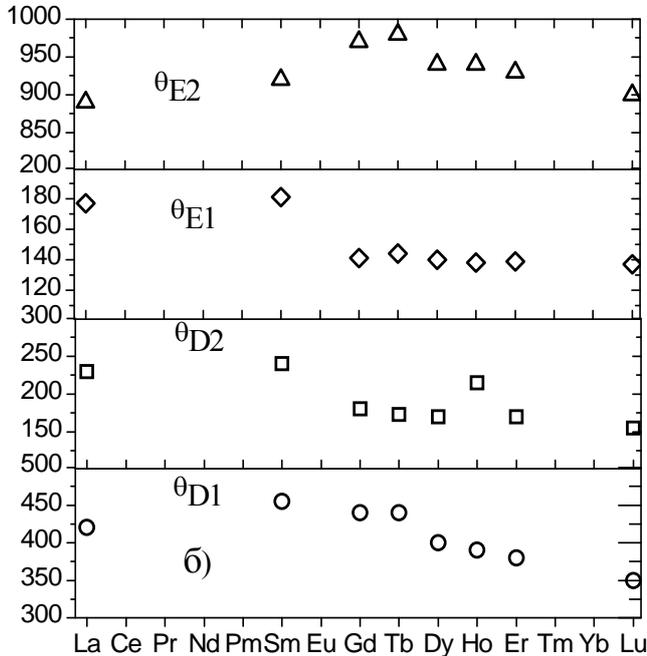


Рисунок 3. Характеристические температуры Дебая и Эйнштейна тетраборидов РЗЭ по данным теплоёмкости и теплового расширения

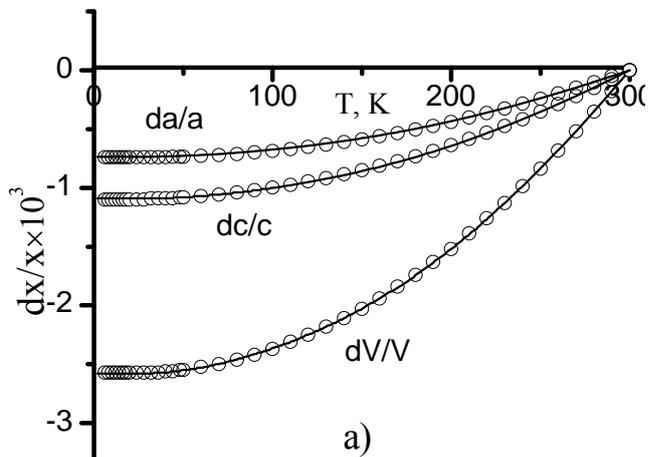


Рисунок 4. Относительное изменение параметров и объёма элементарной ячейки тетраборида лантана; Кружки – экспериментальные данные, сплошная – расчёт в приближении Дебая-Эйнштейна

Очевидно, колебания с температурами θ_{D1}, θ_{E1} следует приписать колебаниям атомов металла. Колебания с характеристическими температурами θ_{D2} соответствуют колебания на связях металл бор R-Me. Эйнштейновский вклад с высоким значением характеристической температуры θ_{E2} соответствует колебаниям атомов бора в октаэдрах B_6 .

Как видно из Рисунка 4, имеют место слабо убывающие зависимости $\theta_i(N)$. На величины θ_i оказывают конкурирующее воздействие возрастающая с увеличением N масса иона R^{3+} (её рост снижает θ_i), и явление лантаноидного сжатия кристаллической решётки, увеличивающее величины θ_i . Как следует из Рисунок 4, первый из указанных факторов оказывает преобладающее воздействие на динамику решётки тетраборидов RB_4 .

Магнитный вклад в тепловое расширение боридов RB_4 рассчитан вычитанием решёточной составляющей из полных величин параметров решётки $a(T), c(T)$ и объёма элементарной ячейки $V(T)$:

$$\Delta a_m(T) = a(T) - a_{lat}(T), \Delta c_m(T) = c(T) - c_{lat}(T), \Delta V_m(T) = V(T) - V_{lat}(T)$$

Рассчитаны относительные изменение указанных величин, представляющие собой линейные $\lambda_a(T) = \Delta a_m(T)/a_0, \lambda_c(T) = \Delta c_m(T)/c_0$ и объёмную $\omega(T) = \Delta V_m(T)/V_0$

спонтанные магнитострикции. Величины a_0 , c_0 , V_0 получены простой графической экстраполяцией зависимостей $a_{lat}(T)$, $c_{lat}(T)$, $V_{lat}(T)$ к абсолютному нулю.

Тепловое расширение изученных тетраборидов РЗЭ проявляет отчётливую анизотропию: относительные изменения параметров решётки в ходе процессов магнитного упорядочения $\lambda_a(T)$, $\lambda_c(T)$ заметно отличается по величине, а в ряде случаев и по знаку (SmB_4 , DyB_4).

Нами сделана попытка сопоставления аномалий теплового расширения боридов RB_4 при магнитных фазовых превращениях с аномалиями их теплоёмкостей. На Рисунке 5 сопоставлены температурные изменения энтропийного параметра порядка ε , рассчитанные из данных о теплоёмкости (Рисунок 5, а) и изменения величины спонтанной магнитострикции ω/ω_0 определённые из (Рисунок 5, б) рентгеновских данных на примере GdB_4 . Степень упорядоченности (энтропийный параметр порядка) в системе атомных магнитных моментов ионов Gd^{3+} может быть количественно охарактеризована величиной:

$$\varepsilon = \frac{R \ln(2J+1) - S_0 - \Delta S_m(T)}{R \ln(2J+1) - S_0}$$

где J – квантовое число полного момента импульса электронов иона R^{3+} , $R \ln(2J+1)$ – максимальное молярное изменение энтропии системы атомных магнитных моментов при нарушении антиферромагнитной упорядоченности, S_0 – остаточная (нулевая) энтропия, обусловленная фрустрированностью магнитной подсистемы борида, $-\Delta S_m$ изменение энтропии магнитной подсистемы ионов R^{3+} .

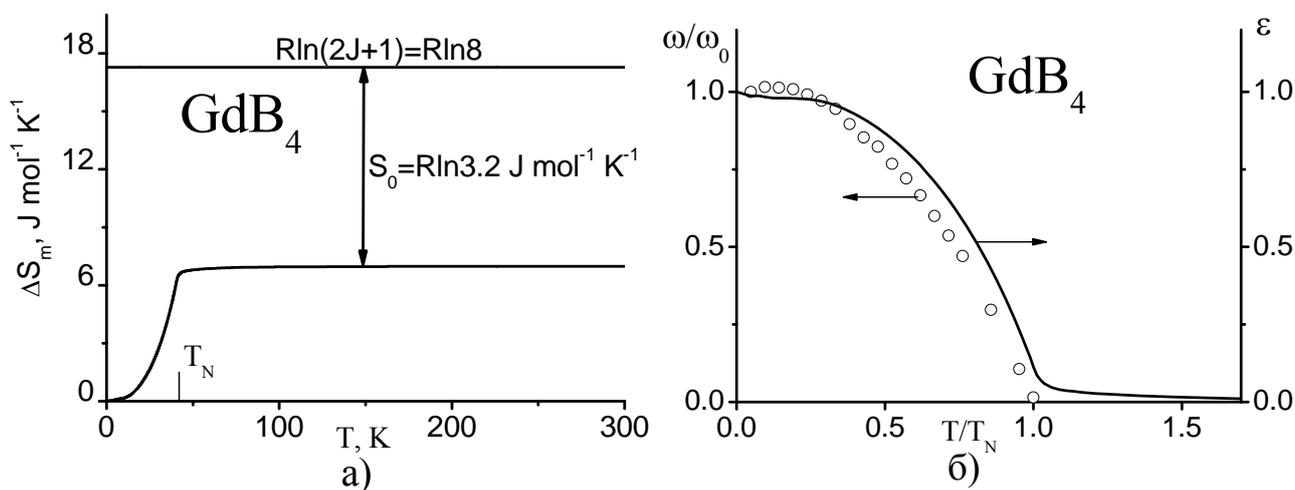


Рисунок 5. Изменение энтропии магнитной подсистемы ионов Gd^{3+} (а); относительные величины объёмной спонтанной магнитострикции $\omega(T)/\omega_0$ и энтропийный параметр порядка ε тетраборида гадолиния (б)

Как видно из Рисунка 5, б, зависимости величин ω/ω_0 и ε от относительной температуры T/T_N близки и по характеру, и по абсолютным величинам. А если учесть значительную погрешность в определении величин ω/ω_0 (до 20 – 30%), то соответствие зависимостей ω/ω_0 и $\varepsilon(T)$ следует признать вполне удовлетворительным.

Аналогичное вполне удовлетворительное взаимное соответствие зависимостей $\omega(T)/\omega_0$ и $\varepsilon(T)$ имеет место для образцов HoB_4 , ErB_4 .

Не смотря на то, что значительная погрешность в определении величин ω/ω_0 позволяет рассматривать зависимости $\omega(T)/\omega_0$ и $\varepsilon(T)$ как близкие, их различие для SmB_4 довольно заметно. Это, по-видимому, обусловлено различием по знаку величин линейных спонтанных магнитострикций.

Процессы магнитного упорядочения в тетраборидах тербия и диспрозия сопровождаются ромбоэдрическим искажением решётки, что приводит к сложной зависимости от температуры величин линейной и объёмной магнитострикций. Сопоставление с энтропийным параметром порядка в этих случаях не представляется возможным.

Таким образом, в результате совместного рассмотрения аномалий теплоёмкости и теплового расширения тетраборидов РЗЭ, обусловленных переходами из парамагнитного в антиферромагнитное состояние установлено:

1) Линейная спонтанная магнитострикция в тетраборидах характеризуется явно выраженной анизотропией;

2) Величины спонтанной объёмной магнитострикции $\omega(T)/\omega_0$ могут быть рассмотрены в качестве параметра порядка в подсистеме атомных магнитных моментов ионов R^{3+} в случае, если переходы «парамагнетик - антиферромагнетик» протекают без искажения структуры.

Заключение

В ходе выполнения исследования получены однофазные порошкообразные образцы тетраборидов лантана, самария, гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия, лютеция.

Экспериментально исследованы закономерности теплового расширения тетраборидов РЗЭ в широком интервале температур (5–300 К) на рентгеновском дифрактометре ДРОН–7 методом Дебая – Шеррера с применением рентгеновского гелиевого криостата.

Впервые исследована теплоёмкость тетраборидов лантана и самария в интервале температур 2–300 К. Выявлено наличие остаточной (нулевой) энтропии системы атомных магнитных моментов ионов Sm^{3+} , обусловленной фрустрированностью магнитной подсистемы тетраборида самария; выявлена инверсия (пересечение) кривых теплоёмкости диамагнитных тетраборидов лантана и лютеция при $T_{\text{инв}} \approx 170$ К, обусловленная различным влиянием на теплоёмкость боридов массы РЗ – иона и явления лантаноидного сжатия при низких и повышенных температурах; обнаружены резкая аномалия теплоёмкости тетраборида самария при $T_N = 26$ К, обусловленная переходом в антиферромагнитное состояние, а также слабо выраженная аномалия вблизи 7 К вследствие квадрупольных орбитальных флуктуаций атомных магнитных моментов ионов Sm^{3+} .

На полученных температурных зависимостях параметров решётки тетраборидов выявлены области отрицательного теплового расширения, обнаружены аномалии, обусловленные магнитными фазовыми превращениями – переходами из парамагнитной фазы в антиферромагнитную.

Установлено, что в тетраборидах тербия и диспрозия магнитное фазовое превращение сопровождается структурным переходом (искажением) из тетрагональной в орторомбическую кристаллическую структуру. Выявлена анизотропия линейной спонтанной магнитострикции тетраборидов в области магнитных превращений; определены величины линейной и объёмной спонтанной магнитострикции.

Сопоставлением с данными для диамагнитных изоструктурных аналогов (LaB_4 для SmB_4 , LuB_4 – для тетраборидов РЗЭ от Gd до Er) рассчитаны и проанализированы температурные изменения регулярного (решётчного) вклада в тепловое расширение РЗ – тетраборидов.

Разработан подход для моделирования фононных спектров РЗ – тетраборидов в модели Дебая – Эйнштейна. Критерием адекватности подхода является удовлетворительное воспроизведение в рамках принятой модели экспериментальных температурных зависимостей теплоёмкости и теплового расширения при одинаковых значениях параметров модели. Определены параметры модели Дебая – Эйнштейна для описания решёточной составляющей теплового расширения тетраборидов.

Вычитанием решёточной составляющей отделён магнитный вклад в тепловое расширение тетраборидов РЗЭ, обусловленный процессами антиферромагнитного упорядочения. Рассчитаны температурные изменения линейной и объёмной спонтанной магнитострикции РЗ – тетраборидов. Установлено, что зависимость объёмной спонтанной магнитострикции $\omega(T) = \Delta V_m(T)/V_0$ от относительной температуры T/T_N обратна температурным изменениям энтропии магнитной подсистемы тетраборидов самария, гадолиния, гольмия, эрбия, и может быть принята в качестве параметра порядка при рассмотрении магнитного фазового перехода в указанных тетраборидах. Для тетраборидов тербия и диспрозия, магнитное превращение которых сопровождается структурными изменениями, зависимость $\omega(T)$ оказывается более сложной, и отмеченной выше корреляции не наблюдается.

Результаты проведённого исследования позволяют сделать следующие выводы:

- тетрабориды тяжелых (от Gd до Lu) РЗМ могут быть получены боротермическим восстановлением в вакууме. Вследствие большого размера металлических атомов образование тетраборидов легких (от La до Sm) РЗМ невыгодно; при боротермическом восстановлении легких РЗЭ из оксидов в вакууме образуются гексабориды и бораты; тетрабориды легких РЗЭ могут быть получены методом дугового переплава;

- в результате анализа температурных зависимостей параметра Грюнайзена тетраборидов не выявлено заметного влияния электронной подсистемы боридов на их тепловое расширение;

- предложенная модель Дебая-Эйнштейна позволяет удовлетворительно моделировать фононные спектры тетраборидов РЗЭ и аппроксимировать температурные изменения решёточных компонент теплоёмкости и теплового расширения комбинацией дебаевских и эйнштейновских вкладов; полученные в результате применения предложенного подхода величины дебаевских и

эйнштейновских характеристических температур тетраборидов удовлетворительно соответствуют данным, полученным с помощью рамановской спектроскопии; предложенный подход может быть применён для получения достоверных параметров динамики кристаллическое решётки веществ других классов на основе данных об их термических свойствах;

- отрицательное тепловое расширение тетраборидов в области ниже 10 К обусловлено низкочастотными колебаниями подрешетки РЗ-ионов; при повышенных температурах ($T > 50$ К) всё большую роль начинают играть колебания на связях «бор-бор», которые могут быть рассмотрены в дебаевском приближении; преобладающее воздействие на частоты колебаний в металлической и борной подрешётках тетраборидов, а также на связях между подрешётками, оказывает масса РЗ-иона, по сравнению с явлением лантаноидного сжатия.

- фрустрированность магнитной подсистемы тетраборида самария приводит к появлению остаточной (нулевой) энтропии, величина которой характеризует неупорядоченность в системе атомных магнитных моментов Sm^{3+} при абсолютном нуле;

-магнитные фазовые превращения в редкоземельных тетраборидах, содержащих парамагнитные РЗ-ионы, проявляются в виде аномалий теплового расширения, приводящих к появлению спонтанной магнитострикции (линейной, объёмной); температурные изменения спонтанной магнитострикции для различных кристаллографических направлений демонстрируют явно выраженную анизотропию, отличаясь как по величине (GdV_4 , HoV_4 , ErV_4), так и по знаку (SmV_4 , TbV_4 , DyV_4).

В результате проведенного рентгеновского исследования динамики кристаллической решетки тетраборидов редкоземельных элементов в широкой низкотемпературной области (5 – 300 К) выявлены и проанализированы закономерности температурных изменений параметров решетки, коэффициентов теплового расширения, параметров Грюнайзена тетраборидов, выявлены аномалии указанных характеристик, обусловленные магнитными фазовыми превращениями. Результаты исследования послужат дальнейшему развитию теории конденсированного состояния, войдут в справочную литературу, могут быть использованы при разработке и конструировании приборов на основе тетраборидов РЗЭ.

Публикации по теме диссертации

1. Heat capacity and thermal expansion of gadolinium tetraboride at low temperatures / Mitroshenkov [et al.] // J. Appl. Phys. 2012. V. 111. P. 063907-5. (0,3 п.л. / 0,1 п.л.).
2. Новиков В.В., Митрошенков Н.В. Тепловое расширение тетраборида диспрозия. ФТТ. 2012. Т. 53. С. 1116–1119. (0,25/0,12 п.л.).
3. Thermal properties of TbV_4 / N.V. Mitroshenkov [et al.] // J. Therm. Anal. Calorim. 2013. V. 113. P. 779–785. (0,45 п.л. / 0,15 п.л.).

4. Low-temperature thermal properties and features of the phonon spectrum of lutetium tetraboride / N.V. Mitroshenkov et al. // *J. Alloys Compd.* 2014. V. 613. P. 170–174. (0,31 п.л. / 0,1 п.л.).
5. Novikov V.V., Mitroshenkov N.V., Matovnikov A.V. Peculiarities of electronic, phonon and magnon subsystems of lanthanum and samarium tetraborides. *J. Alloys Compd.* 2015. V. 646. P. 906–911. (0,31 п.л. / 0,1 п.л.).
6. Peculiarities of the lattice thermal properties of rare-earth tetraborides / N.V. Mitroshenkov [et al.] // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2015. V. 120. P. 1597–1602. (0,38 п.л. / 0,12 п.л.).
7. Характеристики электронной, магнитной и решеточной подсистем тетраборида гадолиния по данным о низкотемпературной теплоемкости / Н.В. Митрошенков [и др.] // *Актуальные проблемы физики твердого тела-2009: Материалы международной научной конференции.* Минск: Вараксин А.Н., 2009. Т. 1. С. 110–113. (0,19 п.л. / 0,06 п.л.).
8. Получение однофазных тетраборидов легких (La-Nd) РЗМ. / Н.В. Митрошенков [и др.] // *Материаловедение тугоплавких соединений: конференция: Тезисы докладов II-ой Международной Самсоновская научной конференции.* Киев (Украина), 2010. С.41. (0,06 п.л. / 0,02 п.л.).
9. Low-temperature heat capacity and thermal expansion of GdB_4 / N.V. Mitroshenkov [et al.] // *Low temperature physics - 2011: Abstract book of 2nd International Conference for Young Scientists.* Kharkov (Ukraine), 2011. P.79. (0,06 п.л. / 0,02 п.л.).
10. Митрошенков Н.В., Морозов А.В. Низкотемпературные тепловые свойства тетраборида тербия (тезисы). // *Микроэлектроника и информатика: Тезисы докладов 18-ой Всероссийской межвузовской научно-технической конференции студентов и аспирантов Всероссийской научной конференции.* Москва: ИПК МИЭТ, 2011. С. 45. (0,06 п.л. / 0,02 п.л.).
11. Калориметрические и рентгеновское исследование свойств тетраборида гольмия HoB_4 в широком интервале низких температур/ Н.В. Митрошенков [и др.] // *Актуальные проблемы физики твердого тела- 2011: Материалы международной научной конференции.* Минск: Вараксин А.Н., 18-21 октября 2011. Т. 2. С. 257–259. (0,19 п.л. / 0,06 п.л.).
12. Тепловые свойства тетраборидов редкоземельных элементов в интервале температур 2-300 К / Н.В. Митрошенков [и др.] // *Актуальные проблемы физики твердого тела-2013: Материалы международной научной конференции.* Минск: Ковчег, 15-18 октября 2013 г. Т. 1. С. 88–90. (0,19 п.л. / 0,06 п.л.).
13. The features of low-temperature thermal properties of LuB_4 / N.V. Mitroshenkov [et al.] // *The 18th International Symposium on Boron, Borides and Related Materials: Book of program and abstract.* Honolulu (Hawaii, USA), 31.08-05.09.2014. P. 120. (0,06 п.л. / 0,02 п.л.).

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Подписано в печать 06.06.2016 г. Формат 60×84 1/16.

Объем 1,25 п.л. Печать на ризографе

Тираж 100 экз. Заказ № 61/05

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