

Фононные спектры и термодинамические свойства гексаборидов РЗЭ

© Н.Н. Сирота, В.В. Новиков*, И.М. Сирота, Т.Д. Соколовский**

Московский государственный университет природообустройства,
Москва, Россия

* Брянский государственный педагогический университет,
241036 Брянск, Россия

E-mail: tcopr@bgpi.bitmcsnit.bryansk.su

** Институт физики твердого тела и полупроводников Национальной Академии наук Белоруссии,
220072 Минск, Белоруссия

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 23 августа 2001 г.)

Фононные спектры $g(\nu)$ гексаборидов РЗЭ MB_6 рассчитаны в первом приближении $MB^* + B$ ($B^* = B_6$), без учета связи между атомами металла и бора, и в приближении, учитывающем эту связь. По зависимостям $g(\nu)$ рассчитаны температурные изменения теплоемкости, сопоставленные с экспериментальными величинами в области 5–300 К. Выявлено различное влияние колебаний на связях в подрешетках металла, бора и между подрешетками на величины термодинамических функций гексаборидов при низких и повышенных температурах.

Элементарная ячейка гексаборидов РЗЭ имеет структуру объемноцентрированного куба типа CsCl, в которой вершины куба занимают атомы РЗЭ, а центрирующим псевдоатомом является группа атомов B_6 .

На рис. 1 в качестве примера приведена структура гексаборида лантана. Указаны расстояния между атомами металла (М–М), бора (В–В) внутри центрирующего элементарную ячейку псевдоатома $B_6 = B^*$, а также между атомами бора В–В соседних элементарных ячеек.

Отличительной чертой элементарной ячейки структуры гексаборидов РЗЭ является наличие компактной группы атомов B_6 и тот факт, что расстояния В–В внутри этой группы оказываются несколько больше, чем длина связи между атомами бора соседних элементарных ячеек.

При рассмотрении динамики решетки гексаборидов РЗЭ учитываются связи между соседними атомами металла (М–М), металла и псевдоатома (М– B_6) связи внутри псевдоатома B_6 (В–В) и между группами B_6 соседних элементарных ячеек (В–В). Существенным является соотношение между суммарной энергией связей между атомами металла (М–М), бора (В–В) и металла и бора (М–В). Энергию атомизации гексаборидов РЗЭ можно рассматривать как сумму энергий атомизации подрешеток металла, бора и энергии связи М–В. В таблице приведены справочные значения энергий атомизации РЗ металлов, бора, B_6 и энергии образования соединений MB_6 , отнесенные к одному молю гексаборида [1,2]. Как видно из таблицы, грамматомная величина энергии образования соединения MB_6 , отнесенная к стандартным состояниям металла и бора, составляет существенно меньшую величину по сравнению с энергией атомизации РЗЭ и бора. В таблице указаны относительные доли энергий связи М–М от отношению к связям М–В и В–В соединений MB_6 .

Не рассматривая детально отдельные межатомные связи в элементарной ячейке, ограничимся далее двумя макроскопическими подходами к рассмотрению решеточной составляющей теплоемкости и других термо-

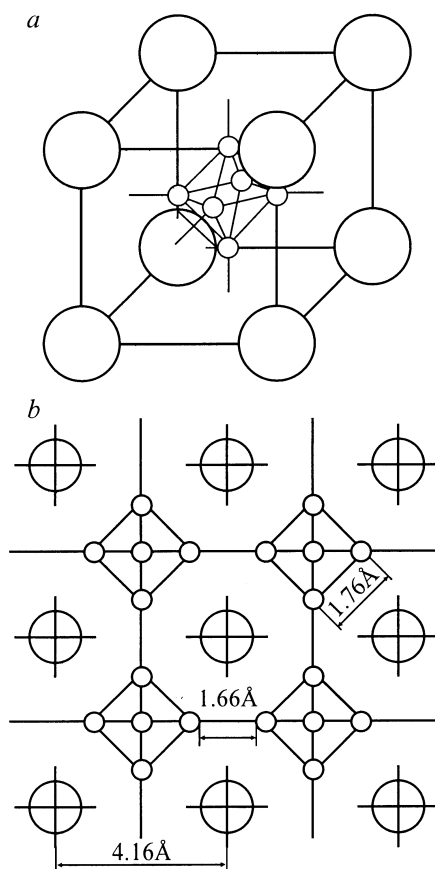


Рис. 1. Кристаллическая структура гексаборида лантана. *a* — элементарная ячейка LaB_6 , *b* — проекция структуры на плоскость XQY .

Характеристики гексаборидов РЗЭ, необходимые для расчета фононных спектров

Соединение	U_{0M} , kJ/mol	U_{MB_6} , kJ/mol	U_0 , kJ/mol	Доли энергий связи			Θ_M , К	Θ_B , К	Параметр решетки a , Å	Молярный объем MV^* , V_0 , cm ³	$\beta \cdot 10^6$, К ⁻¹	m	n
				η_1	η_2	η_3							
LaB ₆	431	470.4	535	1	1.23	1.31	205	1230	4.1563	43.2	15	4	12
CeB ₆	423	340.2	517	1	1.22	1.33	203	1293	4.1396	42.7	16.5	4	12
PrB ₆	455.6	418.3	489	1	1.38	1.58	210	1218	4.1327	42.5	16.8	4	12
NdB ₆	427.6	431.8	475.9	1	1.45	1.72	200	1170	4.1266	42.3	15	4	12
SmB ₆	208.7	456.1	417.2	1	2.0	2.70	210	1200	4.1334	42.5	13.5	4	12
EuB ₆	175.3	471.2	402.5	1	2.30	3.21	198	1383	4.1844	43.9	12	4	6
GdB ₆	397.5	481.7	514.4	1	1.29	1.42	212	1254	4.1066	41.92	17.4	4	12
TbB ₆	388.7	494.8	510.9	1	1.31	1.45	207	1025	4.1052	41.55	18	5	12
DyB ₆	290.4	504	462.4	1	1.59	1.94	208	1074	4.1008	41.4	18.6	5	14
B	562.7												

динамических свойств гексаборидов. Рассмотрим две подрешетки — металла и бора — в приближении двух дебаевских тел с параболическим фононным спектром, не учитывая при этом связи между ними. В качестве следующего приближения рассмотрим фононный спектр соединения металл–псевдоатом B^* (B_6) со структурой типа CsCl и дополним его функцией плотности колебательных состояний внутри псевдоатома B_6 .

1. Фононный спектр гексаборидов как суперпозиция дебаевских спектров подрешеток металла и бора

Дебаевский спектр колебательных состояний $g(\nu) = dn/d\nu$ однозначно определяется дебаевской характеристикической температурой Θ

$$g(\nu) = (9N/\Theta^3)(h/k)^3 \nu^2, \quad (1)$$

N — число частиц в системе, h, k — постоянные Планка и Больцмана.

Результирующий спектр соединения MB_6 получен при наложении независимых дебаевских спектров металла и бора

$$g_{MB_6}(\nu) = g_M(\nu) + g_B(\nu). \quad (2)$$

В таблице указаны характеристические температуры подрешеток редкоземельных элементов Θ_M и бора Θ_B , определенные ранее в работе [3] в результате анализа температурных зависимостей теплоемкости гексаборидов РЗЭ. На рис. 2 приведен результирующий фононный спектр гексаборида лантана, как суперпозиция спектров, рассчитанных по величинам характеристических температур подрешеток $\Theta_{La} = 205$ и $\Theta_B = 1230$ К, и для сравнения функция $g_{LaB_6}(\nu)$, рассчитанная в [4] по спектроскопическим данным. Как видно из рисунка, несмотря на известное различие деталей, имеется сходство этих спектров.

Аналогичный вид имеют спектры всех исследуемых изоструктурных гексаборидов РЗЭ, полученные наложением дебаевских спектров металла и бора. Величины теплоемкостей $C_p(T)$ гексаборидов, рассчитанные по этим спектрам для температур 300–1000 К, отличаются от экспериментальных значений не более, чем на 3–7% [3].

2. Фононные спектры гексаборидов как суперпозиция борн-кармановских спектров структур типа MB^* и спектра бора

В качестве следующего приближения рассмотрим фононные спектры гексаборидов РЗЭ как спектры соединений со структурой типа CsCl, в которой положение атома хлора занимает псевдоатом $B^* = B_6$, дополненные фононным спектром колебаний атомов бора (приближение $MB^* + B_6$). Молярная масса псевдоатома B^*

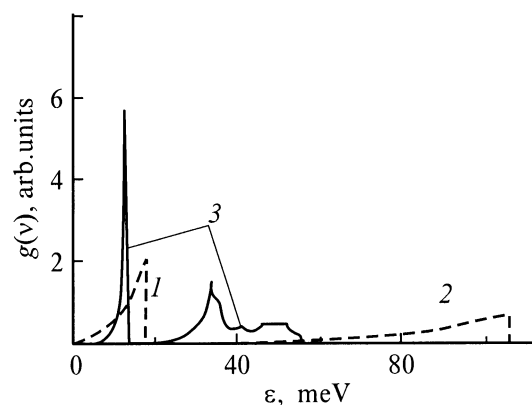


Рис. 2. Фононный спектр LaB₆. 1 — дебаевский фононный спектр подрешетки лантана $g_{La}(\nu)$, 2 — дебаевский фононный спектр подрешетки бора $g_B(\nu)$, 3 — фононный спектр LaB₆ из работы [4].

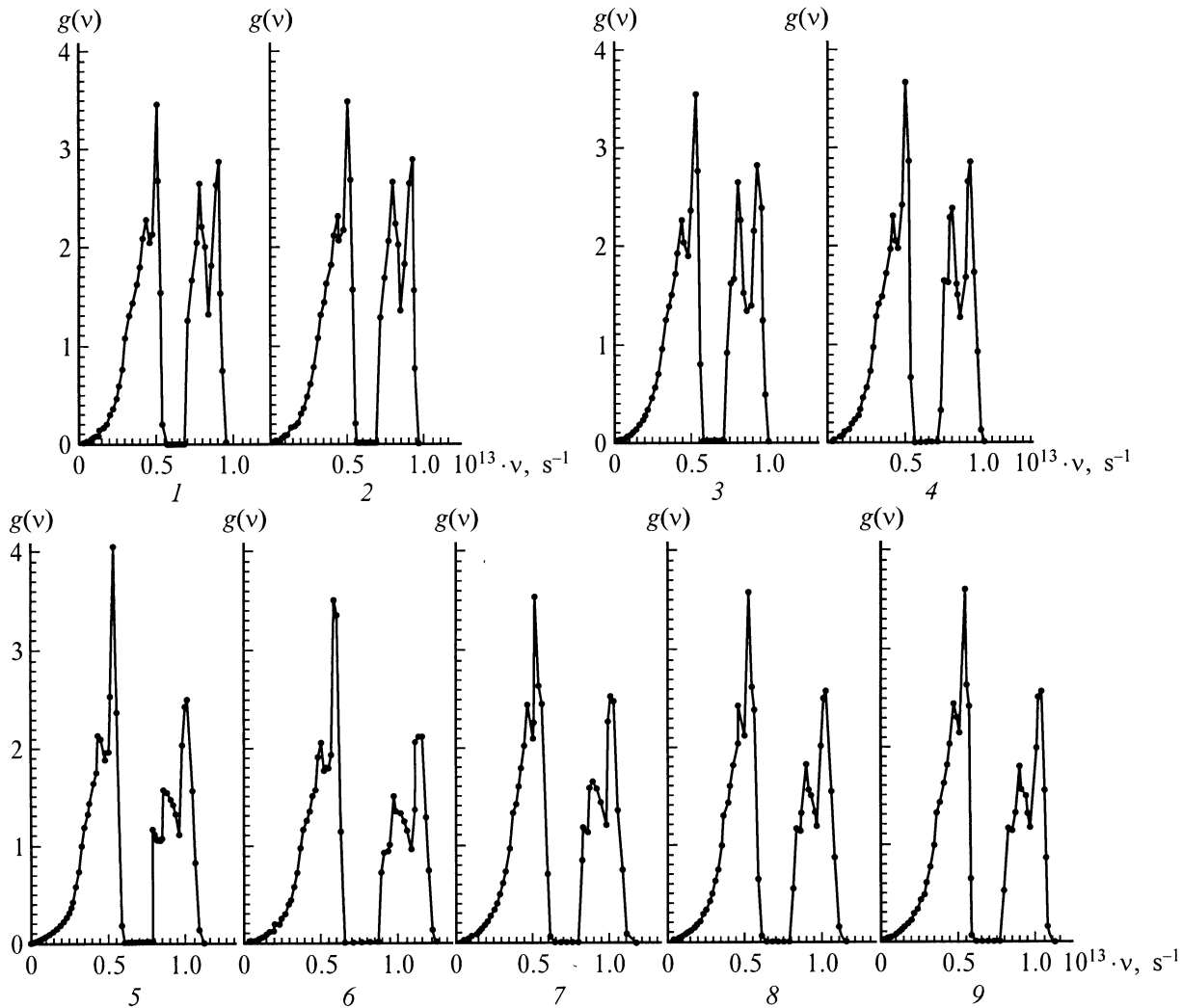


Рис. 3. Фононные спектры структур MB^* . 1 — LaB^* , 2 — CeB^* , 3 — PrB^* , 4 — NdB^* , 5 — SmB^* , 6 — EuB^* , 7 — GdB^* , 8 — TbB^* , 9 — DyB^* .

в этой структуре $m_{B^*} = 64.86 \text{ g/mol}$, что составляет приблизительно около половины массы атома РЗЭ.

Фононные спектры соединений MB^* рассчитаны по методу Борна–Кармана–де Лонге путем решения секулярного уравнения

$$|D(q) - M\omega^2 L| = 0. \quad (3)$$

Здесь M — масса атома, L — единичная матрица, $D(q)$ — динамическая матрица, определяемая вектором q [5–7].

В решетке MB^* типа CsCl при расчете фононного спектра учитываются три связи: j_1 — между атомами металла (M–M), j_2 — между атомами металла и псевдоатомом $B^* = B_6$ (M– B^*) и j_3 — между псевдоатомами $B^*–B^*$. Для каждого соединения MB^* существует определенное соотношение, связывающее коэффициенты пропорциональности указанных энергий связей и полную энергию атомизации грамм-атома соединения MB^* .

Для соединения LaB_6 коэффициенты выражаются по отношению к связи j_1 (M–M): $\eta_j = U_{0M}/U_{0j}$. Для связи j_1 $\eta_1 = 1$, для связи j_2 (M– B^*) $\eta_2 = 1.23$, для связи j_3 ($B^*–B^*$) $\eta_3 = 1.31$. Были введены следующие обозначения. U_{0M} — грамм-атомная энергия атомизации металла, U_{0B} — энергия атомизации бора, U_{MB_6} — энергия образования соединения MB_6 , отнесенная к стандартному состоянию компонентов.

Эти коэффициенты введены в программу расчета фононных спектров кристаллов MB^* со структурой CsCl. Значение энергии атомизации грамм-атома соединения MB^* определяется из соотношения

$$U_0 = \frac{1}{2}(U_{0M} + U_{0B} + U_{MB_6}). \quad (4)$$

Силловые постоянные де Лонге учитывались при расчетах для четырех координационных сфер: $i = 1 \dots 4$. Их величины пропорциональны вторым и первым производным энергии атомизации в функции расстояний между

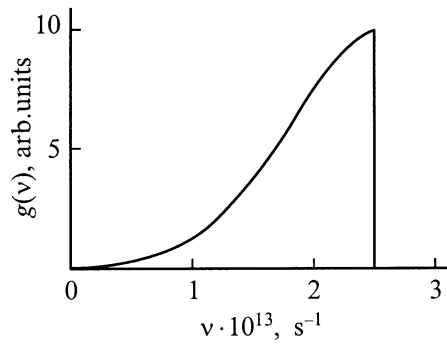


Рис. 4. Фононный спектр бора.

ближайшими атомами, взятыми в точках, соответствующих различным координационным сферам i для каждого из видов связи j [5]

$$\alpha_{ij} = (\partial^2 U_j / \partial r^2)_{r_{ij}}, \quad (5)$$

$$\beta_{ij} = (-1/r)(\partial U_j / \partial r)_{r_{ij}}. \quad (6)$$

Величину энергии связи в зависимости от расстояния между ближайшими атомами удобно выражать в аналитической форме, используя аппроксимацию $U_j(r)$ в форме потенциала Ми–Грюнауизена [8]

$$U_j = -(\alpha/r^m) + (\beta/r^n). \quad (7)$$

Из условия $(\partial U_j / \partial r)_{r_0} = 0$ получим

$$U_j = (U_0 mn / (n - m)) [(1/m)(r_0/r)^m - (1/n)(r_0/r)^n]. \quad (8)$$

Соответственно силовые постоянные де Лоне

$$\alpha_{ij} = \frac{mn(m+1)U_{0j}k_i^{m+2}}{(n-m)^2} \left[1 - \frac{n+1}{m+1} k_i^{n-m} \right], \quad (9)$$

$$\beta_{ij} = -\frac{mnU_{0j}}{(n-m)r_0^2} k_i^{m+2} [1 - k_i^{n-m}], \quad (10)$$

где $k_i = r_0/r_i$ — отношение радиуса первой координационной сферы к радиусу i -й сферы.

Показатели степени n и m в соотношениях (7)–(10) рассчитаны по методике, изложенной в работе [8]. При этом изменение приведенных межатомных расстояний r определяет изменение объема моля и зависит от наличия атомов разных сортов.

Значение $m+n$ определено по величинам модуля объемной упругости B [9], по объемному коэффициенту термического расширения β [10] и номограмме работы [8]

$$g = V_0 \beta B / R, \quad (11)$$

где V_0 — грамм-атомный объем, β — объемный коэффициент термического расширения, R — универсальная газовая постоянная. Произведение mn рассчитано по значениям энергии атомизации гексаборида U_0 , грамм-атомного объема V_0 и объемного модуля B ,

$$mn = 9V_0 B / U_0. \quad (12)$$

В таблице приведены характеристики гексаборидов РЗЭ, необходимые для определения показателей степени m и n .

На рис. 3 приведены рассчитанные фононные спектры редкоземельных структур MB^* ($M = La, Ce, Nd, Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy$) для $m = 4, n = 12$.

Второй составляющей суммарного фононного спектра гексаборидов MB_6 является фононный спектр колебаний атомов бора в объеме псевдоатома $B^* = B_6$. Эта составляющая для всех гексаборидов аппроксимирована функцией Гаусса вида

$$g_B(v) = A e^{-((v-v_0)/v)^2}, \quad (13)$$

обрезанной на максимальной частоте v_0 . Величина v_0 определена по значению характеристической температуры элементарного аморфного бора $\Theta_B = 1217$ К [11]. Рассчитанный фононный спектр атомов бора приведен на рис. 4.

Резльтирующий фононный спектр гексаборидов MB_6

$$g_{MB_6}(v) = g_{MB^*}(v) + g_B(v) \quad (14)$$

нормирован на $3N_A$ (N_A — число Авогадро).

3. Решеточная теплоемкость гексаборидов РЗЭ

Грамм-атомные теплоемкости структур $MB^*C_{MB^*}(T)$ и бора $C_B(T)$ рассчитаны по полученным фононным спектрам $g(v)$ численным интегрированием

$$C_v = \int_0^{v_m} g(v)(d\varepsilon/dT)dv, \quad (15)$$

v_m — предельная частота фонона.

Величины молярных решеточных теплоемкостей гексаборидов РЗЭ подсчитаны по соотношению

$$C_{MB_6}(T) = 2C_{MB^*}(T) + 5C_B(T). \quad (16)$$

Коэффициент 2 при первом слагаемом учитывает вклад двухатомной псевдомолекулы MB^* , коэффициент 5 при втором слагаемом — вклад бора в октаэдре B_6 , за вычетом одного атома бора, учтенного первым слагаемым.

На рис. 5 приведены расчетные зависимости полной теплоемкости гексаборидов лантана и неодима в области 20–300 К. Для NdB_6 , кроме решеточного учтен вклад теплоемкости Шоттки. В большей части температурного диапазона наблюдается удовлетворительное соответствие расчетных и экспериментальных величин. Электронные составляющие теплоемкости и вклады, обусловленные ангармонизмом, в рассматриваемом диапазоне температур малы и не учитывались.

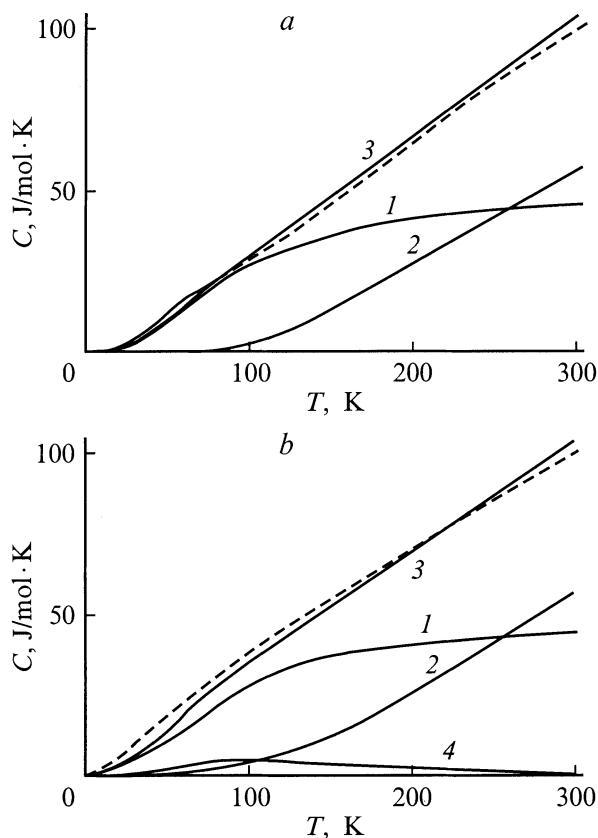


Рис. 5. Теплоемкость гексаборидов лантана (а) и неодима (б), рассчитанная по фоновым спектрам и данным о расщеплении энергетических уровней. Штриховые линии — экспериментальные зависимости. 1 — $2C_{MB^*}$, 2 — $5C_B$, 3 — $C = 2C_{MB^*} + 5C_B$, 4 — $C_{Shottky}$.

Проведенный расчет фоновых спектров и решеточных составляющих теплоемкости гексаборидов РЗЭ свидетельствует о том, что модель $MB^* + B$ учитывает связь металл–бор и характеризуется более реалистичным фоновым спектром по сравнению с моделью независимых подрешеток. Вместе с тем отметим, что модель независимых подрешеток $M + B$ удовлетворительно соответствует данным эксперимента в области 5–300 К. Значения изобарной теплоемкости $C_p(T)$, рассчитанные по этой модели, близки к данным расчета по модели $MB^* + B$ и соответствуют экспериментальным данным [3].

В области низких температур (до 60–80 К) эффективны наиболее низкочастотные из возможных колебаний и частично заморожены высокочастотные. Этим объясняется хорошее соответствие экспериментальных величин $C_{lat}(T)$ расчетным данным в модели независимых подрешеток, в том числе в области некоторой аномалии решеточной теплоемкости при $T = 40–80$ К.

При более высоких температурах возрастает влияние высокочастотных колебаний, обусловленных связями $M-B^*$ и $B-B$. Поэтому при температурах 60–300 К модель MB^* позволяет получить результаты, близ-

кие к экспериментальным. В области температур выше 100–200 К определяющую роль играют колебания атомов бора.

Удовлетворительное количественное описание температурной зависимости решеточной теплоемкости $C_{lat}(T)$ при температурах 50–300 К и более высоких, как в модели $MB^* + B$, так и в приближении независимых подрешеток, объясняется тем, что: 1) величина Θ_M в модели независимых подрешеток приблизительно в три раза ниже Θ_{MB^*} , масса псевдоатома $B^* = B_6$ значительно превосходит массу атома бора и приблизительно в 2.5 раза меньше атома металла; это обстоятельство сближает величины энергий на связях $M-M$ и $M-B^*$, 2) при температурах ниже $T = 100$ К определяющими ход теплоемкости являются низкие частоты колебаний атомов металла, имеющие близкие величины как в одной, так и в другой моделях; 3) характеристические температуры бора в обеих моделях близки; 4) ход кривой $C_{lat}(T)$ слабо зависит от особенностей фонового спектра.

Отметим, что, несмотря на близкие результаты применения моделей независимых подрешеток $M + B$ и модели $MB^* + B$, более общей является вторая из них. Помимо связей $M-M$ в ней учтена и связь $M-B$, которая в гексаборидах, естественно, имеет место. Она не учитывается в первой модели вследствие относительной малости. В ряде термодинамических работ [12–15] принимается, что в высших боридов связь металл–металл не играет существенной роли. Результаты настоящего исследования показывают, что связь металл–металл в гексаборидах РЗЭ не играет основной роли при повышенных температурах. Однако в области низких температур (ниже 100 К) влияние этой связи является преобладающим.

Список литературы

- [1] Дж. Эмсли. Элементы. Мир, М. (1993). 257 с.
- [2] Г.В. Самсонов, Т.И. Серебрякова, В.А. Неронов. Бориды. Атомиздат, М. (1975).
- [3] В.В. Новиков. ФТТ **43**, 2, 289 (2001).
- [4] S. Kunii. J. Phys. Soc. Jap. **57**, 361 (1998).
- [5] De Launey. Sol. Stat. Phys. **2**, 219 (1956).
- [6] S.L. Upadhyaya, J.L. Upadhyaya, R. Shyam, Phys. Rev. **B44**, 1, 122 (1991).
- [7] Н.Н. Сирота, И.М. Сирота, Т.М. Сошнина, Т.Д. Соколовский. Докл. АН **373**, 6, 750 (2000).
- [8] R. Furth. Proc of Roy. Soc. **A193**, 87 (1994).
- [9] S. Nakamura, T. Goto, S. Kunii, K. Iwashita, A. Tamaki. J. Phys. Soc. Jap. **67**, 2, 623 (1994).
- [10] Н.Н. Сирота, В.В. Новиков, А.В. Новиков. ФТТ **42**, 11, 2033 (2000).
- [11] Физико-химические свойства элементов. Справочник / Под ред. Г.В. Самсонова. Наук. думка, Киев (1965). 807 с.
- [12] Л.А. Резницкий. ЖФХ **LX1**, 7, 1800 (1987).
- [13] S.V.M. Meshel, O.J. Klepa. J. Alloys Comp. **221**, 37 (1995).
- [14] Л.А. Резницкий. ЖФХ **68**, 5, 945 (1994).
- [15] Л.А. Резницкий. ЖФХ **71**, 4, 765 (1987).