

Аномалии теплового расширения редкоземельных диборидов в области температур магнитных фазовых превращений

© В.В. Новиков, Т.А. Чукина, А.А. Вережкин*

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

* Electrical Engineering Department, University at Buffalo,
SUNY, Amherst, N.Y., USA

E-mail: vnovikov@mail.ru

(Поступила в Редакцию 15 января 2009 г.
В окончательной редакции 23 апреля 2009 г.)

Исследованы температурные изменения параметров кристаллической решетки $a(T)$, $c(T)$ и коэффициентов термического расширения редкоземельных диборидов RB_2 ($R = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$) в интервале температур 4.2–300 К. Выявлено аномальное поведение зависимостей $a(T)$ и $c(T)$ в окрестности температур ферромагнитных превращений T_C , коррелирующее с температурными зависимостями теплоемкости. Установлено, что величины магнитного вклада в тепловое расширение диборидов $\Delta a_m(T)$ возрастают с увеличением температуры, стремясь к постоянным величинам при $T \gg T_C$; магнитные составляющие $\Delta c_m(T)$ уменьшаются для всех исследованных диборидов, также стремясь к постоянным значениям при повышенных температурах. По зависимостям $\Delta a_m(T)$ и $\Delta c_m(T)$ определены величины обменных интегралов Y_a, Y_c для парамагнитных ионов металлов в редкоземельных диборидах.

1. Введение

Диборидная фаза RB_2 ($R = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$) в ряду редкоземельных элементов (РЗЭ) характерна для тяжелых РЗЭ, начиная с тербия. Дибориды некоторых легких редкоземельных элементов — Sm, Gd — синтезируются лишь при высоких давлениях [1]. Редкоземельные дибориды кристаллизуются в гексагональную структуру типа AlB_2 , в которой гексагональные слои атомов металла чередуются с графитоподобными слоями бора [2]. Большинство известных диборидов РЗЭ вблизи комнатной температуры — парамагнетики (диборид лютеция — диамагнетик). С понижением температуры соединения RB_2 переходят в ферромагнитное состояние (YbB_2 — в антиферромагнитное) [3,4]. Температуры Кюри диборидов тербия, диспрозия, гольмия, эрбия, тулия составляют 142, 46, 6.1, 12.8, 6.4 К соответственно [3]. Результаты исследования температурных зависимостей теплоемкости $c_p(T)$ некоторых RB_2 [4–6] свидетельствуют о сложном характере протекания процессов магнитного упорядочения в диборидах РЗЭ. Вместе с тем необходимо иметь в виду, что практически все известные исследования свойств RB_2 выполнялись на образцах, содержащих большее или меньшее количество посторонних фаз — оксидной, тетраборидной, фазы металла и т.д., — которые дают неконтролируемые вклады в такие интегральные характеристики, как например теплоемкость или намагниченность образца. Поэтому представляет интерес проведение рентгеновского исследования динамики кристаллической решетки диборидов РЗЭ в широкой температурной области, так как угловые координаты рентгеновских рефлексов диборидной фазы и их изменение с температурой в первом приближении

можно считать независимыми от присутствия малого количества посторонних фаз.

Целью настоящего исследования является изучение особенностей изменения параметров кристаллической решетки ферромагнитных редкоземельных диборидов в широкой области низких температур, выяснение влияния процессов магнитного упорядочения на динамику решетки RB_2 .

2. Эксперимент

Образцы RB_2 синтезированы через промежуточную гидридную фазу (DyB_2, HoB_2 [7]), а также с применением высоких давлений с последующим отжигом ($TbB_2, ErB_2, TmB_2, LuB_2$) [8]. Рентгенофазовый и химический анализ синтезированных образцов диборидов показал присутствие в них фаз металла, оксида, тетраборида общим количеством не более 3%. Эксперимент проведен на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3.0 в CoK_α -излучении. Температура в ходе опыта контролировалась термопарой „медь + 0.1% железа–хромель“, проградуированной по термометрам сопротивления ТСГ-1 и ТСПН-5 производства ВНИИФТРИ. Точность поддержания температуры — 0.2 К. Погрешность измерений параметров решетки $\Delta a = 0.0001 \text{ \AA}$, $\Delta c = 0.0004 \text{ \AA}$. Рентгеновский эксперимент проводился в автоматическом режиме под управлением специально разработанной компьютерной программы. В области температур 4.2–300 К экспериментально определены угловые положения двух рефлексов каждого диборида, по которым рассчитаны соответствующие межплоскостные расстояния и величины параметров a и c исследуемых диборидов (рис. 1). На рис. 1 явно видны

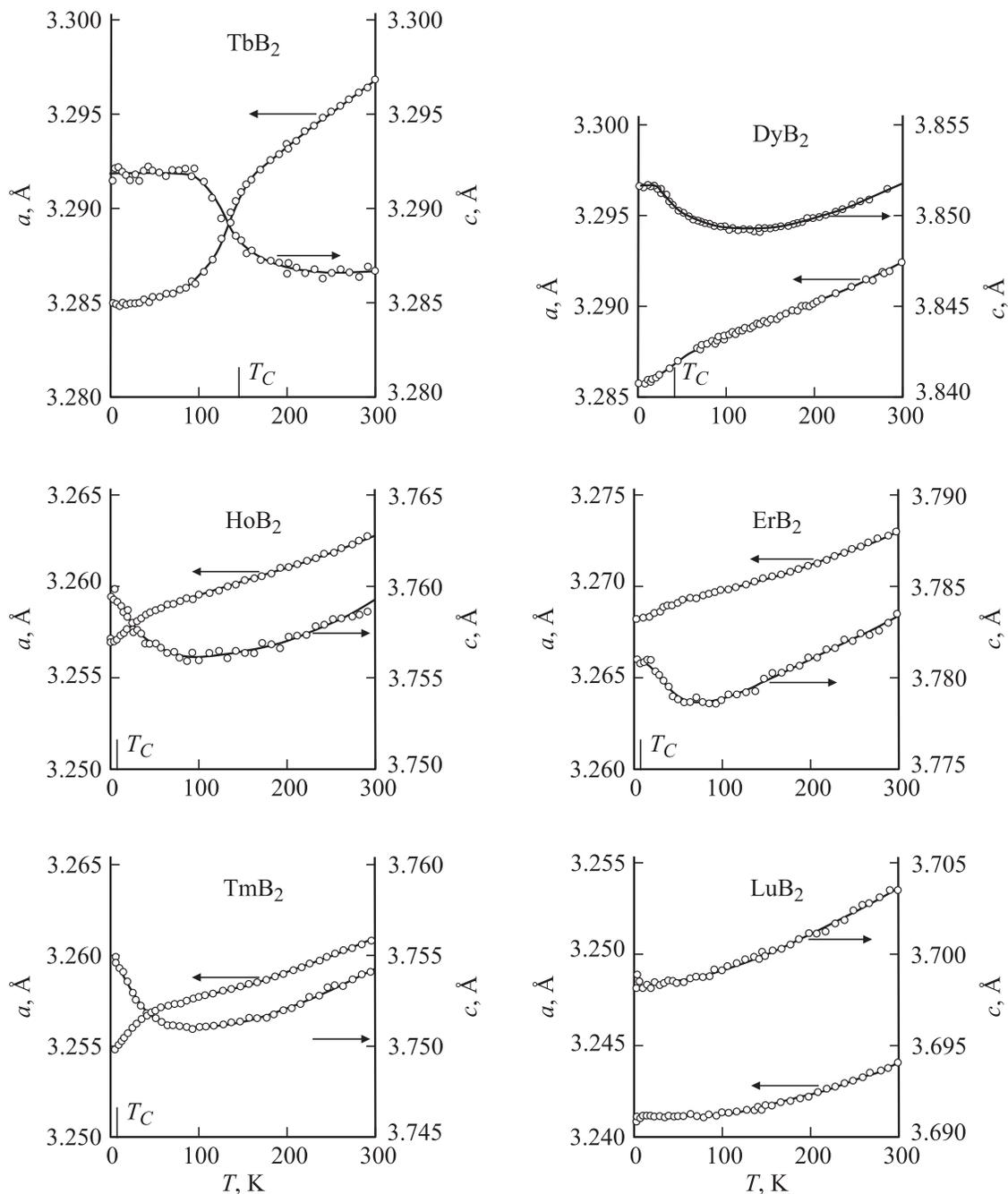


Рис. 1. Экспериментальные температурные зависимости параметров решетки a и c редкоземельных диборидов в области 4.2–300 К.

характерные особенности зависимостей $a(T)$ и $c(T)$ ферромагнитных диборидов. В области магнитного превращения наблюдаются аномальные изменения наклона зависимостей $a(T)$, при этом с ростом температуры величины $a(T)$ изучаемых диборидов увеличиваются. Величины $c(T)$ для большинства исследуемых диборидов с увеличением температуры сначала снижаются (для диамагнитного LuB_2 это снижение едва заметно и лежит практически в пределах погрешности эксперимента), достигают минимума и затем также начинают

расти. Величины $c(T)$ TbB_2 после снижения выходят на горизонтальный участок. Более явно особенности температурных изменений кристаллической решетки RB_2 проявляются на температурных зависимостях коэффициентов линейного и объемного теплового расширения $\alpha_a(T)$, $\alpha_c(T)$, $\beta(T)$ редкоземельных диборидов (рис. 2). В области температур магнитных превращений на зависимостях $\alpha_a(T)$ наблюдается максимум. При этом величины $\alpha_a(T)$ при всех исследованных температурах положительны. Величины $\alpha_c(T)$ в области фазового

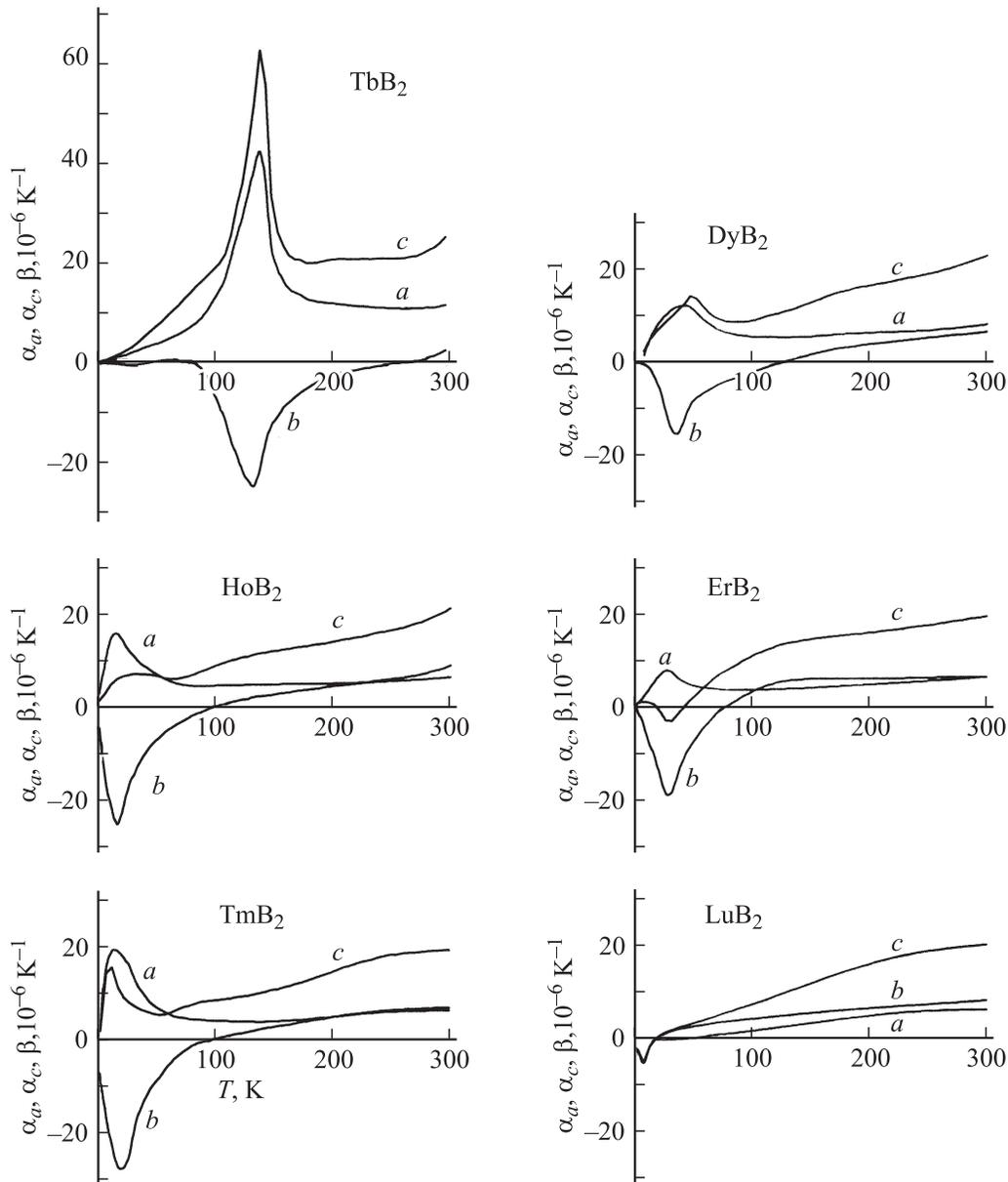


Рис. 2. Температурные изменения коэффициентов линейного α_a (a), α_c (b) и объемного β (c) расширения редкоземельных диборидов.

перехода отрицательны. Снижаясь, они достигают минимума, затем увеличиваются и переходят в область положительных значений. При этом максимум $\alpha_a(T)$ и минимум $\alpha_c(T)$ располагаются приблизительно симметрично относительно оси температур и соответствуют температуре фазового превращения. Характерно, что величины объемного коэффициента теплового расширения $\beta(T)$ RB_2 (за исключением ErB_2) во всем исследованном температурном интервале положительны. Максимум аномалии $\beta(T)$ соответствует аномалии теплоемкости диборидов (рис. 3).

Обращает на себя внимание отсутствие аномалий на зависимостях $\alpha_a(T)$, $\alpha_c(T)$, $\beta(T)$ диборидов диспрозия

и тербия, соответствующих резкой (DyB_2) и размытой (TbB_2) аномалиям температурных зависимостей теплоемкости $c_p(T)$ в области температур, больших температур Кюри этих соединений. Так как магнитные и структурные превращения в веществе проявляются отчетливо выраженными аномалиями как на зависимости его теплоемкости от температуры $c_p(T)$, так и на температурных зависимостях коэффициентов теплового расширения, то можно предположить, что выявленные ранее [5,6] высокотемпературные аномалии теплоемкости $c_p(T)$ TbB_2 и DyB_2 обусловлены влиянием посторонних фаз. Этот вывод согласуется с наблюдаемым превышением избыточной энтропии DyB_2 над теорети-

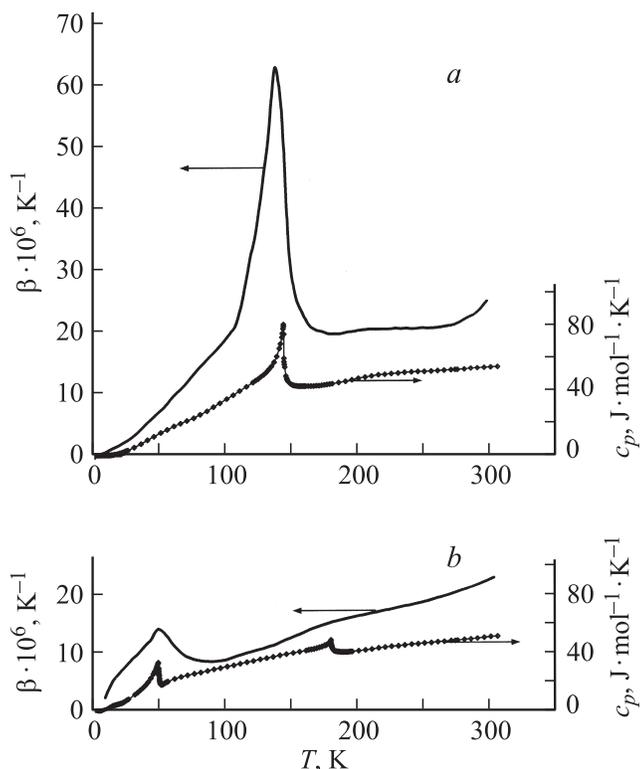


Рис. 3. Объемные коэффициенты теплового расширения β диборидов тербия (а) и диспрозия (б) в сопоставлении с температурными зависимостями их теплоемкости.

ческой величиной магнитной составляющей энтропии $R \ln(2J + 1)$ (J — квантовое число момента импульса электронов) [5].

3. Обсуждение результатов

В исследуемом интервале температур основными вкладами в тепловое расширение редкоземельных диборидов являются регулярный (решеточный) вклад, обусловленный колебаниями решетки, и вклад процессов нарушения ферромагнитного упорядочения (магнитный вклад). В первом приближении можно принять, что температурные изменения параметров a и c кристаллической решетки диборидов РЗЭ, обусловленные ангармонизмом колебаний атомов, приблизительно одинаковы и равны изменениям соответствующих параметров решетки диборида лютеция: $\Delta a_{RB_2}(T) = a_{LuB_2}(T) - a_{LuB_2}(0)$ и $\Delta c_{RB_2}(T) = c_{LuB_2}(T) - c_{LuB_2}(0)$. Здесь $a_{LuB_2}(0)$ и $c_{LuB_2}(0)$ — величины параметров a и c диборида лютеция при абсолютном нуле, полученные экстраполяцией зависимостей $a_{LuB_2}(T)$ и $c_{LuB_2}(T)$. Тогда изменения параметров решетки, обусловленные процессами в магнитной подсистеме диборидов, могут быть рассчитаны следующим образом: $\Delta a_m(T) = a_{RB_2}(T) - \Delta a_{RB_2}(T)$; $\Delta c_m(T) = c_{RB_2}(T) - \Delta c_{RB_2}(T)$ (рис. 4). Из рис. 2 и 4

следует, что если ангармонизм колебаний решетки RB_2 приводит к монотонному росту параметров a и c с температурой, то нарушение упорядоченности в системе атомных магнитных моментов редкоземельных ионов приводит к увеличению параметра a и уменьшению параметра c диборида. Величины $\Delta a_m(T)$ и $\Delta c_m(T)$ изменяются наиболее быстро вблизи температуры Кюри, а при дальнейшем увеличении температуры изменяются незначительно, стремясь к практически постоянным значениям.

Энергия взаимодействия E парамагнитного иона с ближайшими соседями в модели Гейзенберга пропорциональна числу соседей и скалярному произведению их спинов. В упорядоченном состоянии

$$E = zYs^2. \quad (1)$$

Здесь z — координационное число (для гексагональной структуры $z = 6$); s — спин иона; Y — обменный интеграл. Считая энергию взаимодействия в неупорядоченном состоянии (при $T \rightarrow \infty$) равной нулю, разность энергий этих состояний определяется соотношением (1) $\Delta E = zYs^2$. Обозначим $a_m(T) = a_0 + \Delta a_m(T)$, $c_m(T) = c_0 + \Delta c_m(T)$, где $\Delta a_m(T)$, $\Delta c_m(T)$ — изменения параметров решетки по сравнению с a_0 , c_0 за счет магнитного вклада. Полагая вероятность состояния иона, соответствующего параметрам $a_m(\infty) = a_\infty$ и $c_m(\infty) = c_\infty$, $f_\infty(T)$ равной $\exp(-\Delta E/kT)$ и соответственно вероятность состояния с параметрами a_0 и c_0 , $f_0(T)$ равной $(1 - \exp(-\Delta E/kT))$, получаем для температурных изменений магнитных составляющих параметров решетки редкоземельных диборидов

$$\begin{aligned} a_m(T) &= a_\infty \exp(-\Delta E/kT) + a_0(1 - \exp(-\Delta E/kT)), \\ c_m(T) &= c_\infty \exp(-\Delta E/kT) + c_0(1 - \exp(-\Delta E/kT)). \end{aligned} \quad (2)$$

Сплошными линиями на рис. 4 изображены температурные зависимости $\Delta a_m(T)$ и $\Delta c_m(T)$, рассчитанные по соотношениям (2). Величины a_∞ и c_∞ определяются из наилучшего соответствия эксперименту расчетных величин Δa_m и Δc_m при комнатной температуре ($T = 300$ К). Подгоночными параметрами при расчете являются величины обменных интегралов Y . Их значения, опреде-

Величины параметров a_0 , a_∞ , c_0 , c_∞ (Å) кристаллической решетки, параметры обменного взаимодействия Y_a/k , Y_c/k (К) редкоземельных диборидов

Параметр	TbB ₂	DyB ₂	HoB ₂	ErB ₂	TmB ₂
a_0	3.2849	3.2858	3.2571	3.2683	3.2548
a_∞	3.3136	3.2945	3.2630	3.2723	3.2615
c_0	3.8918	3.8516	3.7597	3.7810	3.7549
c_∞	3.8519	3.8394	3.7476	3.7749	3.7425
Y_a/k	4.5	2.6	1.7	5.3	6.0
Y_c/k	5.8	2.9	2.5	3.3	7.5

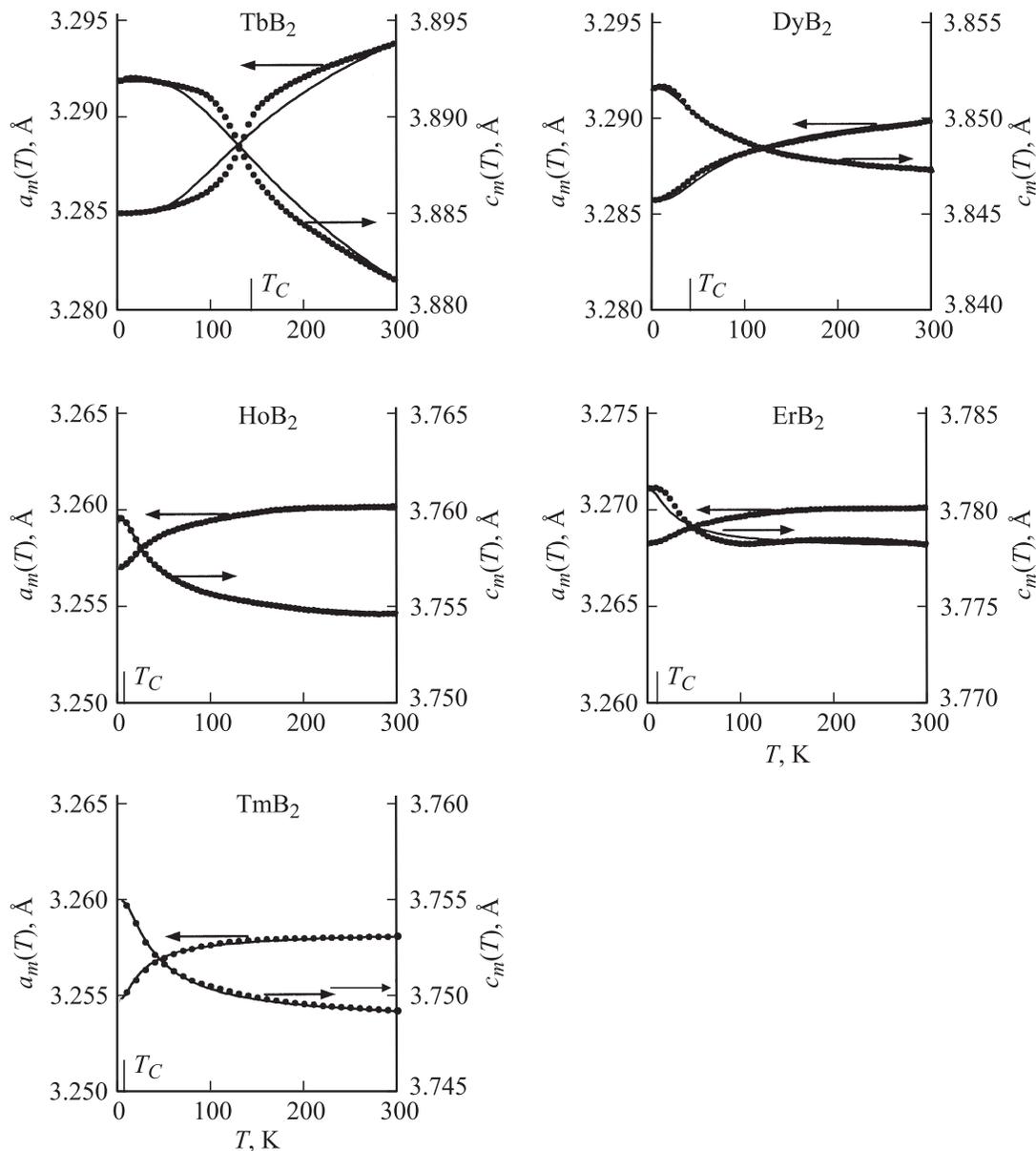


Рис. 4. Магнитные составляющие температурных изменений параметров решетки RB_2 . Точки — данные эксперимента, сплошные кривые — зависимости, рассчитанные в принятой модели.

ленные из условия наилучшего соответствия экспериментальным данным, приведены в таблице. На рис. 5 представлены величины Y изучаемых редкоземельных диборидов в зависимости от порядкового номера РЗЭ в Периодической системе. На этом же рисунке для сравнения приведены величины обменных интегралов, рассчитанных по данным о низкотемпературной теплоемкости [5,6,9] и намагниченности диборидов [1,3,10]. Как видно из рисунка, наблюдается качественное соответствие зависимостей $Y(N)$, определенных с помощью различных подходов. Количественные различия могут быть обусловлены оценочным характером расчетных соотношений закона „трех вторых“ Блоха для намагниченности и теплоемкости ферромагнетиков [11].

4. Заключение

В результате проведенного систематического исследования свойств кристаллической решетки редкоземельных диборидов в широком интервале низких температур, включающем температуры магнитных превращений, впервые изучены и проанализированы особенности температурных изменений параметров их кристаллической решетки, коэффициентов теплового расширения. Разделение вкладов фононной и магнитной подсистем в тепловое расширение RB_2 позволило проанализировать влияние магнитных фазовых превращений в ферромагнитных диборидах на динамику кристаллической решетки. Величины обменных интегралов Y , определенные из

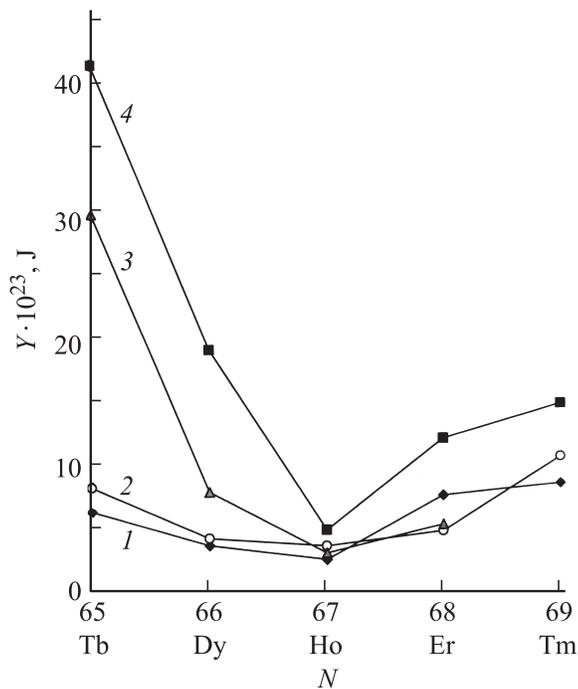


Рис. 5. Величины обменных интегралов Y_a (1), Y_c (2) (данные настоящей работы), значения обменных интегралов по данным о низкотемпературной теплоемкости (3) и намагниченности (4) редкоземельных диборидов в зависимости от порядкового номера металла в Периодической системе.

температурных изменений параметров решетки, изменяются с ростом порядкового номера металла аналогично соответствующим величинам Y , рассчитанным по низкотемпературным данным о теплоемкости и намагниченности редкоземельных диборидов. Для проверки валидности принятой модели представляется целесообразным исследование распределения электронной плотности в кристаллах RB_2 при возможно более низких температурах ($T = 4.2\text{ K}$) и вблизи комнатных температур ($T = 300\text{ K}$).

Список литературы

- [1] J.F. Cannon, D.M. Cannon, H.T. Hall. *J. Less-Common Metals* **56**, 83 (1977).
- [2] Свойства, получение и применение соединений. Справочник / Под ред. Т.Я. Косолаповой. Металлургия, М. (1986). 928 с.
- [3] K.H.J. Buschow. In: *Boron and refractory borides* / Ed. Matkovich. N.Y. (1977). P. 494.
- [4] M.A. Avila, S.L. Bud'ko, C. Petrovic, R.A. Ribeiro, P.C. Canfield, A.V. Tsvyashchenko, L.N. Fomicheva. *J. Cond. Matter* **1**, 1 (2002).
- [5] В.В. Новиков, А.В. Матовников. *Неорган. материалы* **44**, 176 (2008).
- [6] V.V. Novikov, A.V. Matovnikov. *J. Thermal Analysis Calorimetry* **88**, 597 (2007).
- [7] А.В. Матовников, А.А. Сидоров, С.В. Кузнецов, В.М. Андоралов, Т.А. Чукина, В.В. Новиков. В сб. докл. Междунар. научн. конф. „Актуальные проблемы физики твердого тела“. ФТТ-2005. Минск (2005). С. 352.
- [8] А.В. Матовников, В.С. Урбанович, Т.А. Чукина, А.А. Сидоров, В.В. Новиков. В сб. докл. Междунар. научн. конф. „Актуальные проблемы физики твердого тела“. ФТТ-2007. Минск (2007). С. 390.
- [9] В.В. Новиков, А.В. Матовников. *ЖФХ* **81**, 762 (2007).
- [10] V.V. Novikov, A.V. Matovnikov. *Int. Conf. „Euroboron 4“*, Bremen (2007). P. 121.
- [11] Ч. Киттель. *Введение в физику твердого тела*. Наука, М. (1978). 791 с.