

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 Грюнрайзена. 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%.

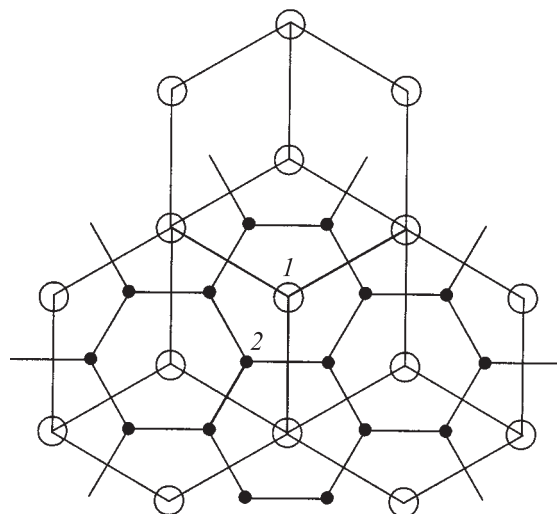


Рис. 1. Проекция структуры AlB_2 на плоскость XOY . 1 — атомы металла, 2 — атомы бора.

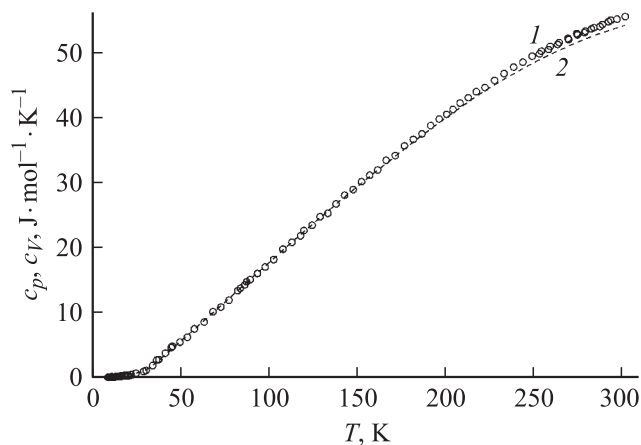


Рис. 2. Изобарная c_p (1) и изохорная c_v (2) теплоемкости диборида иттрия.

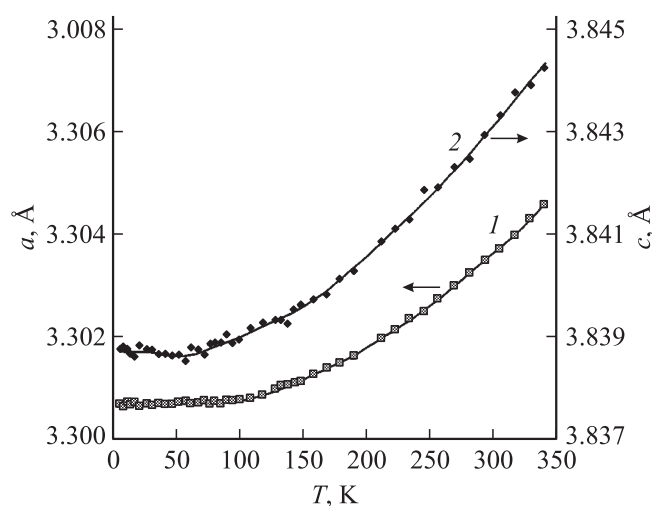


Рис. 3. Температурная зависимость параметров кристаллической решетки YB_2 . 1 — $a(T)$, 2 — $c(T)$.

Параметры кристаллической решетки YB_2 измерены на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 с использованием кобальтового K_α -излучения. Экспериментально определялись углы дифракции для плоскостей [122] и [301]. Погрешность определения параметров решетки не превосходит 0.0001 \AA для параметра a и 0.00035 \AA для параметра c . Точность поддержания температуры в ходе опыта — около 0.2 K .

Экспериментальная температурная зависимость теплоемкости $c_p(T)$ диборида иттрия представлена на рис. 2. Как видно из рисунка, на зависимости $c_p(T)$ YB_2 отсутствуют резкие аномалии, характерные для фазовых превращений. Слабая размытая аномалия теплоемкости, которая наблюдается ниже 50 K , обусловлена, по-видимому, специфическим фоновым (решеточным) вкладом в полную теплоемкость диборида иттрия.

На рис. 3 приведены экспериментальные величины параметров решетки 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 K . При более высоких температурах величина $c(T)$ также монотонно возрастает.

3. Обсуждение результатов

В области самых низких температур (ниже 30 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 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 YB_2 проведена по соотношению $c_v = c_p(1 - (\beta^2 V/C)T)$. Здесь β — объемный коэффициент теплового расширения, V — мольный объем, C — коэффициент сжимаемости.

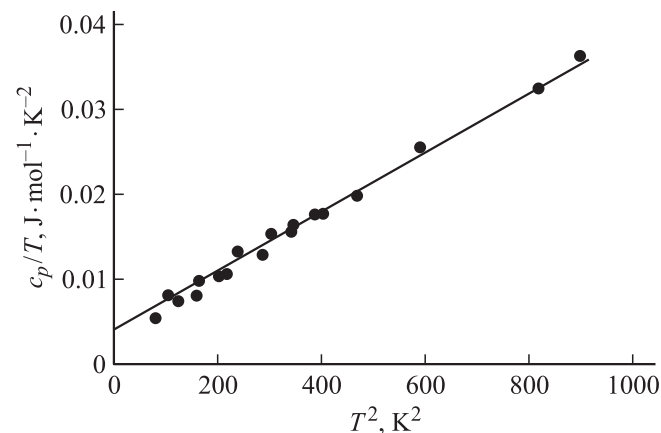


Рис. 4. Температурная зависимость величины c_p/T диборида иттрия.

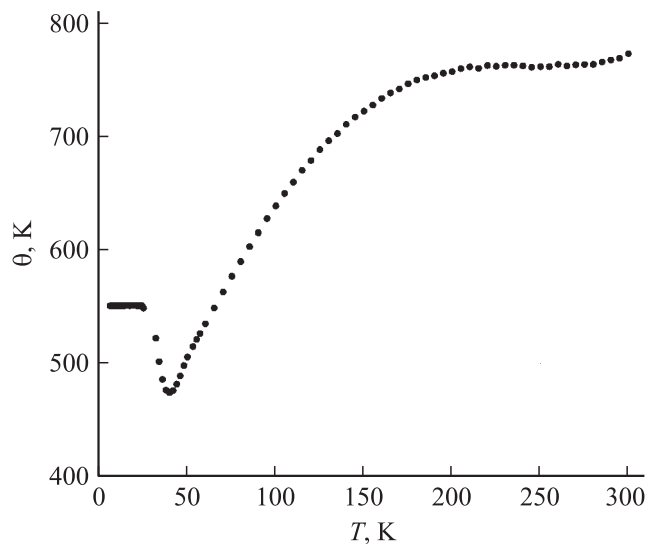


Рис. 5. Характеристическая температура $\Theta(T)$ диборида иттрия.

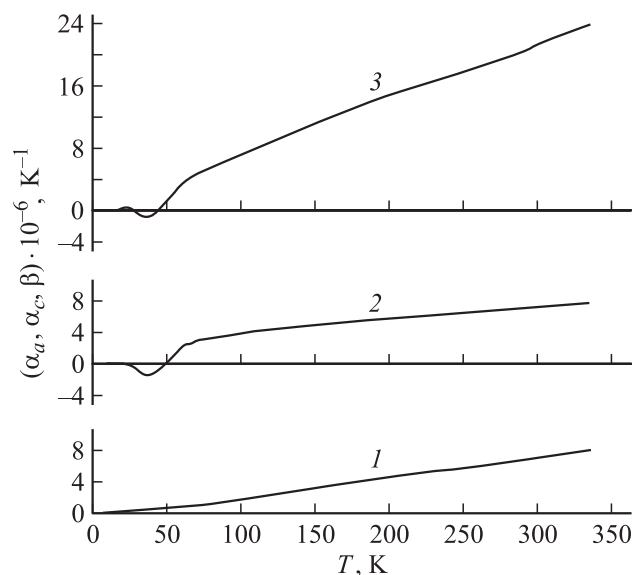


Рис. 6. Температурная зависимость коэффициентов теплового расширения YB_2 . 1 — $\alpha_a(T)$, 2 — $\alpha_c(T)$, 3 — $\beta(T)$.

Данные о сжимаемости C диборида иттрия в периодических изданиях отсутствуют. Однако известно, что для ряда диборидов (TiB_2 , ZrB_2 , HfB_2), изоструктурных с YB_2 , величины C находятся в пределах $2.40\text{--}2.75 (\text{TPa})^{-1}$ [1]. Для вычисления ангармонической составляющей YB_2 нами было принято значение сжимаемости, равное $2.55 (\text{TPa})^{-1}$. По нашим оценкам при $T = 300 \text{ K}$ 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 $\Theta_{\min} = 478 \text{ K}$ при $T_{\Theta_{\min}} = 40.87 \text{ K}$ и $\Theta_{\max} = 765 \text{ K}$.

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.

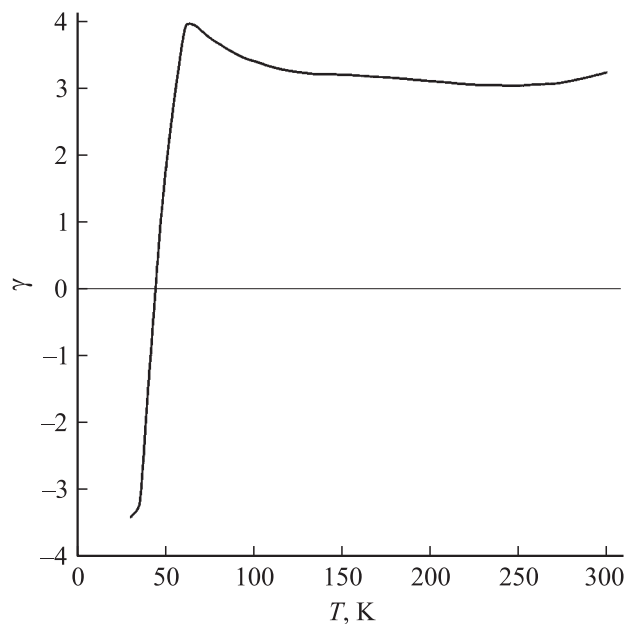


Рис. 7. Температурная зависимость параметра Грюнрайза YB_2 .

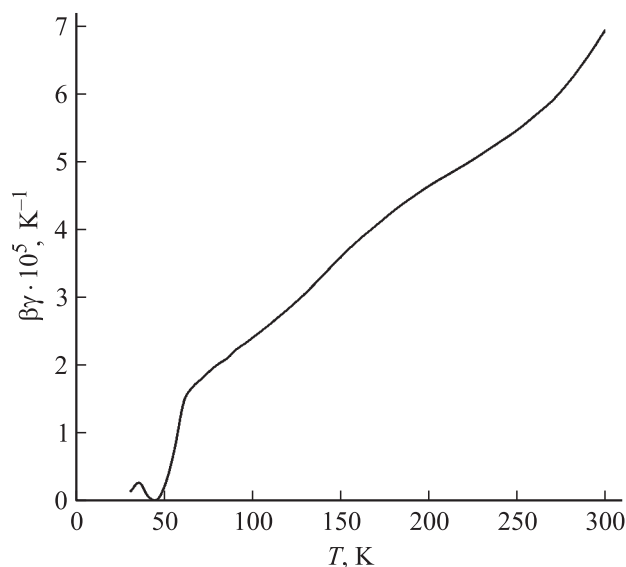


Рис. 8. Температурная зависимость коэффициента ангармоничности YB_2 .

Ангармонизм колебаний атомов в узлах решетки характеризуется величиной коэффициента Грюнайзена $\gamma = V_m \beta / C_V$, а также коэффициента ангармоничности $\beta \gamma$ (рис. 7, 8). Здесь V_m — молярный объем, β — объемный коэффициент теплового расширения, C — сжимаемость, c_V — изохорная молярная теплоемкость. Отметим значительную величину γ Yb_2 при комнатной температуре (например, для соединений A^3B^5 γ 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 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 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 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] С.Е. 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).