

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«БРЯНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ АКАДЕМИКА И.Г. ПЕТРОВСКОГО»
(БГУ)

УДК 538.913-405

№ госрегистрации 114122240046

Инв.№ 215012670007

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по научно-исследовательской
работе и международным связям
А. Степченко
_____ 2015 г.



ОТЧЕТ О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ


по теме:

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ТЕПЛОВЫЕ, ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ, МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА
НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПЕРСПЕКТИВНЫХ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В СОВРЕМЕННОМ
ПРИБОРОСТРОЕНИИ

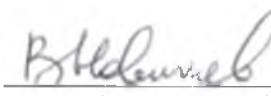
(Базовая часть государственного задания Проект № 1953)
(промежуточный)

СОГЛАСОВАНО:

Директор НИИ фундаментальных
и прикладных исследований

23.01.15  /С.И. Михальченко/
(подпись, дата)

Руководитель темы
доктор физико-математических наук, профессор

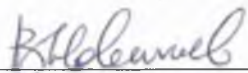
 /В.В.Новиков/
(подпись, дата)
20.01.15

Брянск 2015

СПИСОК ОСНОВНЫХ ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Руководитель темы:


доктор физико-
математических наук,
профессор


подпись, дата
20.01.15

Новиков В. В.
(раздел 1, заключение)

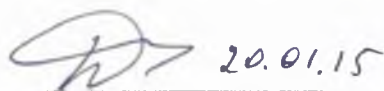
Исполнители темы:

кандидат физико-
математических наук, без
ученого звания


подпись, дата
20.01.15

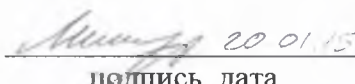
Матовников А. В.
(раздел 2, введение)

кандидат физико-
математических наук,
профессор


подпись, дата
20.01.15

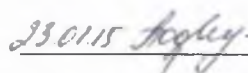
Попов П. А.
(раздел 3, заключение)

лаборант исследователь


подпись, дата
20.01.15

Митрошенков Н. В.
(раздел 1)

Нормоконтролер

 23.01.15
А.А. Подвойская

РЕФЕРАТ

Отчет 37 с., 3 ч., 15 рис., 9 табл., 21 источн., 1 прил.

БОРИДЫ, ТЕПЛОЕМКОСТЬ, НАМАГНИЧЕННОСТЬ, ПАРАМЕТРЫ РЕШЕТКИ, НИЗКИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ, РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ

В отчете представлены результаты исследований, выполненных по Базовая часть государственного задания Проект № 1953 "Низкотемпературные тепловые, электрические, магнитные свойства новых материалов, перспективных для применения в современном приборостроении".

Методология работы.

Рентгеновское исследование характеристик решетки будет выполнено методом Дебая-Шерера на порошке. Разделение величин термодинамических характеристик объектов исследования на решеточную, электронную и магнитную составляющие будет выполнено методом сравнения с немагнитным аналогом. Анализ фононных составляющих термодинамических характеристик будет проведен с привлечением моделей Дебая, Эйнштейна и методом моментов Монтролла.

Цель работы - Выяснение закономерностей протекания процессов магнитного упорядочения, особенностей свойств электронной, магнитной, решеточной подсистем боридов редкоземельных элементов, полупроводниковых соединений, материалов оптоэлектроники по экспериментальным данным об их теплоемкости, теплопроводности, магнитных свойствах, параметрах кристаллической решетки в широкой области низких температур.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- 1) экспериментальное определение температурных зависимостей теплоемкости, теплопроводности, параметров кристаллической решетки, исследуемых соединений в широкой низкотемпературной области 2 – 300 К;
- 2) установление закономерностей зависимостей тепловых характеристик боридов, определяющих их термоэлектрическую

добротность, от состава боридов, температуры, возможных легирующих примесей;

3) выявление возможных фазовых превращений в магнитных, фононных подсистемах изучаемых R₃-боридов, установление их природы, оценка возможности практического применения.

В ходе выполнения данного этапа исследования получены следующие результаты:

- проведено экспериментальное рентгеновское исследование температурных изменений параметров решетки R₃-боридов при температурах 5-300 К, определены межплоскостные расстояния, рассчитаны параметры кристаллической структуры боридов в интервале 5–300 К;
- рассчитаны температурные зависимости коэффициентов линейного и объемного термического расширения, коэффициенты Грюнайзена боридов;
- определен характер фазовых превращений в боридов;
- рассчитаны моменты фононных спектров соединений RB₆₆
- сопоставлены результаты калориметрического, рентгеновского исследований свойств боридов;
- проанализированы полученные в результате проекта данные о свойствах R₃-боридов в широком интервале низких температур, включающем температуры фазовых превращений с точки зрения использования боридов в устройствах магнитного охлаждения;
- оценена эффективность полученных результатов в сравнении с современным научно-техническим уровнем;
- абсолютным стационарным методом продольного теплового потока в интервале температур 50-300 К исследована теплопроводность серии керамических образцов Al₂O₃, различающихся содержанием углеродных нанотрубок, пористостью и другими параметрами;

- проведен анализ связи особенностей процессов теплопереноса и температуры, плотности, объема нанотрубок, прочности на изгиб.
- в качестве доминирующего параметра, определяющего величину теплопроводности исследованных образцов керамики, определена ее пористость.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	7
ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ	9
1. Динамика решетки икосаэдрических РЗ-боридов	9
1.1. Рентгеновское определение параметров кристаллической решетки $R\text{B}_{66}$ в области 5 – 300 К	9
1.2. Особенности теплового расширения икосаэдрических РЗ - боридов.....	166
2. Моменты фононных спектров соединений $R\text{B}_{66}$	23
3. Особенности процессов теплопереноса в серии керамических образцов Al_2O_3	26
Заключение	31
Список использованных источников	322
Приложение	355

ВВЕДЕНИЕ

Бориды RB_{66} обладают кубической кристаллической структурой типа YB_{66} , пространственная группа $Fm\bar{3}c$. Наиболее характерные особенности структуры RB_{66} - это 1584 атома бора и 24 атома металла в элементарной ячейке, большой параметр решетки. Для YB_{66} он составляет 23,44 Å при комнатной температуре.

Основной структурной единицей подрешетки бора является икосаэдр B_{12} . Тринадцать таких икосаэдров образуют суперикосаэдр $(B_{12})_{13}$, в котором центральный икосаэдр связан с окружающими его двенадцатью такими же кластерами бора. Суперикосаэдры в решетке RB_{66} связаны между собой неикосаэдрическими группами атомов бора. Координационные числа атомов бора в элементарной ячейке - 6, 8, 10, и т.д., межатомные расстояния также заметно различны. В результате этого бориды RB_{66} проявляют ряд свойств, характерных для неупорядоченных (стеклоподобных) систем.

Высокие значения удельного сопротивления RB_{66} (например, для YB_{66} и GdB_{66} величины ρ при комнатной температуре составили $3 \cdot 10^2$ и $5 \cdot 10^2$ Ом·см соответственно) позволяют рассматривать бориды RB_{66} как диэлектрики.

Теплопроводность RB_{66} при комнатной температуре принимает низкие значения (~ 0.02 Вт / (см·К)) и при низких температурах показывает поведение, характерное для аморфных твердых тел. Для YB_{66} была определена температура Дебая, равная 1340 К. Проводимость p -типа и большие коэффициенты Зеебека α наблюдались при комнатной температуре (например, для ErB_{66} $\alpha \approx 600$ мкВ / К), но температурная зависимость $\alpha(T)$ для RB_{66} показывает снижение при более высоких температурах.

Так как в бориды RB_{66} нет электронов проводимости, а расстояния между редкоземельными ионами в них слишком велики, то такие механизмы обмена, как РККИ-обмен или гейзенберговский обмен, в этих соединениях могут быть исключены. До недавнего времени каких-либо сведений о магнитных свойствах икосаэдрических боридов не было. Характер превращений в бориды RB_{66} до последнего времени остается невыясненным.

Комплексное систематическое исследование свойств боридов РЗЭ по калориметрическим, магнитным и рентгеновским данным позволит объяснить сложный характер превращений в изучаемых боридах.

Особенностью коэффициента теплопроводности является его чрезвычайная чувствительность к различного рода структурным особенностям материала и температуре. В случае керамических материалов вариации величины коэффициента теплопроводности могут составлять несколько порядков. Эти обстоятельства определяют трудности априорных оценок и приоритетность экспериментальных методов. В соответствии с техническим заданием была экспериментально исследована теплопроводность новых перспективных керамик на основе Al_2O_3 , армированных углеродными нанотрубками.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

1. Динамика решетки икосаэдрических RЗ-боридов

В результате впервые проведенного экспериментального исследования температурных зависимостей теплоемкости боридов RB_{66} в широком интервале низких температур выявлен ряд особенностей изменений термодинамических характеристик боридов с изменением температуры и состава, понимание природы которых требует дополнительного изучения. С целью детализации картины решеточных свойств соединений RB_{66} проведено рентгеновское исследование теплового расширения боридов при температурах 5 – 300 К.

Влияние процессов в магнитной подсистеме боридов на их термодинамику выяснялась в результате предпринятого экспериментального изучения магнитной восприимчивости RB_{66} в интервале 0.05 – 300 К.

1.1. Рентгеновское определение параметров кристаллической решетки RB_{66} в области 5 – 300 К

Рентгеновское исследование кристаллической решетки боридов в области 5-300 К выполнено методом Дебая-Шерера на порошкообразном образце. Аппаратура и методика определения межплоскостных расстояний (1 2 15) описаны в параграфе 2.3. Образцы боридов для рентгеновских измерений представляли собой пластинки диаметром 10 мм, толщиной 1 мм, сформированные из порошка борида с небольшой добавкой органического связующего. Порошки боридов получены из тех же образцов, которые использованы для калориметрических и магнитных измерений.

По измеренным угловым положениям дифракционных максимумов 2θ с помощью формулы Вульфа-Брэгга рассчитаны межплоскостные расстояния d_{hkl} редкоземельных полиборидов RB_{66} (табл. 1.1 – 1.5).

Далее используя квадратичную форму для кубической структуры [1]

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

рассчитаны параметры решетки a . Их температурные изменения в интервале 5 - 300 К для исследуемых соединений приведены на рис. 1.1 – 1.5 и в табл. 1 – 5 приложения А.

Погрешность измерения параметра a боридов около $\pm 1 \cdot 10^{-4}$ Å.

Как видно из рисунков 1.1 – 1.5, зависимости параметра кристаллической $a(T)$ боридов RB_{66} ($R = Gd, Tb, Dy, Ho, Lu$) во все изученном интервале температур возрастают монотонно, в пределах экспериментальной погрешности не проявляют явно выраженных аномалий.

На экспериментальных рентгенограммах не было выявлено сколько-нибудь заметного изменения полуширины рефлексов с изменением температуры, которое могло бы указывать на структурные изменения в решетках RB_{66} .

Таблица 1.1. Экспериментальные величины межплоскостных расстояний $d_{1\ 2\ 15}$ (Å) GdB_{66} .

T, К	$d_{1\ 2\ 15}$	T, К	$d_{1\ 2\ 15}$	T, К	$d_{1\ 2\ 15}$
1	2	3	4	5	6
4.2	1.53877	40.0	1.53895	156.3	1.54014
6.9	1.53875	49.5	1.53893	171.5	1.54028
9.5	1.53881	52.8	1.53892	186.8	1.54051
12.2	1.53880	63.8	1.53901	202.4	1.54077
14.3	1.53881	73.6	1.53909	217.3	1.54104
17.5	1.53883	82.4	1.53919	232.5	1.54128
20.7	1.53884	91.4	1.53925	247.3	1.54155
24.1	1.53887	104.1	1.53937	262.0	1.54181
27.0	1.53890	117.1	1.53953	278.2	1.54210
30.5	1.53886	128.9	1.53966	296.3	1.54250
33.8	1.53889	140.4	1.53984		

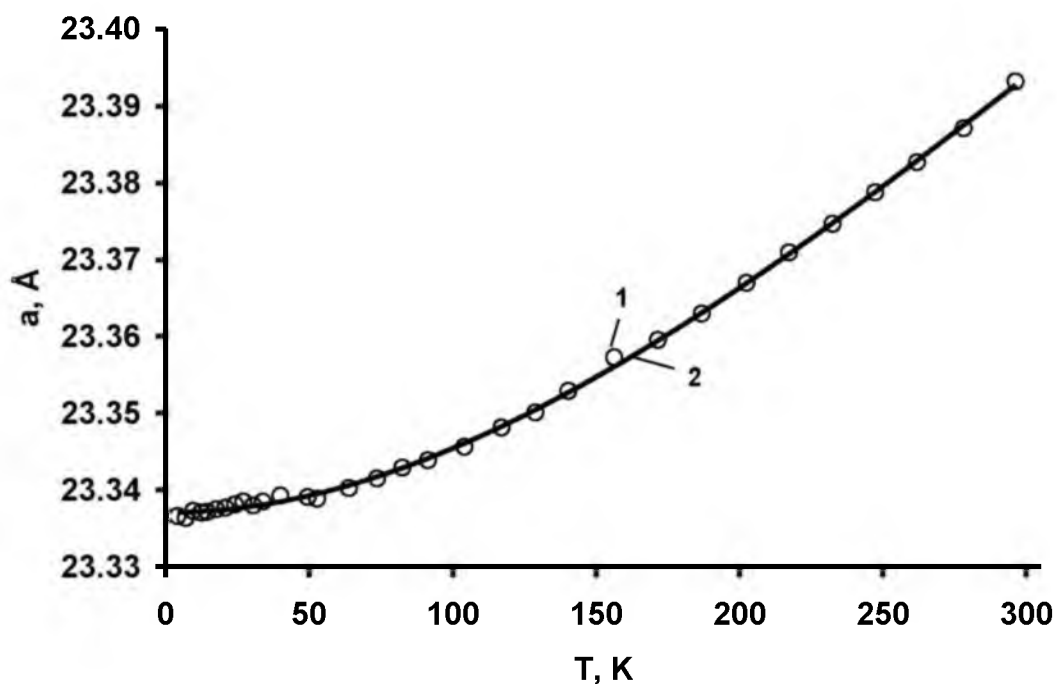


Рис. 1.1. Экспериментальная (1) и сглаженная (2) температурные зависимости параметра решетки борида GdB_{66} в области 5–300 К.

Таблица 1.2. Экспериментальные величины межплоскостных расстояний $d_{1\ 2\ 15}(\text{Å})$ TbB_{66} .

T, К	$d_{1\ 2\ 15}$	T, К	$d_{1\ 2\ 15}$	T, К	$d_{1\ 2\ 15}$
1	2	3	4	5	6
5.5	1.53873	70.8	1.53892	177.9	1.54021
8.3	1.53864	75.9	1.53897	187.7	1.54034
9.7	1.53872	82.2	1.53903	198.9	1.54054
13.9	1.53865	88.8	1.53907	220.9	1.54094
18.0	1.53864	90.7	1.53914	228.4	1.54110
21.9	1.53870	100.9	1.53924	235.2	1.54122
25.0	1.53865	110.3	1.53930	245.8	1.54139
30.6	1.53865	119.9	1.53939	257.1	1.54159
35.7	1.53872	128.9	1.53949	264.8	1.54174
43.0	1.53878	138.2	1.53963	276.2	1.54193
48.6	1.53879	138.2	1.53965	287.1	1.54215
52.3	1.53878	147.5	1.53980	298.0	1.54236
58.8	1.53883	156.7	1.53994		
64.8	1.53886	167.3	1.54008		

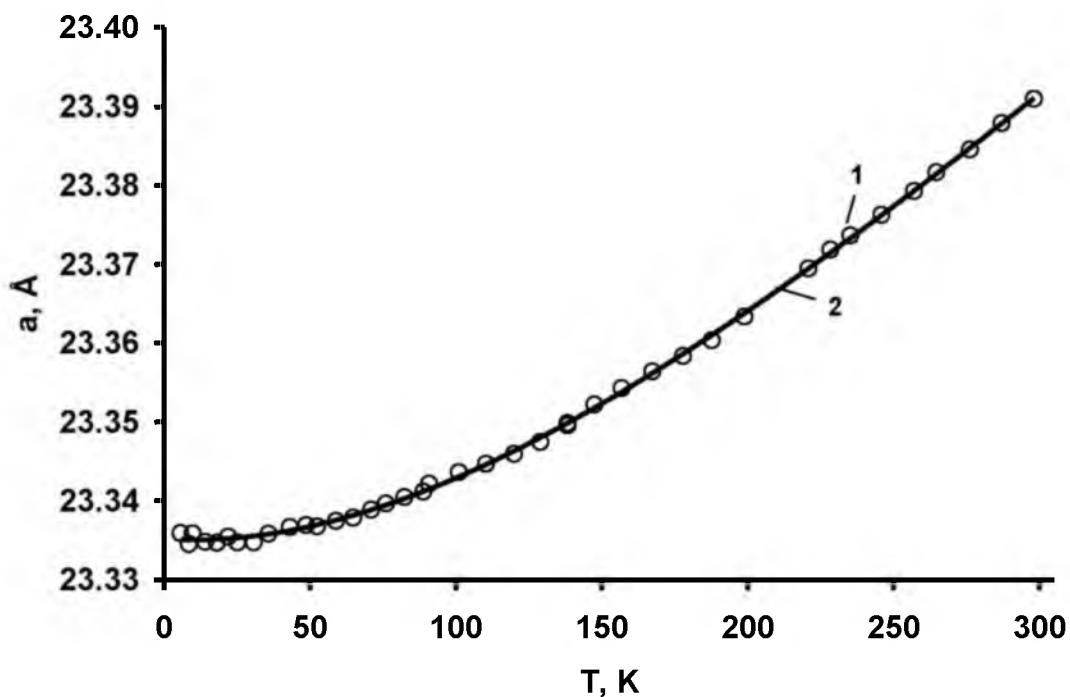


Рис. 1.2. Экспериментальная (1) и сглаженная (2) температурные зависимости параметра решетки борида TbB₆₆ в области 5–300 К.

Таблица 1.3. Экспериментальные величины межплоскостных расстояний d_{1215} (Å) DyB₆₆.

T, K	d_{1215}	T, K	d_{1215}	T, K	d_{1215}
1	2	3	4	5	6
5.1	1.53859	72.2	1.53880	182.0	1.54018
10.4	1.53859	72.7	1.53885	191.3	1.54036
13.9	1.53855	77.7	1.53882	200.6	1.54046
16.7	1.53860	81.8	1.53891	209.9	1.54062
20.3	1.53860	86.3	1.53896	219.1	1.54083
23.6	1.53854	96.8	1.53900	228.3	1.54093
27.5	1.53860	107.3	1.53910	237.0	1.54114
30.2	1.53857	115.4	1.53932	246.4	1.54128
39.5	1.53856	122.9	1.53929	255.5	1.54144
45.9	1.53869	130.7	1.53941	264.9	1.54161
50.8	1.53871	136.5	1.53951	268.9	1.54172
53.7	1.53872	146.2	1.53965	278.2	1.54185
60.0	1.53876	153.4	1.53977	287.2	1.54206
62.1	1.53885	162.9	1.53987	296.3	1.54224
62.1	1.53881	172.2	1.54006		

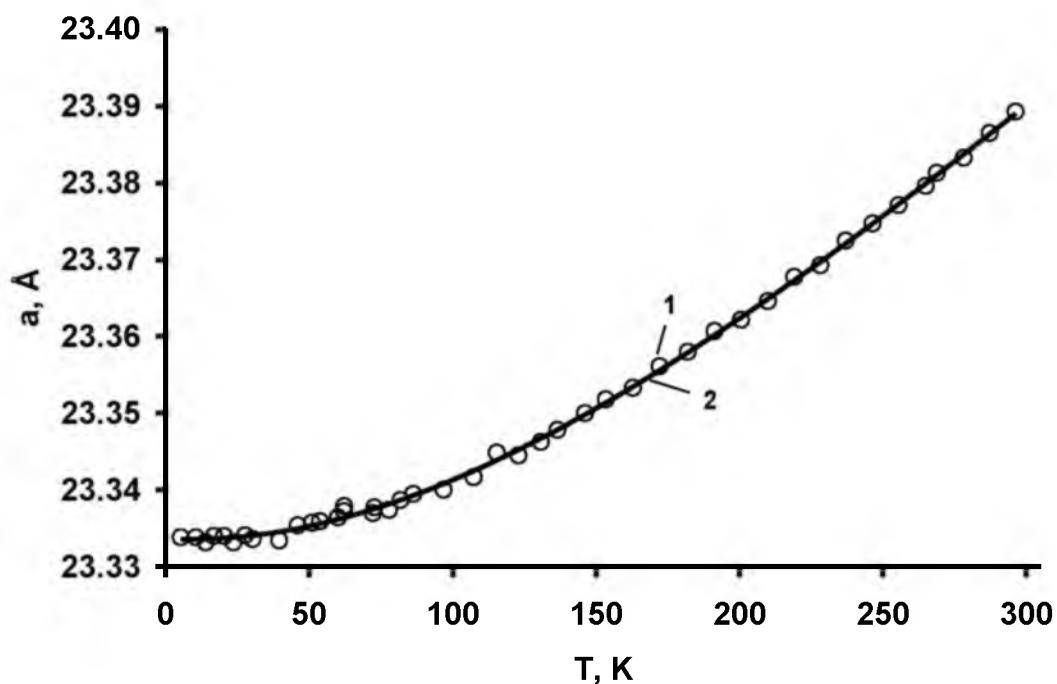


Рис. 1.3. Экспериментальная (1) и сглаженная (2) температурные зависимости параметра решетки борида DyB_{66} в области 5–300 К.

Таблица 1.4. Экспериментальные величины межплоскостных расстояний $d_{1\ 2\ 15}$ (Å) HoB_{66} .

T, K	$d_{1\ 2\ 15}$	T, K	$d_{1\ 2\ 15}$	T, K	$d_{1\ 2\ 15}$
1	2	3	4	5	6
5.5	1.53838	62.4	1.53863	164.9	1.53979
7.3	1.53845	64.8	1.53870	176.5	1.53998
9.3	1.53843	69.6	1.53862	188.0	1.54021
11.2	1.53851	79.5	1.53879	199.9	1.54035
13.4	1.53836	88.5	1.53888	214.8	1.54060
15.4	1.53844	97.0	1.53897	229.3	1.54091
17.5	1.53847	105.4	1.53904	244.6	1.54116
19.5	1.53847	105.4	1.53900	259.4	1.54141
33.8	1.53844	118.5	1.53918	274.9	1.54172
44.6	1.53848	130.3	1.53933	289.6	1.54199
52.8	1.53855	141.7	1.53941	298.2	1.54217
57.1	1.53868	153.1	1.53964		

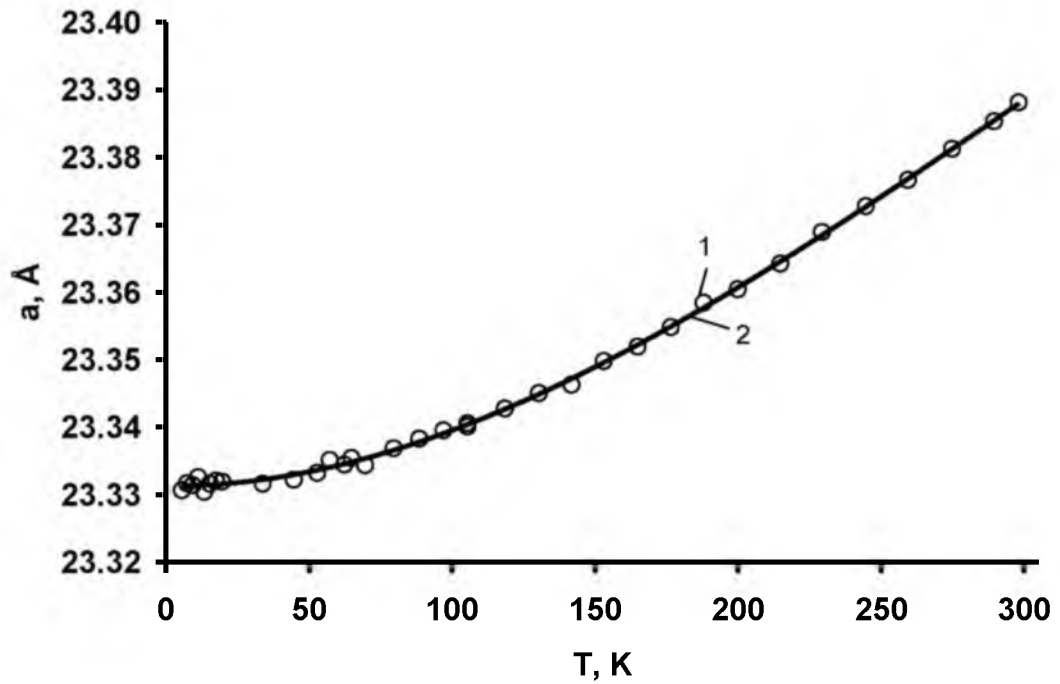


Рис. 1.4. Экспериментальная (1) и сглаженная (2) температурные зависимости параметра решетки борида NiB_{66} в области 5–300 К.

Таблица 1.5. Экспериментальные величины межплоскостных расстояний $d_{1\ 2\ 15}$ (Å) LuB_{66} .

T, K	$d_{1\ 2\ 15}$	T, K	$d_{1\ 2\ 15}$	T, K	$d_{1\ 2\ 15}$
1	2	3	4	5	6
4.8	1.53780	64.0	1.53807	187.4	1.53988
8.8	1.53782	65.7	1.53807	196.6	1.53999
11.7	1.53782	69.0	1.53816	206.1	1.54018
14.8	1.53781	71.8	1.53818	206.1	1.54016
16.9	1.53778	82.5	1.53827	216.8	1.54041
20.7	1.53786	88.6	1.53833	226.0	1.54050
23.7	1.53785	94.4	1.53835	235.1	1.54068
27.0	1.53795	100.6	1.53842	244.1	1.54085
30.2	1.53795	110.5	1.53863	253.6	1.54104
36.4	1.53800	122.2	1.53885	262.6	1.54120
44.0	1.53794	129.8	1.53893	268.5	1.54133
50.3	1.53805	149.4	1.53922	275.9	1.54147
54.7	1.53806	158.6	1.53922	284.3	1.54168
58.6	1.53799	168.1	1.53949	291.8	1.54186
61.4	1.53806	177.9	1.53972	298.8	1.54197

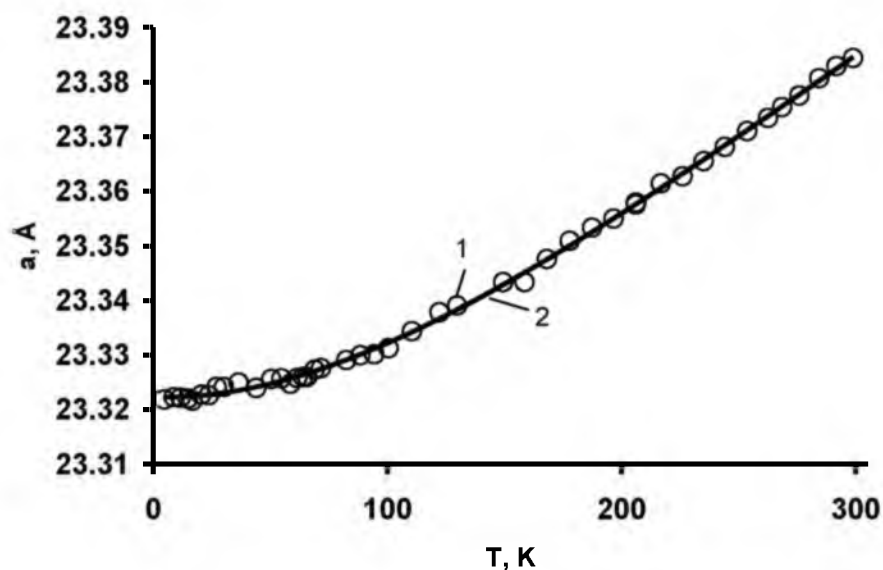


Рис. 1.5. Экспериментальная (1) и сглаженная (2) температурные зависимости параметра решетки борида LuB_{66} в области 5–300 К

Экспериментальные данные были сглажены полиномами 4-й степени $a(T) = a_4 \cdot T^4 + a_3 \cdot T^3 + a_2 \cdot T^2 + a_1 \cdot T + a_0$. Коэффициенты полиномов представлены в таблице 1.6.

Таблица 1.6. Коэффициенты сглаживающих полиномов.

	a_4	a_3	a_2	a_1	a_0
GdB_{66}	$4.81773 \cdot 10^{-13}$	$-2.52942 \cdot 10^{-09}$	$9.71596 \cdot 10^{-07}$	$-1.14830 \cdot 10^{-06}$	23.3371
TbB_{66}	$1.45468 \cdot 10^{-12}$	$-2.05702 \cdot 10^{-09}$	$1.18731 \cdot 10^{-06}$	$-2.22530 \cdot 10^{-05}$	23.3352
DyB_{66}	$9.08790 \cdot 10^{-13}$	$-1.69070 \cdot 10^{-09}$	$1.11599 \cdot 10^{-06}$	$-1.94724 \cdot 10^{-05}$	23.3337
HoB_{66}	$1.17246 \cdot 10^{-12}$	$-1.83776 \cdot 10^{-09}$	$1.13649 \cdot 10^{-06}$	$-1.75996 \cdot 10^{-05}$	23.3317
LuB_{66}	$4.81773 \cdot 10^{-13}$	$-2.52942 \cdot 10^{-09}$	$1.28781 \cdot 10^{-06}$	$-9.12659 \cdot 10^{-07}$	23.3218

Отклонения $\Delta a = a_{\text{эсп}} - a_{\text{сгл}}$ не превышают погрешности измерений.

Как следует из полученных результатов, величины параметров решетки боридов RB_{66} очень близки. Вместе с тем в ряду $\text{GdB}_{66} - \text{LuB}_{66}$ отчетливо наблюдается явление лантаноидного сжатия, характерное для редкоземельных боридов [2] (рис. 1.6).

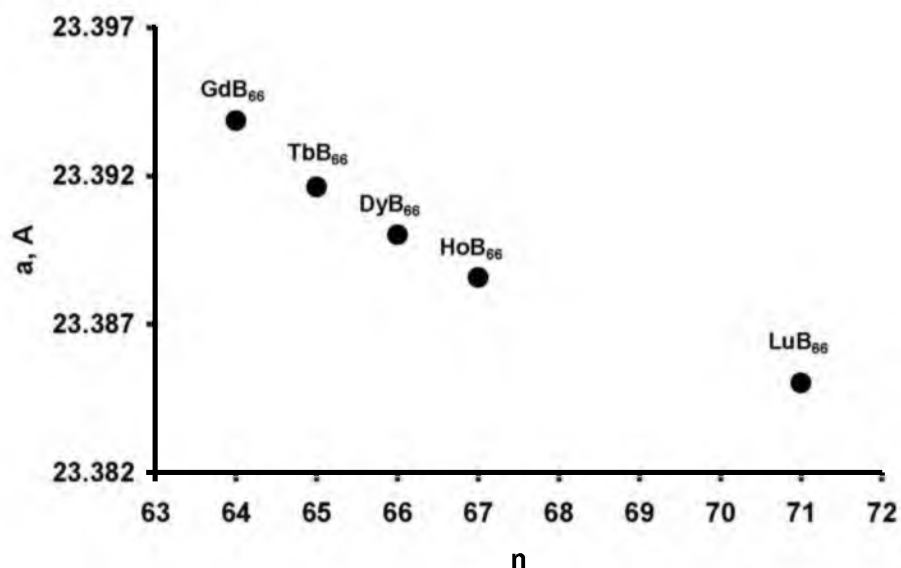


Рис. 1.6. Величины параметра кристаллической решетки боридов RB_{66} при температуре $T = 300$ К в зависимости от порядкового номера редкоземельного металла.

1.2. Особенности теплового расширения икосаэдрических РЗ - боридов

Несмотря на то, что зависимости $a(T)$ боридов RB_{66} не проявляют явно выраженных аномалий (рис. 1.1 – 1.5) в изученном интервале температур, их взаимное расположение свидетельствует о наличии характерного вклада в тепловое расширение боридов, содержащих парамагнитный ион R^{3+} (рис. 1.7).

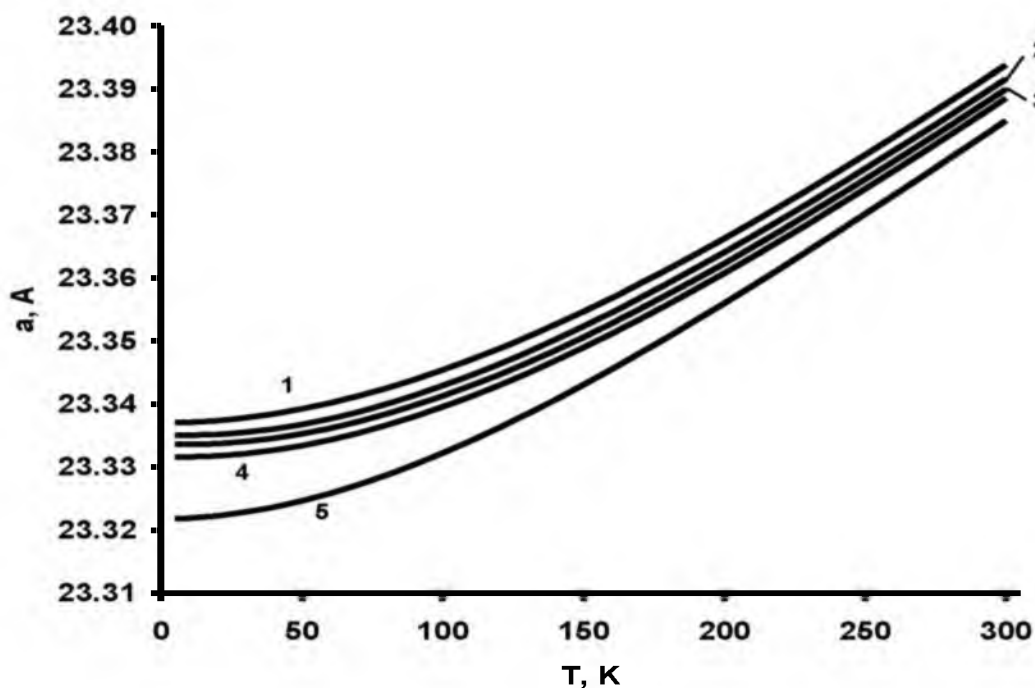


Рис. 1.7. Сглаженные параметры кристаллической решетки соединений GdB₆₆ (1), TbB₆₆ (2), DyB₆₆ (3), HoB₆₆ (4) и LuB₆₆ (5).

Дифференцированием зависимостей $a(T)$ боридов были найдены линейные коэффициенты теплового расширения α :

$$\alpha = \frac{1}{a_T} \frac{da(T)}{dT},$$

где a_T , значения параметра кристаллической решетки при температуре T (рис. 1.8 - 1.11).

На тепловое расширение боридов RB₆₆ влияют ангармонизм колебаний кристаллической решетки, неупорядоченность пространственного размещения ионов в решетке, а также возможные процессы в магнитной подсистеме боридов. Учитывая близость величин параметров решетки боридов RB₆₆, их одинаковый структурный тип, пренебрегая разницей масс и размерами ионов R³⁺, в качестве первого приближения мы полагали, что решеточный и стеклоподобный вклады в расширение боридов диамагнитного LuB₆₆ и парамагнитных RB₆₆ (R = Gd, Tb, Dy, Ho) одинаковы: $\alpha_{lat RB_{66}} = \alpha_{LuB_{66}}$ (α_1 –

линейный коэффициент теплового расширения). Различие теплового расширения боридов в принятом приближении обусловлено процессами в магнитной подсистеме ионов R^{3+} с понижением температуры. Эти процессы приводят к появлению спонтанной магнитострикции [3] в образцах боридов RB_{66} ($R = Gd, Tb, Dy, Ho$) и отрицательному вкладу в коэффициент теплового расширения (рис. 1.8 - 1.11).

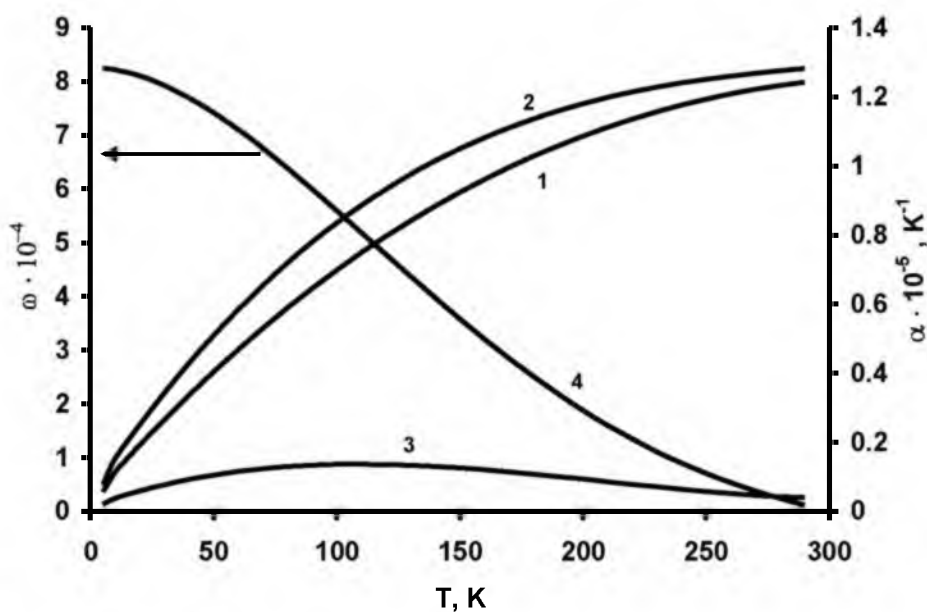


Рис. 1.8. Характеристики теплового расширения борида гадолиния GdB_{66} .

- 1 - коэффициент линейного теплового расширения $\alpha(T)$ борида гадолиния GdB_{66} ;
 2 - решеточный коэффициент линейного теплового расширения $\alpha_{lat}(T)$
 ($\alpha_{lat GdB_{66}}(T) = \alpha_{LuB_{66}}(T)$); 3 - спин-стекольный вклад в коэффициент теплового расширения
 ($-\Delta\alpha(T)$) ($-\Delta\alpha(T) = \alpha_{LuB_{66}} - \alpha_{lat GdB_{66}}$); 4 - спонтанная магнитострикция $\omega(T) = \Delta V/V$.

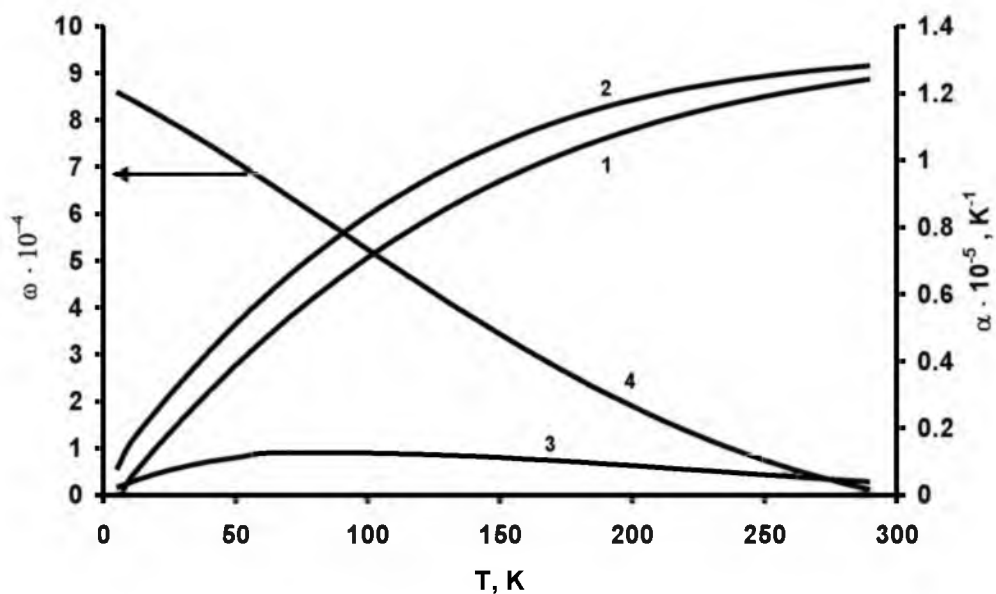


Рис. 1.9. Характеристики теплового расширения бориды тербия TbB_{66} .
 1 - коэффициент линейного теплового расширения $\alpha(T)$ бориды тербия TbB_{66} ;
 2 - решеточный коэффициент линейного теплового расширения $\alpha_{lat}(T)$
 ($\alpha_{lat TbB_{66}}(T) = \alpha_{LuB_{66}}(T)$); 3 - спин-стекольный вклад в коэффициент теплового расширения
 ($-\Delta\alpha(T)$) ($-\Delta\alpha(T) = \alpha_{LuB_{66}} - \alpha_{lat TbB_{66}}$); 4 - спонтанная магнитострикция $\omega(T) = \Delta V/V$.

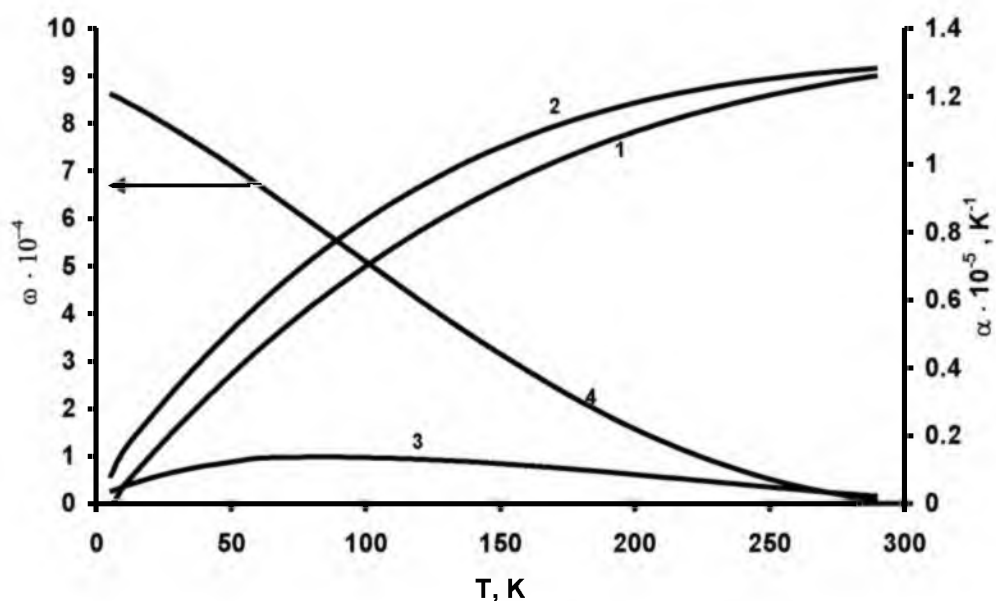


Рис. 1.10. Характеристики теплового расширения бориды диспрозия DyB_{66} .
 1 - коэффициент линейного теплового расширения $\alpha(T)$ бориды диспрозия DyB_{66} ;
 2 - решеточный коэффициент линейного теплового расширения $\alpha_{lat}(T)$
 ($\alpha_{lat DyB_{66}}(T) = \alpha_{LuB_{66}}(T)$); 3 - спин-стекольный вклад в коэффициент теплового расширения
 ($-\Delta\alpha(T)$) ($-\Delta\alpha(T) = \alpha_{LuB_{66}} - \alpha_{lat DyB_{66}}$); 4 - спонтанная магнитострикция $\omega(T) = \Delta V/V$.

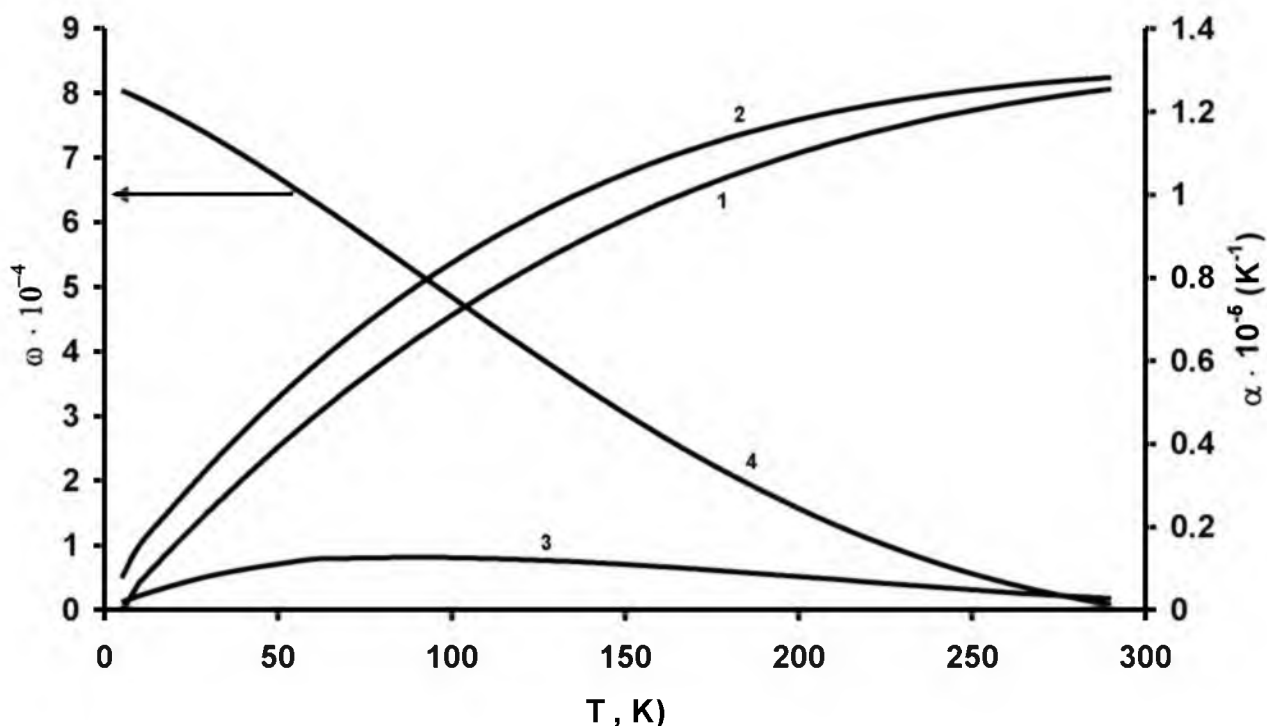


Рис. 1.11. Характеристики теплового расширения борида гольмия HoB_{66} .
 1 - коэффициент линейного теплового расширения $\alpha(T)$ борида гольмия HoB_{66} ;
 2 - решеточный коэффициент линейного теплового расширения $\alpha_{lat}(T)$
 ($\alpha_{lat \text{ HoB}_{66}}(T) = \alpha_{LuB_{66}}(T)$); 3 - спин-стекольный вклад в коэффициент теплового расширения
 ($-\Delta\alpha(T)$) ($-\Delta\alpha(T) = \alpha_{T, R_{66}} - \alpha_{lat \text{ HoB}_{66}}$); 4 - спонтанная магнитострикция $\omega(T) = \Delta V/V$.

Выявлены следующие особенности теплового расширения боридов RB_{66} :

- спонтанная магнитострикция в образцах RB_{66} проявляется с понижением температуры начиная от самых высоких температур эксперимента (300 К). При фазовых переходах второго рода – превращениях “парамагнетик-ферромагнетик”, “парамагнетик-аниферромагнетик” магнитные аномалии наблюдаются в ограниченных температурных интервалах ниже точек Кюри (Нееля) [44-8].

- аномалии, растянутые по температуре на интервал, значительно превышающий температуру спинового замерзания, характерны для переходов вещества в состояние спинового стекла [9, 10]. Аномальный отрицательный вклад в коэффициент теплового расширения $\Delta\alpha(T)$ (рис. 1.8 - 1.11) имеет характерный для перехода в спин-стекольное состояние колоколообразный вид.

Оценка величин характеристической температуры Θ кристаллических решеток исследуемых соединений выполнена с помощью соотношения, полученного для кубических решеток в работе [11]:

$$\Theta = 19,37(AV^{2/3}\alpha)^{-1/2}.$$

Здесь A – грамм-атомная масса (г/г-ат); V – грамм-атомный объём (см^3); α – КТЛР.

Полученные значения Θ_p приведены в таблице 1.7. Там же для сравнения приведены значения Θ_k , которые представляют собой характеристические температуры, рассчитанные по калориметрическим данным в области повышенных температур. На рис. 1.12 изображены найденные значения Θ_p и Θ_k в зависимости от порядкового номера металла в бориде RB_{66} .

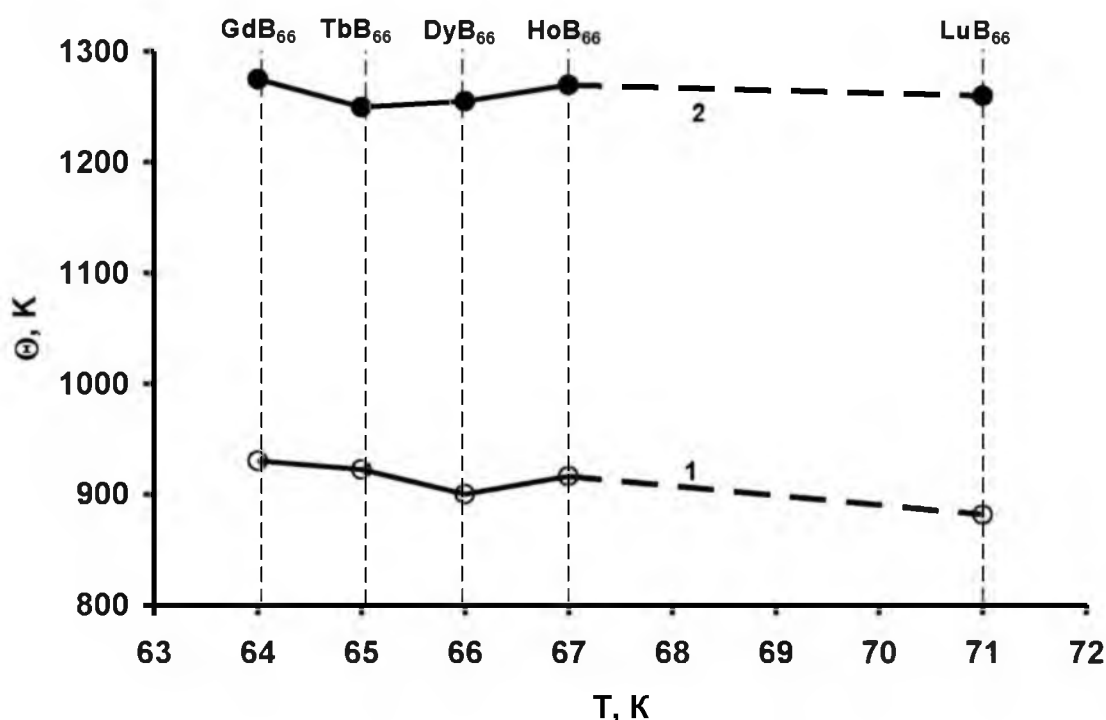


Рис. 1.12. Характеристические температуры боридов RB_{66} РЗЭ по данным о термическом расширении (1) и по калориметрическим данным (2) в зависимости от порядкового номера металла.

Таблица 1.7. Характеристические температуры боридов RB_{66} РЗЭ по данным о термическом расширении Θ_p и по калориметрическим данным Θ_k .

	GdB_{66}	TbB_{66}	DyB_{66}	HoB_{66}	LuB_{66}
Θ_k, K	1275	1250	1255	1270	1260
Θ_p, K	930	922	900	916	882

Как видно из таблицы 1.7 и рисунка 1.12, значения, найденные по данным о термическом расширении, лежат ниже величин характеристических температур определенных из калориметрических данных. Эта разница, вероятнее всего, объясняется тем, что Θ_p является усредненной характеристикой сил связи в сложных кристаллических решетках RB_{66} .

В ряду величин Θ_p , подсчитанных по данным о термическом расширении, наблюдается тенденция к снижению с ростом порядкового номера металла. Это качественно соответствует данным калориметрического исследования и может быть обусловлено преобладающим влиянием на динамику решетки возрастающей массы иона R^{3+} по сравнению с явлением лантаноидного сжатия.

Низкотемпературный переход в состояние спинового стекла оказывает влияние на параметры кристаллической решетки и коэффициенты теплового расширения икосаэдрических боридов RB_{66} . Анализ температурных зависимостей указанных параметров боридов RB_{66} ($R = Gd, Tb, Dy, Ho$) в сравнении с боридом LuB_{66} позволил определить характер и величину этого влияния. На зависимостях $\alpha(T)$ наблюдается завышение по сравнению с ожидаемой решеточной составляющей, что соответствует дополнительному отрицательному вкладу в тепловое расширение.

2. Моменты фононных спектров соединений RB_{66} .

Для определения особенностей фононной теплоемкости икосаэдрических боридов был применен метод моментов Монтролла, который позволяет на основе знания температурной зависимости удельной теплоемкости при постоянном объеме определить следующие параметры фононного спектра:

- моменты фононного спектра, определяющие характеристики динамики решетки;
- характеристическую температуру Дебая на бесконечности;
- энергию нулевых колебаний атомов;
- среднегеометрическую частоту фононного спектра;
- характеристическую температуру $\Theta_D^{(s)}$ (табл.2.1, 2.2).

Таблица 2.1. Среднегеометрическая частота ν_q , энергия нулевых колебаний E_z , характеристические температуры Θ_D^∞ , $\Theta_D^{(s)}$ борида LuB_{66} .

Θ_D^∞ , К	Θ_D^S , К	E_z , кДж/моль	ν_q , с^{-1}
1330	1283	118.5	$1.9 \cdot 10^{13}$

Как отмечалось ранее, в области повышенных температур величины молярных теплоемкостей боридов RB_{66} практически совпадают. Это обусловлено, очевидно, колебаниями подрешетки бора, одинаковой для этих соединений. Поэтому анализ фононной подсистемы полиборидов проводился только для борида лютеция LuB_{66} .

По значениям $\Theta_D(T)$ могут быть рассчитаны n-е моменты фононного спектра, определяющие характеристики динамики решетки [12-16] (табл 2.2).

В качестве проверки положительных моментов может быть использовано выражение, полученное Тирингом (рис. 2.1) [14]:

$$C_V = 3R \left(1 - \frac{B_2 \mu_2^*}{2! T^2} + \frac{3B_4 \mu_4^*}{4! T^4} - \frac{5B_6 \mu_6^*}{6! T^6} + \dots \right).$$

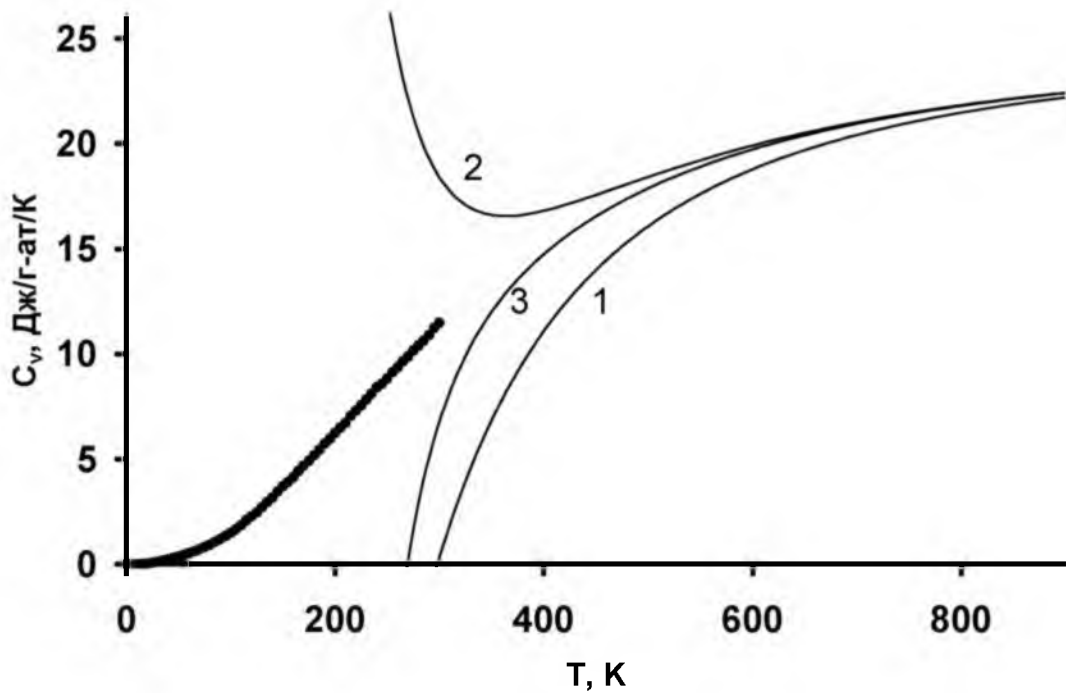


Рис. 2.1. Приближение теплоемкости LuB_{66} при высоких температурах моментами фононного спектра. 1 – одним моментом, 2 – двумя моментами, 3- тремя моментами.

Отрицательные моменты $\mu_{-2.5}, \mu_{-2}, \mu_{-1.5}, \mu_{-1}$ и $\mu_{-0.5}$ могут быть вычислены по формуле

$$\frac{1}{3Nk} \int_0^{\tau} \frac{C_V(V_0)}{T^n} dT = \Gamma(n+1) \zeta(n) \mu_{1-n}^* - \frac{1}{n-1} \frac{1}{\tau^{n-1}} + \sum_{s=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{B_{2s}}{(2s)!} \frac{2s-1}{2s+n-1} \frac{\mu_{2s}^*}{\tau^{2s+n-1}},$$

где $\Gamma(n+1) = \int_0^{\infty} e^{-x} x^n dx$ - гамма функция, $\zeta(n) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^n}$ - римановская дзета-функция, B_{2s} - числа Бернулли ($B_2 = \frac{1}{6}, B_4 = \frac{1}{30}, B_6 = \frac{1}{42}$), а $1 < n < 4$. Верхний предел интегрирования τ - наименьшая температура, при которой сходимость ряда все еще достаточно быстрая.

Таблица 2.2. Моменты частотного спектра борида лютеция LuB₆₆.

$\mu^{-2.5},$ $10^{-33} \text{ с}^{2.5}$	$\mu^{-2},$ 10^{-27} с^2	$\mu^{-1.5},$ $10^{-20} \text{ с}^{1.5}$	$\mu^{-1},$ $10^{-14} \text{ с}^{0.5}$	$\mu^{-0.5},$ $10^{-7} \text{ с}^{2.5}$	$\mu^1,$ 10^{-13} с^{-1}	$\mu^2,$ 10^{-26} с^{-2}	$\mu^4,$ 10^{-53} с^{-4}	$\mu^6,$ 10^{-80} с^{-6}
3.98	7.13	1.85	6.11	2.35	2.05	4.61	2.64	1.67

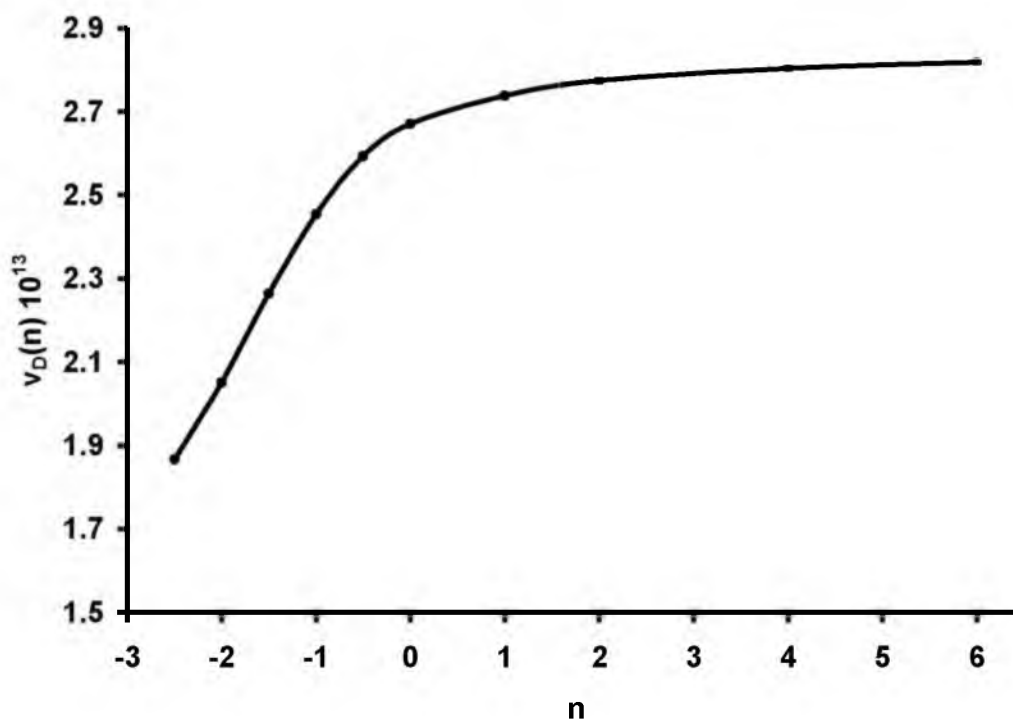


Рис. 2.2. Зависимость моментов частотного спектра LuB₆₆ от порядкового номера момента.

Зависимость $\nu_D(n)$ должна быть константой для дебаевского спектра и является удобной величиной для сравнения $\nu_D(n)$, рассчитанной из теоретической модели взаимодействия атомов в решетке, с полученной из эксперимента.

3. Особенности процессов теплопереноса в серии керамических образцов Al_2O_3 .

Керамические материалы обладают высокими показателями прочности, износостойкости, твердости, стойкости к термоудару, низким коэффициентом трения. Этот набор характеристик является необходимым для современных конструкционных материалов, применяющихся в авиационной и космической технике, химическом машиностроении, в создании индивидуальной бронезащиты и других областях. Для повышения трещиностойкости и модуля упругости применяют керамоматричные композиты, армированные волокнами. В качестве волокон могут быть использованы многослойные углеродные нанотрубки (УНТ) с развитой поверхностью.

Поскольку УНТ обладают гигантской теплопроводностью [17], закономерен вопрос об их влиянии на теплопроводность армированного материала. В связи с этим была экспериментально исследована температурная зависимость коэффициента теплопроводности $k(T)$ нескольких образцов керамики на основе Al_2O_3 . Часть из них была армирована УНТ. Армированные образцы различались содержанием УНТ (от 3 до 24 об. %), а также пористости, наличием и количественным соотношением типов пористости (открытая, зарытая межкристаллическая, внутрикристаллическая). В зависимости от указанных факторов варьировались также плотность (от 2.77 до 3.90 г/см³) и прочность (определенная для изгиба – от 44 до 388 МПа). Керамические материалы Al_2O_3 :УНТ были изготовлены в Институте общей физики РАН (предоставлены Жариковым Е.В.). Образцы имели форму параллелепипедов с размерами, мало отличающимися от 3×5×16 мм. Теплопроводность $k(T)$ в интервале температур 50 – 300 К измерялась абсолютным стационарным методом продольного теплового потока. Аппаратура и методика измерений описаны в [18], погрешность определения величины теплопроводности не превышала ± 5 %.

Результаты измерений теплопроводности представлены на рис.3.1 в виде графиков температурной зависимости теплопроводности $k(T)$.

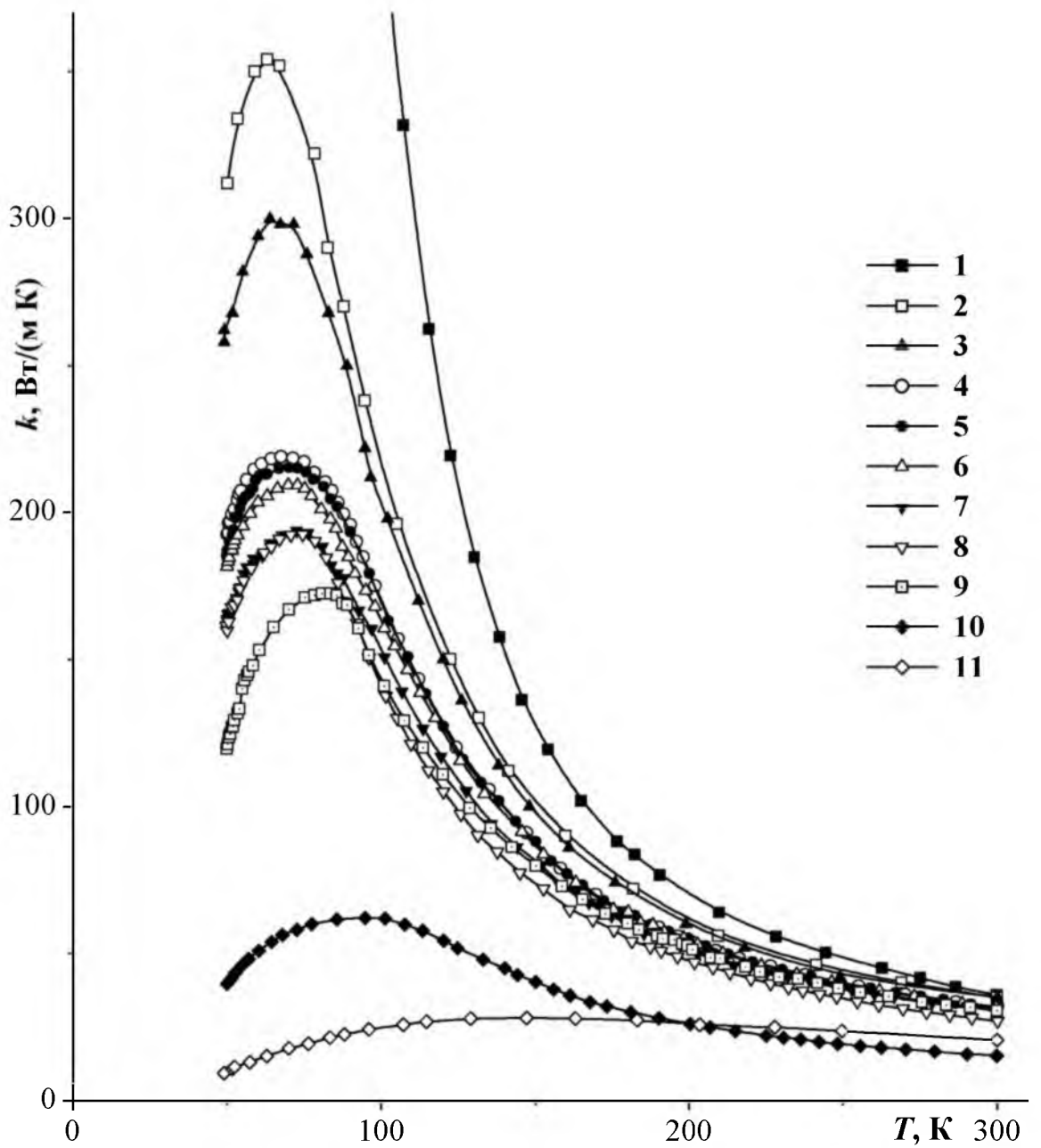


Рис. 3.1 Температурная зависимость теплопроводности материалов на основе Al_2O_3 : 1 – монокристалл [19], 2 – поликор, 3 – сапфирит, 4-10 – Al_2O_3 :УНТ, 11 – керамика ВК94-1 (22хС)

Из полученных результатов можно сделать следующие заключения:

1. Теплопроводность всех керамических образцов уступает теплопроводности монокристалла лейкосапфира Al_2O_3 [19]. Абсолютная величина теплопроводности этого кристалла очень высокая, что определяет и чрезвычайно высокую чувствительность этой характеристики к различного рода отклонениям кристаллической структуры от периодической – межзеренным границам, точечным дефектам и особенно к наличию аморфных прослоек.

2. Наибольшие различия в значениях коэффициента теплопроводности имеют место в области низких температур, что, очевидно, связано с проявлением фонон-дефектного рассеяния (фононную модель теплопередачи, созданную, строго говоря, для монокристаллических объектов, условно можно применять и для других сред, даже для стеклообразных).

3. При повышении температуры до комнатной экспериментально определенные различия $k(T)$ образцов снижаются. Значения теплопроводности всех исследованных образцов остаются очень высокими для диэлектрических материалов. Эта особенность, по-видимому, является характерной для данного соединения. Высокая твердость и малая плотность связаны с высоким значением средней скорости распространения фононов (звука) – одного из основных факторов, определяющих величину коэффициента теплопроводности материала. Кроме того, высокому значению теплопроводности корундовых керамик вследствие относительной слабой эффективности фононного рассеяния на межзеренных границах, способствует по-видимому, слабость анизотропии теплопроводности лейкосапфира, установленная в [19].

4. Снижению значений теплопроводности при переходе от одних образцов к другим соответствует уширение максимумов экспериментальных кривых $k(T)$ и смещение в область более высоких температур. «Истинный» максимум теплопроводности достаточно совершенного по структуре монокристалла Al_2O_3 имеет место при температурах $T \approx 40$ К [19]. Такое поведение температурных зависимостей теплопроводности согласуется с

теоретическими представлениями [20, 21] о теплопереносе в диэлектрических кристаллических средах с различной степенью структурной разупорядоченности.

5. Обладающие очень малой пористостью поликор ВК100-1 и сапфирит ВК98-1, несмотря на содержание легирующих добавок (0.3 мол.% MgO и 0.5 мол.%+1.5 мол.% В₂O₃ соответственно), по теплопроводности превосходят другие керамики.

6. Наименьшей теплопроводностью в области низких температур обладает керамика марки ВК94-1 (22хС). В ней содержались легирующие примеси SiO₂ (2.76 мол. %), Cr₂O (0.47 мол. %), MnO (2.35 мол. %). Результаты расчета температурной зависимости средней длины свободного пробега фононов $l(T)$ показывают, что для этой керамики в области $T = 50$ К наблюдается участок $l = \text{const}(T) = 4 \times 10^{-8}$ м, что почти на 2 порядка меньше размера зерна d . Отклонение характера распространения фононов в кристаллитах от баллистического и сравнительно низкую теплопроводность этой легированной керамики можно объяснить фононным рассеянием на ионах примесей. Оно может быть весьма существенным, поскольку наличие даже малых количеств таких ионов, как Mn³⁺ предполагает проявление динамического эффекта Яна-Теллера, заключающегося в локальном снижении симметрии кристаллического поля около этих ионов. Подобные центры фононного рассеяния проявляют существенно большую эффективность, чем обычные «моноатомные» дефекты, образующиеся при изовалентном замещении.

7. Четких корреляций между содержанием армирующих УНТ и теплопроводностью материала не прослеживается. Это можно объяснить следующим образом. Суммирование значений коэффициента теплопроводности компонент материала не имеет физического смысла. Аддитивно ведет себя величина обратная коэффициенту теплопроводности k – тепловое сопротивление: $w = \sum w_i = \sum (1/k_i)$ (правило Матиссена). Здесь прослеживается аналогия: результатом армирования является увеличение

прочностных характеристик, т. е. механического сопротивления материала. Поэтому наличие УНТ с их гигантской теплопроводностью – при условии доминирующего проявления фононного рассеяния на границах кристаллических зерен и особенно вследствие пористости – на эффективной (усредненной по объему образца) теплопроводности материала практически не сказывается.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения данного этапа исследования получены следующие результаты:

- проведено экспериментальное рентгеновское исследование температурных изменений параметров решетки RЗ-боридов при температурах 5-300 К, определены межплоскостные расстояния, рассчитаны параметры кристаллической структуры боридов в интервале 5–300 К;
- рассчитаны температурные зависимости коэффициентов линейного и объемного термического расширения, коэффициенты Грюнайзена боридов;
- определен характер фазовых превращений в боридах;
- рассчитаны моменты фононных спектров соединений RB66
- сопоставлены результаты калориметрического, рентгеновского исследований свойств боридов;
- проанализированы полученные в результате проекта данные о свойствах RЗ-боридов в широком интервале низких температур, включающем температуры фазовых превращений с точки зрения использования боридов в устройствах магнитного охлаждения;
- оценена эффективность полученных результатов в сравнении с современным научно-техническим уровнем;
- абсолютным стационарным методом продольного теплового потока в интервале температур 50-300 К исследована теплопроводность серии керамических образцов Al₂O₃, различающихся содержанием углеродных нанотрубок, пористостью и другими параметрами;
- проведен анализ связи особенностей процессов теплопереноса и температуры, плотности, объема нанотрубок, прочности на изгиб.
- в качестве доминирующего параметра, определяющего величину теплопроводности исследованных образцов керамики, определена ее пористость.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М.: Издательство физ.-мат. Литературы, 1961. – 863 с.
2. Spear K.E. Phase Behaviour and Related Properties of Rare – Earth Borides, Phase Diagrams, Materials Science and Technology // The Use of Phase Diagrams in Technical Materials / ed. A.M. Alper. , 1976. P. 91–159.
3. Белов К.П. Магнитострикционные явления и их технические приложения. М.: Наука, 1990.
4. Novikov V., Chukina T. Anomalies of thermal expansion and change of entropy of rare-earth diborides at the temperatures of magnetic transitions // *physica status solidi (b)*. 2011. V. 248. № 1. P. 136–139.
5. Novikov V.V., Chukina T.A., Verevkin A.A. The Features of Thermal Expansion of RE-diborides at the Temperatures of Magnetic Phase Transitions // 12th Symposium on Thermochemistry & Thermophysics of Nuclear Materials/ 30th Aug.-3rd Sept. 2008 Park-Hotel Pörtschach, Austria, P.29
6. Чукина Т.А. Среднеквадратичные смещения атомов и характеристические температуры подрешеток металла и бора в кристаллических структурах некоторых диборидов редкоземельных элементов // *Микроэлектроника и информатика* – 2008. 15-я Всероссийская межвузовская научно-техническая конференция студентов и аспирантов: Тезисы докладов. – М.: МИЭТ.- 2008. – С. 58.
7. Новиков В.В., Чукина Т.А. Тепловое расширение и среднеквадратичные смещения атомов металла и бора диборида тербия TbB₂ // *Физика электронных материалов: материалы 3-й Международной конференции, 1–4 октября 2008 года, Калуга, Россия. Т. 2 / Под ред. К.Г. Никифорова* – Калуга: Издательство КГПУ имени К.Э. Циолковского. – 2008. – С. 24–27.
8. Новиков В.В., Митрошенков Н.В. Тепловое расширение тетраборида диспрозия // *Физика твердого тела*. 2012. Т. 54. № 6. С. 1116.

9. Fujita A. et al. Thermal-expansion and inverse-magnetic-susceptibility anomalies in amorphous Y-Fe alloys // *Phys. Rev. B*. 1994. V. 50. № 9. P. 6199–6202.
10. Ohta M. et al. Spin-glass behaviour, thermal expansion anomaly and spin fluctuations in $Y_{20}(Mn_{1-x}Fe_x)_{80}$ amorphous alloys // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 1999. V. 11. № 20. P. 4053.
11. Сирота Н.Н. Физика и физико-химический анализ. М.: Судпромгиз, 1957.
12. Barron T.H.K., Berg W.T., Morrison J.A. The Thermal Properties of Alkali Halide Crystals. II. Analysis of Experimental Results // *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*. 1957. V. 242. № 1231. P. 478–492.
13. Montroll E.W., Peaslee D.C. Frequency Spectrum of Crystalline Solids. III. Body-Centered Cubic Lattices // *The Journal of Chemical Physics*. 1944. V. 12. № 3. P. 98–106.
14. Flubacher P., Leadbetter A.J., Morrison J.A. The heat capacity of pure silicon and germanium and properties of their vibrational frequency spectra // *Philosophical Magazine*. 1959. V. 4. № 39. P. 273–294.
15. Борисов В.Т., Винтайкин Е.З., Потапов Л.П. О характеристиках спектра тепловых колебаний // *Физика твердого тела*. 1963. Т. 5. № 9.
16. Русаков А.П., Векилов Ю.Х., Кадышевич А.Е. Удельная теплоемкость CdTe и HgTe и свойства их колебательного частотного спектра // *Физика твердого тела*. 1970. Т. 12. № 11.
17. Sun K., Stroschio M.A., and Dutta M., Thermal conductivity of carbon nanotubes // *J. Appl. Phys.* 2009. Vol. 105. №. 7, P. 074316 (1)–074316 (5).
18. Sirota N.N., Popov P.A., Ivanov I.A. The Thermal Conductivity of Monocrystalline Gallium Garnets Doped with Rare-Earth Elements and Chromium in the Range 6-300 K // *Cryst. Res. Technol.* 1992. V.27, №4, P.535-543.
19. Popov P.A., Solomennik V.D., Belyaev P.B., Litvinov L.A., Puzikov V.M. Thermal conductivity of pure and Cr^{3+} and Ti^{3+} doped Al_2O_3 crystals in 50 –

300 K temperature range // Functional Materials. 2011. Vol. 18. № 4. P. 476-480.

20. Берман Р. Теплопроводность твердых тел. М. Мир. 1979. 286 с. [R. Berman. Thermal Conduction in Solids. Clarendon Press, Oxford (1976)].
21. Оскотский В.С., Смирнов И.А. Дефекты в кристаллах и теплопроводность. – Л., Наука, 1972. 160 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Табл. 1. Параметр кристаллической решетки a (Å) борида гадолия GdB_{66} .

T, K	a, Å	T, K	a, Å	T, K	a, Å
1	2	3	4	5	6
4.2	23.3366	40.0	23.3393	156.3	23.3573
6.9	23.3364	49.5	23.3391	171.5	23.3595
9.5	23.3373	52.8	23.3389	186.8	23.3630
12.2	23.3370	63.8	23.3402	202.4	23.3670
14.3	23.3372	73.6	23.3415	217.3	23.3710
17.5	23.3375	82.4	23.3429	232.5	23.3747
20.7	23.3377	91.4	23.3439	247.3	23.3788
24.1	23.3381	104.1	23.3456	262.0	23.3827
27.0	23.3385	117.1	23.3481	278.2	23.3871
30.5	23.3380	128.9	23.3501	296.3	23.3932
33.8	23.3385	140.4	23.3529		

Табл. 2. Параметр кристаллической решетки a (Å) борида тербия TbB_{66} .

T, K	a, Å	T, K	a, Å	T, K	a, Å
1	2	3	4	5	6
5.5	23.3359	70.8	23.3389	177.9	23.3584
8.3	23.3346	75.9	23.3397	187.7	23.3604
9.7	23.3359	82.2	23.3405	198.9	23.3634
13.9	23.3348	88.8	23.3412	220.9	23.3695
18.0	23.3347	90.7	23.3422	228.4	23.3719
21.9	23.3355	100.9	23.3437	235.2	23.3737
25.0	23.3348	110.3	23.3447	245.8	23.3763
30.6	23.3347	119.9	23.3460	257.1	23.3793
35.7	23.3359	128.9	23.3475	264.8	23.3817
43.0	23.3367	138.2	23.3496	276.2	23.3846
48.6	23.3370	138.2	23.3499	287.1	23.3879
52.3	23.3368	147.5	23.3522	298.0	23.3910
58.8	23.3375	156.7	23.3543		
64.8	23.3379	167.3	23.3564		

Табл. 3. Параметр кристаллической решетки a (Å) борида диспрозия DyB₆₆.

T, K	a, Å	T, K	a, Å	T, K	a, Å
1	2	3	4	5	6
5.1	23.3338	72.2	23.3370	182.0	23.3580
10.4	23.3338	72.7	23.3377	191.3	23.3607
13.9	23.3332	77.7	23.3374	200.6	23.3622
16.7	23.3340	81.8	23.3387	209.9	23.3646
20.3	23.3340	86.3	23.3395	219.1	23.3678
23.6	23.3332	96.8	23.3400	228.3	23.3693
27.5	23.3341	107.3	23.3417	237.0	23.3725
30.2	23.3336	115.4	23.3449	246.4	23.3747
39.5	23.3334	122.9	23.3445	255.5	23.3771
45.9	23.3354	130.7	23.3462	264.9	23.3796
50.8	23.3357	136.5	23.3479	268.9	23.3813
53.7	23.3359	146.2	23.3500	278.2	23.3833
60.0	23.3364	153.4	23.3518	287.2	23.3865
62.1	23.3379	162.9	23.3533	296.3	23.3893
62.1	23.3372	172.2	23.3561		

Табл. 4. Параметр кристаллической решетки a (Å) борида гольмия HoB₆₆.

T, K	a, Å	T, K	a, Å	T, K	a, Å
1	2	3	4	5	6
5.5	23.3307	62.4	23.3345	164.9	23.3520
7.3	23.3317	64.8	23.3355	176.5	23.3549
9.3	23.3315	69.6	23.3344	188.0	23.3585
11.2	23.3326	79.5	23.3369	199.9	23.3605
13.4	23.3305	88.5	23.3383	214.8	23.3643
15.4	23.3316	97.0	23.3396	229.3	23.3690
17.5	23.3321	105.4	23.3407	244.6	23.3728
19.5	23.3320	105.4	23.3401	259.4	23.3767
33.8	23.3317	118.5	23.3428	274.9	23.3813
44.6	23.3322	130.3	23.3451	289.6	23.3854
52.8	23.3333	141.7	23.3463	298.2	23.3882
57.1	23.3352	153.1	23.3499		

Табл. 5. Параметр кристаллической решетки a (Å) борида лютеция LuB_{66} .

T, K	a, Å	T, K	a, Å	T, K	a, Å
1	2	3	4	5	6
4.8	23.3219	64.0	23.3260	187.4	23.3534
8.8	23.3223	65.7	23.3260	196.6	23.3550
11.7	23.3222	69.0	23.3273	206.1	23.3579
14.8	23.3221	71.8	23.3276	206.1	23.3576
16.9	23.3216	82.5	23.3291	216.8	23.3615
20.7	23.3228	88.6	23.3300	226.0	23.3628
23.7	23.3226	94.4	23.3302	235.1	23.3656
27.0	23.3242	100.6	23.3313	244.1	23.3682
30.2	23.3241	110.5	23.3344	253.6	23.3711
36.4	23.3250	122.2	23.3379	262.6	23.3735
44.0	23.3240	129.8	23.3391	268.5	23.3755
50.3	23.3256	149.4	23.3434	275.9	23.3776
54.7	23.3258	158.6	23.3434	284.3	23.3808
58.6	23.3248	168.1	23.3476	291.8	23.3834
61.4	23.3258	177.9	23.3510	298.8	23.3851