

# Теплоемкость и динамика кристаллической решетки диборида иттрия в области температур 5–300 К

© В.В. Новиков, А.В. Матовников, Т.А. Чукина, А.А. Сидоров, Е.А. Кульченков

Брянский государственный университет им. акад. И.Г. Петровского,  
241036 Брянск, Россия

E-mail: vvnovikov@mail.ru

(Поступила в Редакцию 12 марта 2007 г.)

Экспериментально исследованы теплоемкость и параметры кристаллической решетки поликристаллического образца диборида иттрия, полученного высокотемпературным синтезом из элементов. Выделены электронный и решеточный вклады в теплоемкость. Рассчитаны температурные изменения характеристической температуры, коэффициентов линейного  $\alpha_a(T)$  и  $\alpha_c(T)$  и объемного  $\beta(T)$  теплового расширения, коэффициента Грюнрайза. Выявлено наличие области отрицательных значений  $\alpha_c(T)$  и  $\beta(T)$ . Установлено незначительное влияние ангармонизма на динамику решетки  $YB_2$  в большей части исследованной температурной области.

Работа выполнена при поддержке программы Министерства образования и науки РФ „Развитие научного потенциала высшей школы“ (грант № 2.1.1.7071).

PACS: 65.40.Ba, 65.40.De

## 1. Введение

Дибориды большинства переходных и редкоземельных металлов  $MB_2$  обладают структурой  $AlB_2$   $D_{6h}^1 - P6/mmm$  [1], состоящей из чередующихся гексагональных слоев атомов металла и шестиугольной сетки атомов бора (рис. 1). На элементарную ячейку приходится одна молекула  $MB_2$ . Масса и размеры атомов металла для большинства диборидов значительно больше, чем у атомов бора, тогда как энергия связи в подрешетке атомов бора существенно выше, чем в металлической подрешетке. Эти особенности кристаллической структуры в значительной мере определяют решеточные свойства диборидов и их температурные изменения.

Диборид иттрия — диамагнетик [2] с температурой плавления около 2290 К [3]. Параметры кристаллической решетки при комнатной температуре по данным [4]  $a = 3.300 \pm 0.004 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.838 \pm 0.005 \text{ \AA}$ , средние коэффициенты теплового расширения в интервале 300–900 К  $\alpha_a = (9.4 \pm 1) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_c = (8.5 \pm 0.9) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Величина удельного электросопротивления при  $T = 300 \text{ K}$  составляет  $39 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot m$  [5]. Данных о низкотемпературных свойствах  $YB_2$  в периодических изданиях не обнаружено.

Целью работы являлось экспериментальное исследование теплоемкости и параметров кристаллической решетки диборида иттрия  $YB_2$  в интервале температур от жидкого гелия до комнатных.

## 2. Экспериментальная часть

Образец диборида иттрия получен прямым синтезом из элементов. Для приготовления шихты использовался металлический иттрий чистотой 99.95% и аморфный бор чистотой 99.9%. Стехиометрическая смесь компонентов

прессовалась под давлением 8 kbar, помещалась в вольфрамовый тигель и отжигалась при температуре 1500 К в атмосфере аргона в течение 1.5 h. Рентгенограмма синтезированного образца  $YB_2$  соответствовала данным картотеки ASTM. Рефлексы посторонних фаз отсутствовали. Параметры кристаллической решетки  $YB_2$ , определенные из экспериментальной рентгенограммы, составили  $a = 3.3035 \pm 0.0001 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.8429 \pm 0.00035 \text{ \AA}$ .

Изобарная теплоемкость диборида иттрия определена в вакуумном адиабатическом калориметре с периодическим вводом тепла. Аппаратура и методика измерений аналогичны описанным ранее [6]. Погрешность измерений в области 5–20 К составила около 1%, к азотным температурам она снижалась до 0.6% и вблизи комнатных температур составляла 0.3%.

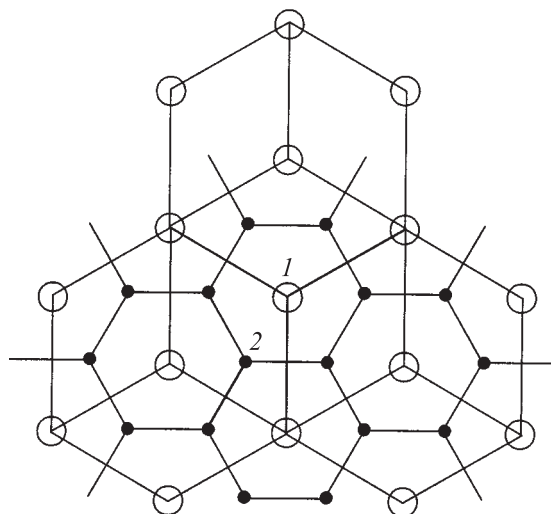


Рис. 1. Проекция структуры  $AlB_2$  на плоскость  $XOY$ . 1 — атомы металла, 2 — атомы бора.

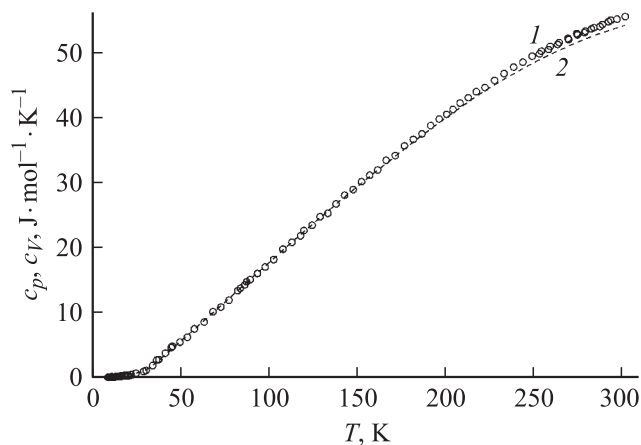


Рис. 2. Изобарная  $c_p$  (1) и изохорная  $c_v$  (2) теплоемкости диборида иттрия.

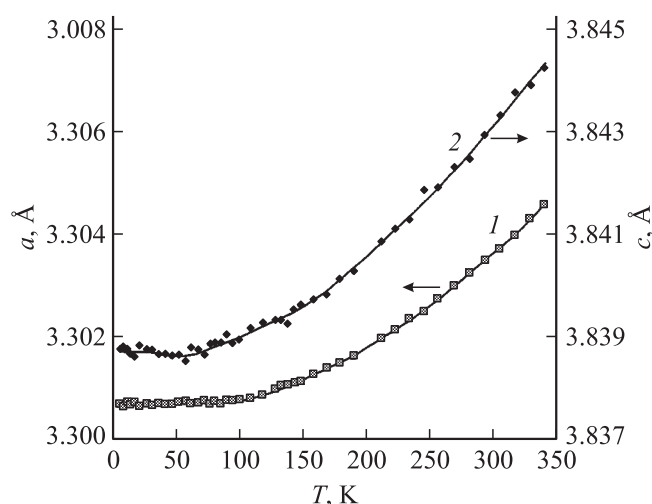


Рис. 3. Температурная зависимость параметров кристаллической решетки  $\text{YB}_2$ . 1 —  $a(T)$ , 2 —  $c(T)$ .

Параметры кристаллической решетки  $\text{YB}_2$  измерены на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 с использованием кобальтового  $K_\alpha$ -излучения. Экспериментально определялись углы дифракции для плоскостей [122] и [301]. Погрешность определения параметров решетки не превосходит  $0.0001 \text{ \AA}$  для параметра  $a$  и  $0.00035 \text{ \AA}$  для параметра  $c$ . Точность поддержания температуры в ходе опыта — около  $0.2 \text{ K}$ .

Экспериментальная температурная зависимость теплоемкости  $c_p(T)$  диборида иттрия представлена на рис. 2. Как видно из рисунка, на зависимости  $c_p(T)$   $\text{YB}_2$  отсутствуют резкие аномалии, характерные для фазовых превращений. Слабая размытая аномалия теплоемкости, которая наблюдается ниже  $50 \text{ K}$ , обусловлена, по-видимому, специфическим фоновым (решеточным) вкладом в полную теплоемкость диборида иттрия.

На рис. 3 приведены экспериментальные величины параметров решетки  $\text{YB}_2$  в области  $5\text{--}300 \text{ K}$ . Величина

параметра  $a(T)$  во всем исследованном температурном интервале изменяется монотонно. На зависимости  $c(T)$  видно незначительное снижение величин с увеличением температуры до  $50 \text{ K}$ . При более высоких температурах величина  $c(T)$  также монотонно возрастает.

### 3. Обсуждение результатов

В области самых низких температур (ниже  $30 \text{ K}$ ) разность между изобарной  $c_p$  и изохорной  $c_v$  теплоемкостями можно считать пренебрежимо малой и при этом полагать, что  $c_p \simeq c_v$ . На рис. 4 приведены величины  $c_p/T$  в зависимости от  $T^2$ . Как видно из рисунка, экспериментальные точки удовлетворительно укладываются на прямую линию. Поэтому полная теплоемкость металлического немагнитного диборида иттрия может быть представлена в виде суммы линейно зависящего от температуры вклада электронного газа и вклада кристаллической решетки, пропорционального кубу температуры:

$$c_p \simeq c_v = a_1 T + a_2 T^3.$$

Величины коэффициентов электронной  $a_1$  и решеточной  $a_2$  теплоемкости  $\text{YB}_2$  составляют  $3.91 \cdot 10^{-3} \text{ J/mol} \cdot \text{K}^2$  и  $3.48 \cdot 10^{-5} \text{ J/mol} \cdot \text{K}^4$  соответственно. По значениям  $a_1$  и  $a_2$  рассчитаны величины плотности электронных состояний на уровне Ферми и дебаевская характеристическая температура диборида иттрия [7]:

$$\left( \frac{dn}{dE} \right)_{E=E_F} = 1.73 \cdot 10^{17} \text{ J}^{-1}, \quad \Theta_0 = 551 \text{ K}.$$

Оценка величин изохорной  $c_v(T)$  теплоемкости  $\text{YB}_2$  проведена по соотношению  $c_v = c_p(1 - (\beta^2 V/C)T)$ . Здесь  $\beta$  — объемный коэффициент теплового расширения,  $V$  — мольный объем,  $C$  — коэффициент сжимаемости.

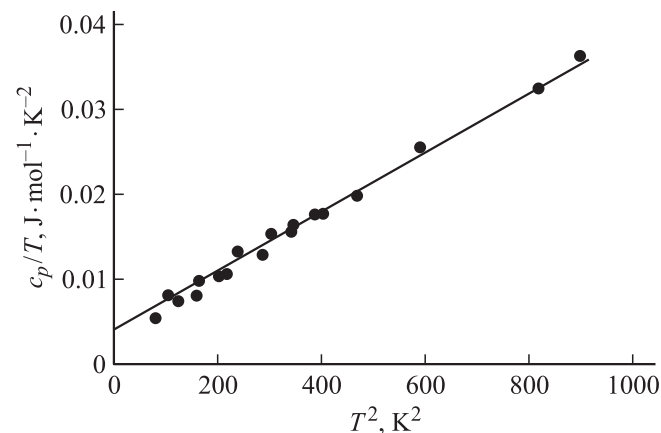


Рис. 4. Температурная зависимость величины  $c_p/T$  диборида иттрия.

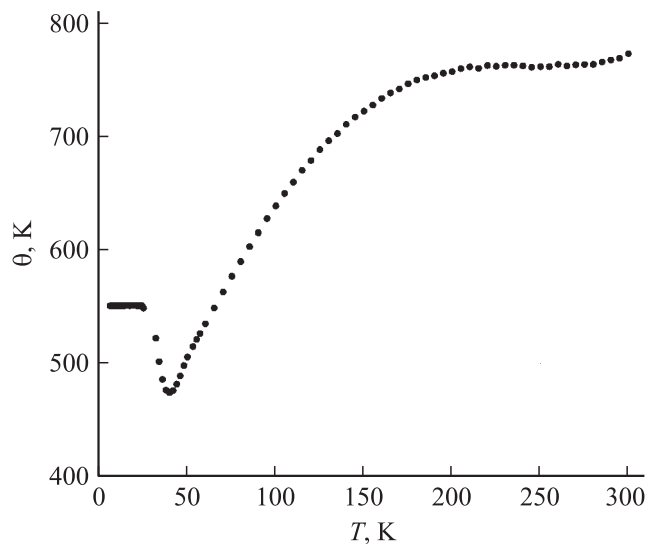


Рис. 5. Характеристическая температура  $\Theta(T)$  диборида иттрия.

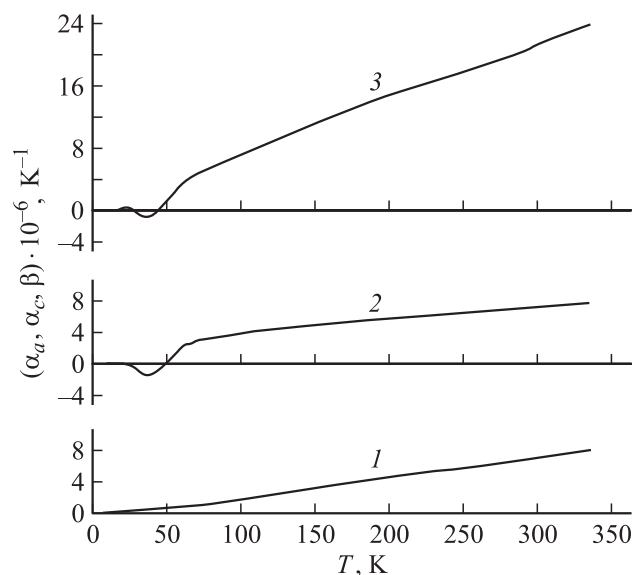


Рис. 6. Температурная зависимость коэффициентов теплового расширения  $YB_2$ . 1 —  $\alpha_a(T)$ , 2 —  $\alpha_c(T)$ , 3 —  $\beta(T)$ .

Данные о сжимаемости  $S$  диборида иттрия в периодических изданиях отсутствуют. Однако известно, что для ряда диборидов ( $TiB_2$ ,  $ZrB_2$ ,  $HfB_2$ ), изоструктурных с  $YB_2$ , величины  $S$  находятся в пределах  $2.40\text{--}2.75\text{ (ГПа)}^{-1}$  [1]. Для вычисления ангармонической составляющей  $YB_2$  нами было принято значение сжимаемости, равное  $2.55\text{ (ГПа)}^{-1}$ . По нашим оценкам при  $T = 300\text{ К}$  величина изохорной теплоемкости  $c_V(T)$   $YB_2$  составляет около 2% величины  $c_p(T)$  (рис. 2).

По величинам  $c_V(T)$  после вычитания электронного вклада  $c_{el} = \alpha T$  в теплоемкость рассчитаны температурные изменения характеристической температуры  $\Theta(T)$   $YB_2$  (рис. 5). Для зависимости  $\Theta(T)$  диборида

иттрия характерны: а) наличие горизонтального участка при температурах ниже 30 К; б) минимум при температуре около 40 К; в) возрастание с выходом на практически постоянные величины в области 150–300 К. Величины  $\Theta_{\min} = 478\text{ К}$  при  $T_{\Theta_{\min}} = 40.87\text{ К}$  и  $\Theta_{\max} = 765\text{ К}$ .

На рис. 6 приведены зависимости коэффициентов линейного теплового расширения  $\alpha_a(T)$  и  $\alpha_c(T)$  по осям  $a$  и  $c$  соответственно, а также коэффициент объемного расширения  $\beta(T)$ . Обращает на себя внимание наличие неширокой температурной области отрицательных значений  $\alpha_c(T)$  и  $\beta(T)$ , соответствующей сжатию решетки при увеличении температуры.

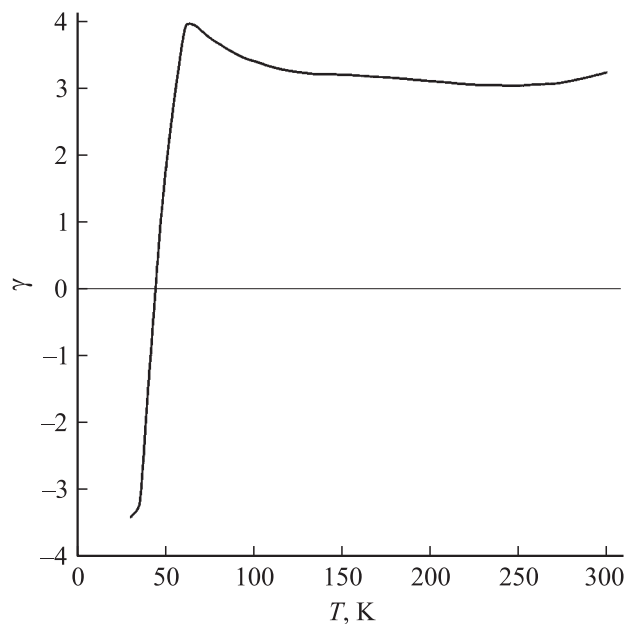


Рис. 7. Температурная зависимость параметра Грюнрайза  $YB_2$ .

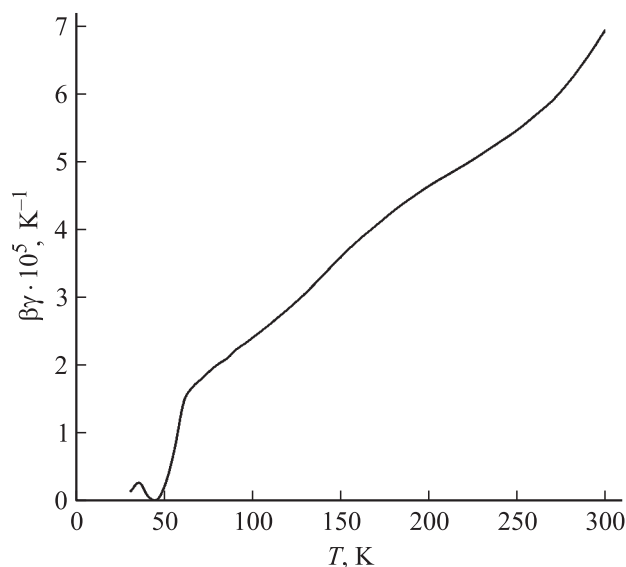


Рис. 8. Температурная зависимость коэффициента ангармоничности  $YB_2$ .

Ангармонизм колебаний атомов в узлах решетки характеризуется величиной коэффициента Грюнайзена  $\gamma = V_m \beta / C_{CV}$ , а также коэффициента ангармоничности  $\beta\gamma$  (рис. 7, 8). Здесь  $V_m$  — молярный объем,  $\beta$  — объемный коэффициент теплового расширения,  $C$  — сжимаемость,  $c_V$  — изохорная молярная теплоемкость. Отметим значительную величину  $\gamma$   $\text{Yb}_2$  при комнатной температуре (например, для соединений  $A^3B^5$   $\gamma$  не превосходит единицы [8]). Коэффициент ангармоничности не превосходит величины  $7.7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , что свидетельствует о незначительном влиянии ангармонизма на характеристики динамики решетки диборида иттрия в изученной области температур.

## 4. Заключение

Полученный в результате исследования комплекс низкотемпературных характеристик диборида иттрия свидетельствует о высоких значениях энергии межатомного взаимодействия в кристаллической решетке диборида (малые величины коэффициентов расширения, высокие характеристические температуры). Влияние ангармонизма колебаний атомов на термодинамические характеристики  $\text{Yb}_2$  незначительно, поэтому в качестве первого приближения при температурах ниже комнатных колебания решетки диборида иттрия (и, очевидно, диборидов других элементов, в том числе редкоземельных) могут быть рассмотрены как гармонические. Значительные изменения величины  $\Theta(T)$  диборида иттрия свидетельствуют о необходимости учета специфической слоистой кристаллической структуры  $\text{Yb}_2$  при выборе модели для описания температурной зависимости его теплоемкости. Возможно, плодотворным окажется вариант одного из известных подходов, учитывающих мерность распространения упругих волн в кристалле [9,10].

Определенные в настоящей работе характеристики динамики решетки немагнитного  $\text{Yb}_2$ , их температурные изменения могут быть использованы для выделения решеточных составляющих свойств изоструктурных магнетиков, отделения и анализа магнитного, электронного и других вкладов в полные величины характеристик диборидов переходных и редкоземельных металлов.

## Список литературы

- [1] Свойства, получение и применение тугоплавких соединений. Справочник / Под ред. Т.Я. Косолаповой. Металлургия, М. (1986). 928 с.
- [2] Р.М. Манелис, Т.М. Телюкова, Л.П. Гришина. Неорганические материалы **6**, 1184 (1970).
- [3] C.E. Lundin. In: The rare earths / Eds F.H. Spedding, A.H. Daane. Wiley and Sons, N.Y. (1961). P. 241.
- [4] Н.Н. Журавлев, И.А. Белоусова, Р.М. Манелис, Н.А. Белоусова. Кристаллография **15**, 836 (1970).
- [5] Г.В. Самсонов, Т.И. Серебрякова, В.А. Неронов. Бориды. Атомиздат, М. (1975). 376 с.

- [6] N.N. Sirota, A.M. Antjukhov, V.V. Novikov, V.A. Fjodorov. Cryst. Res. Technol. **17**, 279 (1982).
- [7] К.П. Белов. Магнетотепловые явления в редкоземельных магнетиках. Наука, М. (1990). 95 с.
- [8] С.И. Новикова. Тепловое расширение твердых тел. Наука, М. (1974). 292 с.
- [9] Н.Н. Сирота. ДАН СССР **47**, 40 (1945).
- [10] В.В. Тарасов. Тр. Ин-та кристаллографии **10**, 309 (1965).