

Теплоемкость, среднеквадратичные смещения атомов и коэффициент теплового расширения гексаборида европия

© Н.Н. Сирота, В.В. Новиков, А.А. Сидоров

Московский государственный университет природообустройства,
Москва, Россия
Брянский государственный педагогический университет,
241036 Брянск, Россия

(Поступила в окончательном виде 29 декабря 1998 г.)

Определены температурные зависимости теплоемкости $c_p(T)$, коэффициента термического расширения $\alpha(T)$ гексаборида европия и среднеквадратичные динамические смещения атомов Eu и В в области температур от гелиевых до комнатных (5–300 К).

Исследование выполнено при частичной поддержке Министерства общего и профессионального образования РФ (грант № 97-5-1.1-25).

Для проведения измерений синтезировано соединение EuB_6 из смеси тщательно перемешанных порошков оксида европия ОСЧ и химически чистого аморфного бора. Синтез проводился в вакууме при температуре ~ 2000 К по методике, изложенной в [1]. Рентгеноструктурный и фазовый анализ не выявил следов какой-либо посторонней фазы. Спектральный анализ образца не показал примесей углерода, кислорода, водорода, железа, вольфрама с точностью до 0.01%. Суммарное количество обнаруженных примесей алюминия, кремния, магния — около 0.3%.

Калориметрические измерения производились в низкотемпературном адиабатическом калориметре типа Нернста–Стрелкова с периодическим вводом тепла с шагом 0.3–1 К при низких (до 20 К) температурах и 3–5 К при более высоких температурах. Калориметрическая установка и методика измерений аналогичны описанным ранее [2]. Погрешность измерений при температурах до 20 К не превышает 1%, выше 20 К — около 0.3%. Разброс экспериментальных точек по отношению к сглаженной кривой меньше указанных погрешностей измерений.

Определение коэффициента теплового расширения осуществлялось по данным низкотемпературных рентгенографических измерений межплоскостных расстояний по методу Брегга–Брентано на порошковых образцах. Измерения проводились в низкотемпературной вакуумной рентгеновской камере в изотермических условиях с автоматической регулировкой температуры с точностью ± 0.2 К. Определялись положения и интенсивности рефлексов (411) и (410). Изменение межплоскостного расстояния d_{411} определено с точностью до $2 \cdot 10^{-5}$ Å. По температурной зависимости $d_{411}(T)$ определены изменения коэффициента линейного термического расширения (КЛТР) с погрешностью, не превышающей 2% при комнатной температуре. С понижением температуры ниже 100 К погрешность возрастает до 10%.

Для структуры EuB_6 атомы металла и бора имеют следующие координаты в единицах периода решетки: Eu(000); В ($\frac{1}{2}$ 0.207 $\frac{1}{2}$, 0.207 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$ 0.793 $\frac{1}{2}$, 0.793 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$,

$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 0.793, $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 0.207). Структурные факторы исследованных рефлексов имеют вид

$$|F_{410}|^2 = (f_{\text{Eu}} - 2.41f_{\text{B}})^2,$$

$$|F_{411}|^2 = (f_{\text{Eu}} - 0.126f_{\text{B}})^2.$$

Здесь атомный рассеивающий фактор при данной температуре f_i связан с атомным рассеивающим фактором f_{i0} при абсолютном нуле, среднеквадратичным смещением иона u_i^2 и вектором рассеяния $S = \sin \theta / \lambda$

$$f_{\text{B}} = f_{0\text{B}} \exp(-8\pi^2 u_{\text{B}}^2 S^2), \quad f_{\text{Eu}} = f_{0\text{Eu}} \exp(-8\pi^2 u_{\text{Eu}}^2 S^2).$$

По температурным зависимостям интенсивности рефлексов I_{hkl} рассчитаны величины среднеквадратичных динамических смещений атомов европия и бора.

На рис. 1 приведены экспериментальные значения изобарной теплоемкости EuB_6 . В интервале 0–10 К проявляется аномалия с острым максимумом при 9.41 К. Низкотемпературная часть кривой $c_p(T)$ представлена в увеличенном масштабе на вставке, на которой нанесены также данные из работы [3]. Как видно, результаты настоящего исследования хорошо согласуются с данными [3].

В области 0–8 К температурная зависимость теплоемкости ферромагнитного гексаборида европия аппроксимирована выражением

$$c_1(T) = a_e T + a_{f-m} T^{3/2} + a_l T^3$$

для температур 16–25 К, выше T_c

$$c_2(T) = a_e T + a_{p-m} T^{-2} + a_l T^3.$$

Здесь коэффициенты a_e , a_{f-m} , a_{p-m} , a_l определяют электронный, ферромагнитный, парамагнитный и решеточный вклады в теплоемкость [5]. Наилучшее согласие с данными эксперимента достигается при $a_e = 0.04 \text{ J/mol} \cdot \text{K}^2$, $a_{f-m} = 0.89 \text{ J/mol} \cdot \text{K}^{5/2}$, $a_{p-m} = 160 \text{ J} \cdot \text{K/mol}$, $a_l = 2.01 \cdot 10^{-4} \text{ J/mol} \cdot \text{K}^4$.

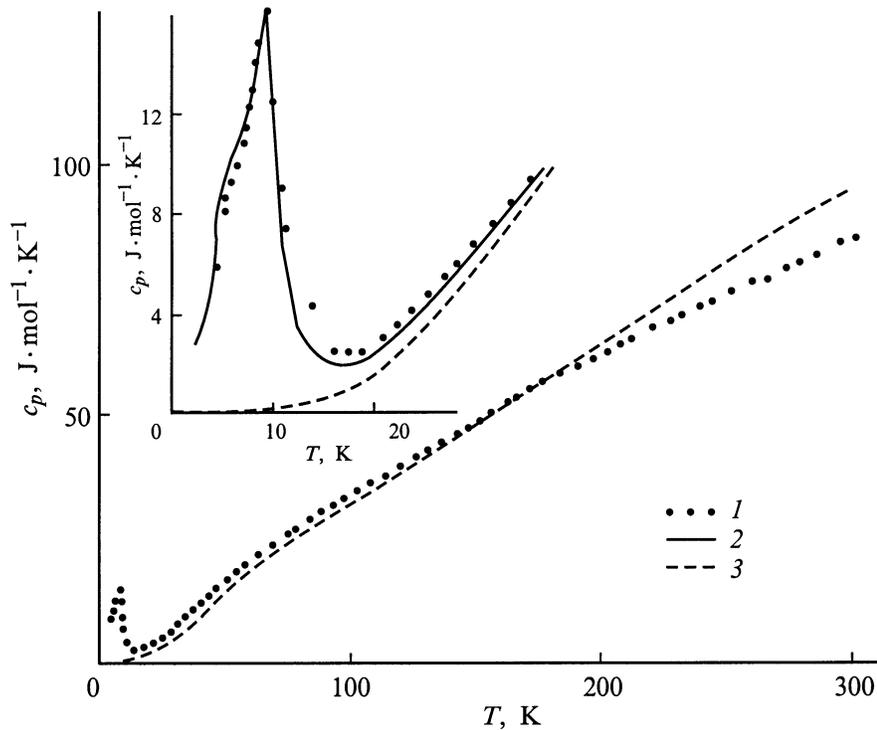


Рис. 1. Молярная теплоемкость EuB_6 . 1 — данные настоящей работы, 2 — [3], 3 — теплоемкость LaB_6 [4].

На рис. 2 показаны изменения межплоскостного расстояния d_{411} в зависимости от температуры. По зависимости $d_{411}(T)$ определены температурные изменения коэффициента линейного термического расширения $\alpha(T)$ (рис. 2). Во всем исследованном температурном интервале КТЛР EuB_6 положителен.

Температурные изменения интенсивности рефлексов I_{411} и I_{410} и рассчитанные по ним значения среднеквад-

ративных динамических смещений атомов европия и бора в решетке EuB_6 приведены на рис. 3.

На кривых температурной зависимости среднеквадратичных смещений ионов $\overline{u^2}(T)$ аномалия в области ферромагнитного превращения не выявлена. Возможно, это связано с незначительной разностью интенсивностей рефлексов при абсолютном нуле и при температурах магнитного превращения. Этот вопрос требует дальнейшего выяснения.

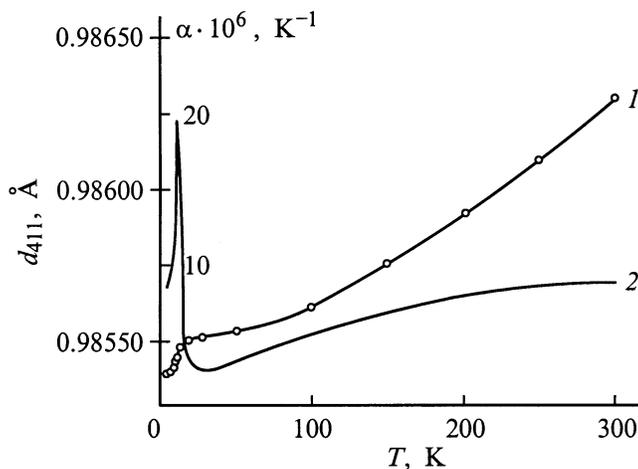


Рис. 2. Межплоскостное расстояние d_{411} EuB_6 (1) и коэффициенты линейного термического расширения $\alpha(T)$ (2).

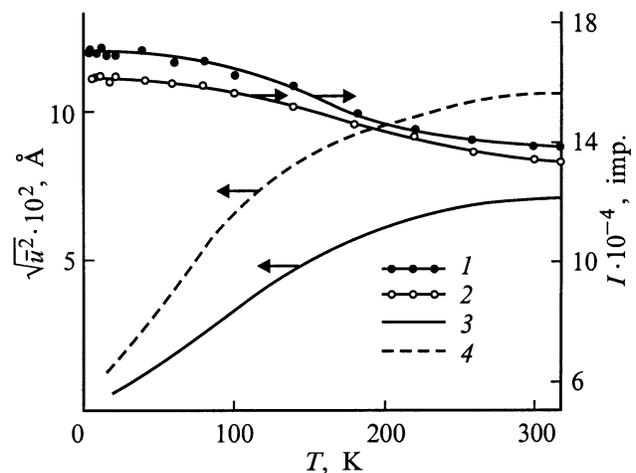


Рис. 3. Интенсивность рентгеновских рефлексов I_{411} и I_{410} (кривые 1 и 2 соответственно) и среднеквадратичные смещения атомов европия (3) и бора (4) в EuB_6 .

Список литературы

- [1] Г.В. Самсонов, Т.И. Серебрякова, В.И. Неронов. Бориды. Атомиздат. М. (1975). 375 с.
- [2] N.N. Sirota, A.M. Antjukhov, V.V. Novikov, V.A. Fjodorov. *Crystal Reseach and Technology* **17**, 3, 279 (1982).
- [3] T. Fujita, M. Suzuki, Y. Isikawa. *Solid State Commun.* **33**, 9, 947 (1980).
- [4] Н.Н. Сирота, В.В. Новиков, В.А. Винокуров, Ю.Б. Падерно. *ЖФХ* **72**, 11, 1967 (1998).
- [5] К.П. Белов. Магнитотепловые явления в редкоземельных магнетиках. Наука, М. (1990). 95 с.