

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

УДК 538.913-405

№ государственной регистрации 114122240046

ИИН № 215021170030



УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научно-исследовательской  
работе и международным связям

*Т.А. Степченко*  
Т.А. Степченко

2015 г.

ОТЧЕТ О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

по теме:

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

Наименование этапа:

Исследование динамики кристаллической решетки полупроводниковых соединений, боридов  
РЗЭ в области 5 – 300К, исследование теплопроводности лазерных кристаллов

(Проектная часть государственного задания Проект № 3.105.2014/К)

СОГЛАСОВАНО:

Директор НИИ фундаментальных  
и прикладных исследований

*С.И. Михальченко*  
(подпись, дата) /С.И. Михальченко/  
24.01.15

Руководитель темы  
доктор физико-математических наук, профессор

*В.В. Новиков*  
(подпись, дата) /В.В. Новиков/  
24.01.15

Брянск 2015

## СПИСОК ОСНОВНЫХ ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Руководитель темы:

доктор физико-  
математических наук,  
профессор

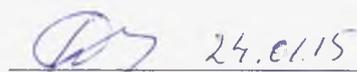
 24.01.15 Новиков В. В.  
подпись, дата (раздел 1, 3, заключение)

Исполнители темы:

кандидат физико-  
математических наук,  
старший научный  
сотрудник

 24.01.15 Матовников А. В.  
подпись, дата (раздел 2, 3 введение)

кандидат физико-  
математических наук,  
ведущий научный  
сотрудник

 24.01.15 Попов П. А.  
подпись, дата (раздел 4, заключение)

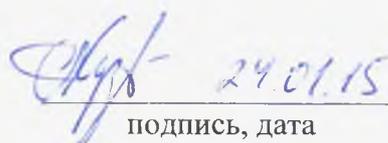
младший научный  
сотрудник

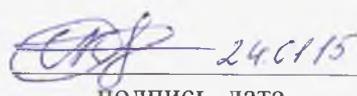
 24.01.15 Митрошенков Н. В.  
подпись, дата (раздел 1)

кандидат физико-  
математических наук,  
ведущий научный  
сотрудник

 24.01.15 Корнев Б. И.  
подпись, дата (раздел 2)

кандидат физико-  
математических наук,  
заведующий  
кафедрой химии БГУ  
аспирант

 24.01.15 Кузнецов С. В.  
подпись, дата (раздел 1)

 24.01.15 Скробов С. А.  
подпись, дата (раздел 3)

аспирант

 24.01.15 Жемолов Н. А.  
подпись, дата (раздел 2)

заведующая  
лабораторией

 24.01.15 Попова Е. А.  
подпись, дата (раздел 4)

заведующая  
лабораторией

 24.01.2015 Коваленко А. П.  
подпись, дата (раздел 4, введение)

инженер

  
29.01.15 Ильвутченков В. С.  
подпись, дата (раздел 1)

Нормоконтролер

  
А.А. Подвойская

## Реферат

Отчет 94 с., 5 ч., 49 рис., 13 табл., 66 источн., 1 прил.

бориды, теплоемкость, намагниченность, параметры решетки, низкие температуры, рентгеноструктурный анализ, теплопроводность

В отчете представлены результаты исследований, выполненных по Базовая часть государственного задания Проект № 3.105.2014/К "Низкотемпературные тепловые, электрические, магнитные свойства новых материалов, перспективных для применения в современном приборостроении".  
Наименование этапа: Исследование динамики кристаллической решетки полупроводниковых соединений, боридов РЗЭ в области 5 – 300К, исследование теплопроводности лазерных кристалл

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 Монролла. Температурная зависимость теплопроводности  $k(T)$  в интервале 50-300 К исследовалась абсолютным стационарным методом продольного теплового потока.

Цель проекта - 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.

Задача проекта - Экспериментальное и теоретическое изучение закономерностей температурных изменений теплоемкости, теплопроводности, магнитной восприимчивости, параметров кристаллической решетки боридов, керамических материалов, монокристаллических твердых растворов, фторидных и оксидных оптических материалов в области 2-300 К. Выяснение природы магнитоупорядоченной фазы боридов. Установление закономерностей изменений характеристик исследуемых веществ в зависимости от температуры и состава.

В ходе выполнения данного этапа исследования получены следующие результаты:

- проведено экспериментальное рентгеновское исследование температурных изменений параметров решетки R<sub>3</sub>-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;
- отрицательное тепловое расширение тетраборида лютетия при температурах ниже 20К имеет решёточную природу и обусловлено эйнштейновскими колебаниями подрешётки бора;
- определен характер фазовых превращений в боридах; рассчитаны моменты фононных спектров соединений RB<sub>66</sub>, RB<sub>4</sub> сопоставлены результаты калориметрического, рентгеновского исследований свойств боридов;
- проанализированы полученные в результате проекта данные о свойствах R<sub>3</sub>-боридов в широком интервале низких температур, включающем температуры фазовых превращений с точки зрения использования боридов в устройствах магнитного охлаждения;

- температурная зависимость теплоёмкости  $C_p(T)$  тетраборидов в области 2-300К может быть удовлетворительно аппроксимирована суммой двух дебаевских и двух эйнштейновских составляющих с учётом вклада в теплоёмкость электронной подсистемы борида; проведённый анализ позволил определить характеристические температуры и доли указанных вкладов в полную теплоёмкость борида; на основе полученных данных предложена модель фононного спектра  $\text{LuB}_4$ , представляющая собой сумму вкладов двух дебаевских параболических и двух  $\delta$ -функций Эйнштейна;
- проанализированы температурные зависимости теплоемкости и теплового расширения полупроводников  $\text{A}_3\text{B}_5$ , выявлены причины аномалий, разработана модель фононных спектров;
- установлено, что совместное рассмотрение температурных зависимостей теплоемкости и теплового расширения позволяет выработать простую адекватную модель фононного спектра вещества, выявить моды, определяющим образом влияющие на его термодинамические характеристики;
- выполнена оценка полученных результатов в сравнении с современным научно-техническим уровнем; в интервале температур 50-300 К абсолютным стационарным методом продольного теплового потока впервые экспериментально исследованы особенности теплопереноса в ряде кристаллов, разрабатываемых в качестве материалов оптоэлектроники, прежде всего – в лазерном приборостроении (ряда легированных кристаллов молибдата стронция, монокристаллов вольфраматов натрия и цинка, монокристалла фторида эрбия с переменной валентностью ионов эрбия, лазерных кристаллов тройных гетеровалентных твердых растворов фторидов, витлокитоподобных кристаллов ванадатов, монокристаллов тербий-скандий-алюминиевого граната) в зависимости от матричного и легирующего составов.

## Оглавление

Введение .....	8
ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ .....	11
1. Динамика решетки икосаэдрических РЗ-боридов .....	11
1.1. Рентгеновское определение параметров кристаллической решетки $RB_{66}$ в области 5 – 300 К .....	11
1.2. Особенности теплового расширения икосаэдрических РЗ - боридов .....	19
2. Тепловые свойства и динамика решетки тетраборидов РЗЭ .....	25
3. Особенности фононных спектров и аномалии температурных зависимостей теплоемкости полупроводниковых соединений $A^3B^5$ и их взаимных твердых растворов .....	39
4 Особенности процессов теплопереноса в лазерных кристаллах в зависимости от матричного и легирующего составов .....	46
4.1 Молибдат стронция .....	46
4.2 Вольфрамат натрия .....	55
4.3 Вольфрамат цинка .....	58
4.4 Кристаллы фторидов с различным зарядовым состоянием ионов европия .....	62
4.5 Лазерные кристаллы тройных гетеровалентных твердых растворов фторидов .....	66
4.6 Витлокитоподобные кристаллы ванадатов .....	67
4.7 Бэта-модификация кристалла бора .....	76
4.8 Монокристаллы тербий-скандий-алюминиевого граната .....	80
Заключение .....	83
Список использованных источников .....	85
Приложение А .....	92

## 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  $\rho$  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 ( $\sim 0.02$  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  $\alpha$  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 боридов  $RB_{66}$  до последнего времени остается невыясненным. Комплексное систематическое исследование свойств боридов РЗЭ по калориметрическим, магнитным и рентгеновским данным позволит объяснить сложный характер превращений в изучаемых боридов.

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, а также возможности оптимального использования этих кристаллов в качестве материалов оптоэлектроники, прежде всего – в лазерном приборостроении.

Тетрабориды редкоземельных (РЗ) элементов (соединения  $RB_4$ , где R – редкоземельный металл), помимо свойственных всем редкоземельным боридов высоких величин твёрдости, температуры плавления, обладают рядом свойств, делающих их весьма интересными в общенаучном и практическом отношении. Прикладной интерес к РЗ-тетраборидов обусловлен в первую очередь происходящими в большинстве из них магнитными и структурными превращениями, в результате которых скачкообразно изменяется ряд физических и термодинамических характеристик. Такие изменения свойств могут использоваться для создания различных переключающих приборов, устройств магнитного охлаждения и т.п.. Значительный теоретический интерес представляют исследования процессов упорядочения в магнитной подсистемах тетраборидов, обусловленные с одной стороны характерными свойствами парамагнитных ионов  $R^{3+}$ , а с другой – весьма специфическим их взаимным пространственным расположением, обусловленным своеобразной кристаллической структурой соединений  $RB_4$ .

Над кольцами атомов бора располагаются атомы металла, образующими в плоскости, перпендикулярной оси  $c$  кристалла, квадраты и треугольники. Такое взаимное расположение парамагнитных ионов  $R^{3+}$  соответствует так

называемой решётке Шастри-Сазерленда (SSL), наиболее характерной чертой которой является геометрическая фрустрация, то есть невозможность полной упорядоченности в системе атомных магнитных моментов вплоть до абсолютного нуля и, как следствие, существование остаточной энтропии (zero-point entropy). В настоящей работе экспериментально изучена температурная зависимость теплоемкости тетраборидов РЗЭ в широкой низкотемпературной области (2-300К) с целью выяснения особенностей решеточной, электронной, магнитной подсистем боридов.

Несмотря на достаточную изученность динамика решетки соединений  $A^3B^5$ , некоторые особенности поведения тепловых свойств этих веществ до последнего времени не нашли своего истолкования. Речь идет о своеобразном взаимном расположении кривых температурных зависимостей теплоемкости GaAs и InP, которые при одинаковой кристаллической структуре, близких значениях параметров решетки, молярных масс пересекаются при температуре около 60 К. Еще более интересно ведут себя кривые теплоемкости квазибинарных твердых растворов соединений  $A^3B^5$ , расположение которых по отношению к соответствующим кривым их бинарных компонентов заметно отклоняется от аддитивного; для некоторых составов кривые  $C_p(T)$  растворов пересекают соответствующие кривые компонентов.

В настоящей работе мы сделали попытку выяснения причин указанных аномалий.

# 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 боридов 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  $2\theta$  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.

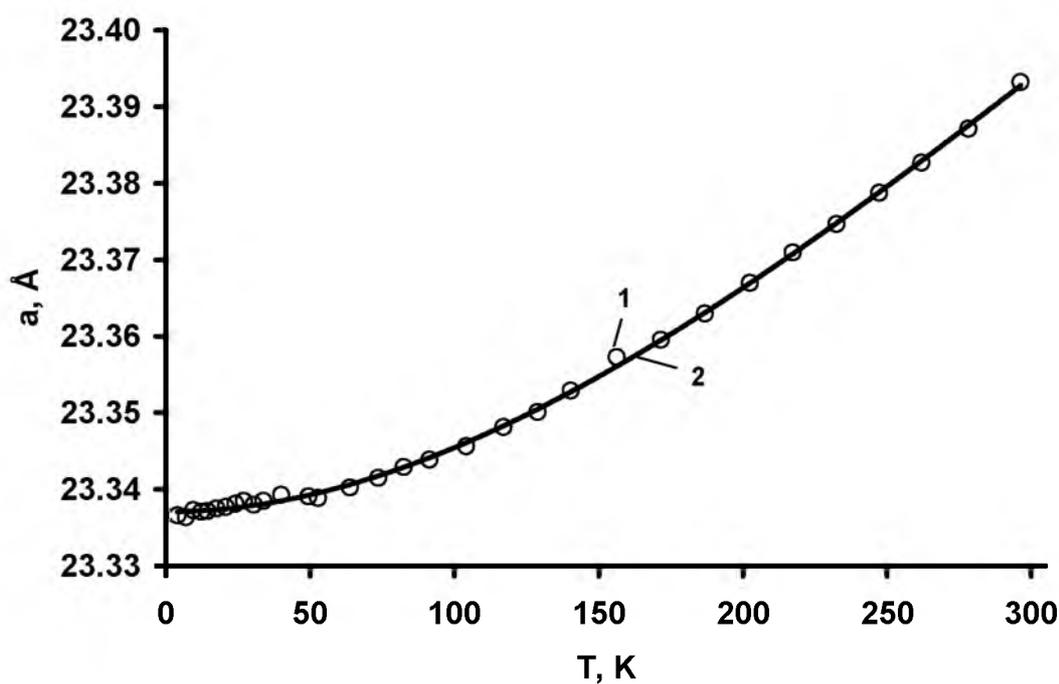
Погрешность измерения параметра  $a$  боридов около  $\pm 1 \cdot 10^{-4}$  Å.

Как видно из рисунков 1.1 – 1.5, зависимости параметра кристаллической  $a(T)$  боридов  $RB_{66}$  ( $R = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Lu}$ ) 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  $d_{1\ 2\ 15}(\text{Å})$   $\text{GdB}_{66}$ .

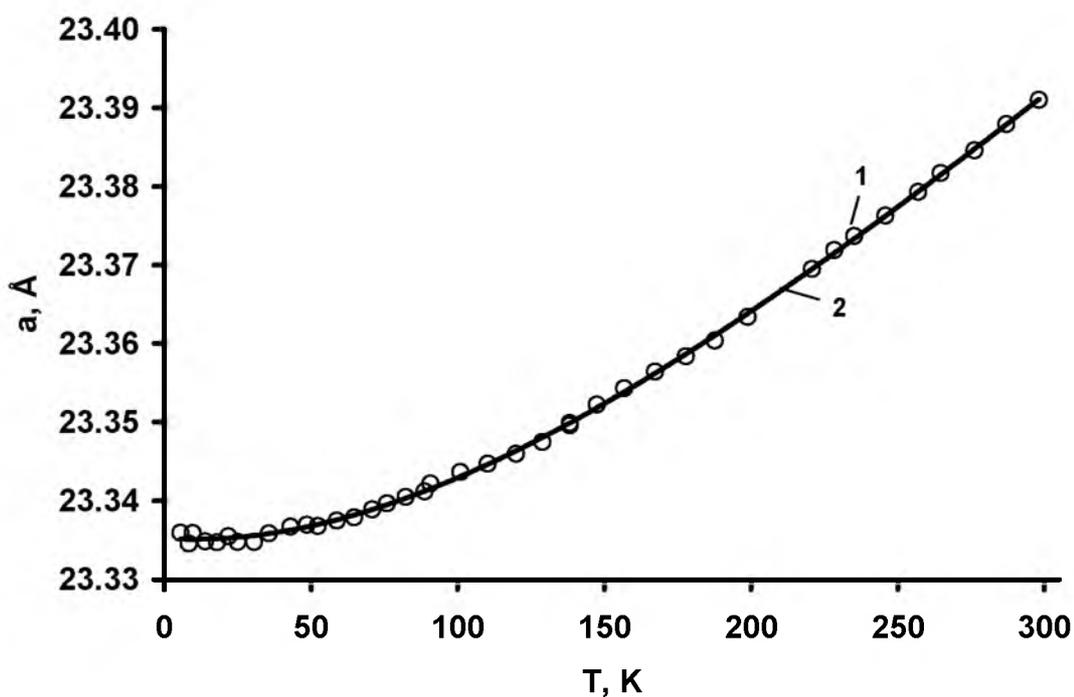
T, К	$d_{1\ 2\ 15}$	T, К	$d_{1\ 2\ 15}$	T, К	$d_{1\ 2\ 15}$
1	2	3	4	5	6
4.2	1.53877	40.0	1.53895	156.3	1.54014
6.9	1.53875	49.5	1.53893	171.5	1.54028
9.5	1.53881	52.8	1.53892	186.8	1.54051
12.2	1.53880	63.8	1.53901	202.4	1.54077
14.3	1.53881	73.6	1.53909	217.3	1.54104
17.5	1.53883	82.4	1.53919	232.5	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  $\text{GdB}_{66}$  в области 5–300 К.

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

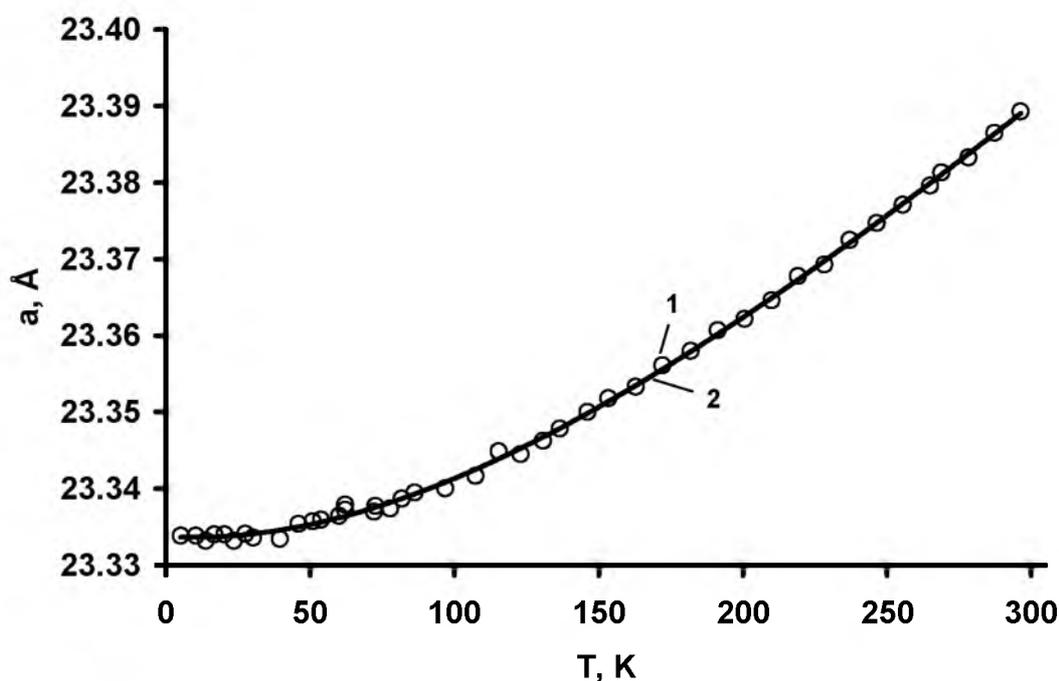
T, К	$d_{1\ 2\ 15}$	T, К	$d_{1\ 2\ 15}$	T, К	$d_{1\ 2\ 15}$
1	2	3	4	5	6
5.5	1.53873	70.8	1.53892	177.9	1.54021
8.3	1.53864	75.9	1.53897	187.7	1.54034
9.7	1.53872	82.2	1.53903	198.9	1.54054
13.9	1.53865	88.8	1.53907	220.9	1.54094
18.0	1.53864	90.7	1.53914	228.4	1.54110
21.9	1.53870	100.9	1.53924	235.2	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  $\text{TbV}_{66}$  в области 5–300 К.

**Таблица 1.3.** Экспериментальные величины межплоскостных расстояний  $d_{1215}(\text{Å})$   $\text{DyB}_{66}$ .

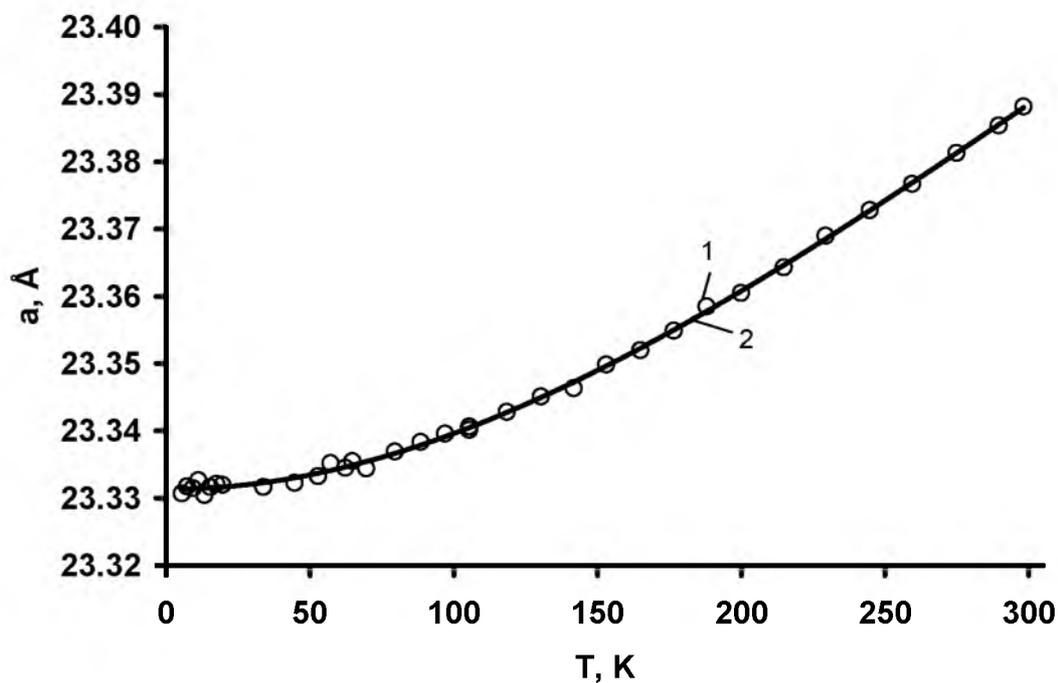
T, K	$d_{1215}$	T, K	$d_{1215}$	T, K	$d_{1215}$
1	2	3	4	5	6
5.1	1.53859	72.2	1.53880	182.0	1.54018
10.4	1.53859	72.7	1.53885	191.3	1.54036
13.9	1.53855	77.7	1.53882	200.6	1.54046
16.7	1.53860	81.8	1.53891	209.9	1.54062
20.3	1.53860	86.3	1.53896	219.1	1.54083
23.6	1.53854	96.8	1.53900	228.3	1.54093
27.5	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  $\text{DyB}_{66}$  в области 5–300 К.

**Таблица 1.4.** Экспериментальные величины межплоскостных расстояний  $d_{1\ 2\ 15}(\text{Å})$   $\text{HoV}_{66}$ .

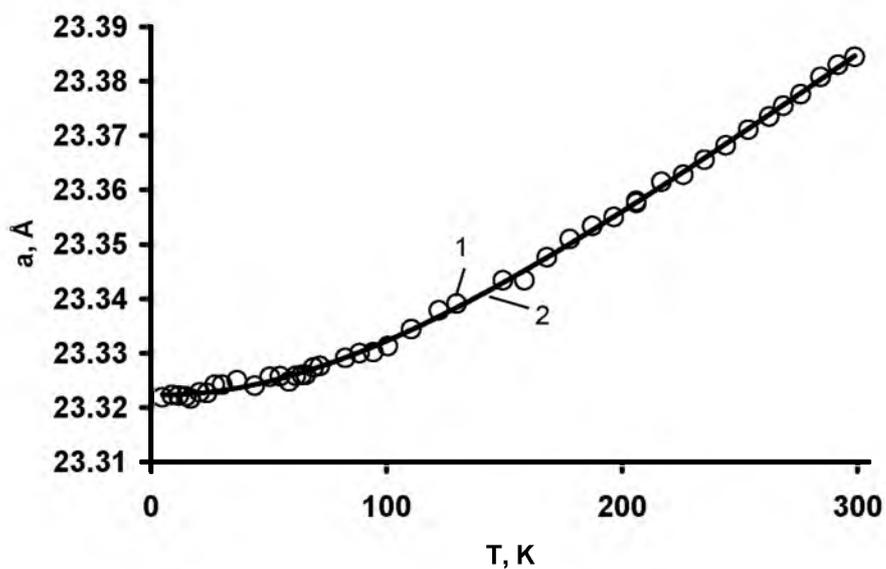
T, K	$d_{1\ 2\ 15}$	T, K	$d_{1\ 2\ 15}$	T, K	$d_{1\ 2\ 15}$
1	2	3	4	5	6
5.5	1.53838	62.4	1.53863	164.9	1.53979
7.3	1.53845	64.8	1.53870	176.5	1.53998
9.3	1.53843	69.6	1.53862	188.0	1.54021
11.2	1.53851	79.5	1.53879	199.9	1.54035
13.4	1.53836	88.5	1.53888	214.8	1.54060
15.4	1.53844	97.0	1.53897	229.3	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  $\text{HoV}_{66}$  в области 5–300 К.

**Таблица 1.5.** Экспериментальные величины межплоскостных расстояний  $d_{1\ 2\ 15}(\text{Å})$   $\text{LuB}_{66}$ .

T, К	$d_{1\ 2\ 15}$	T, К	$d_{1\ 2\ 15}$	T, К	$d_{1\ 2\ 15}$
1	2	3	4	5	6
4.8	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  $\text{LuB}_{66}$  в области 5–300 К

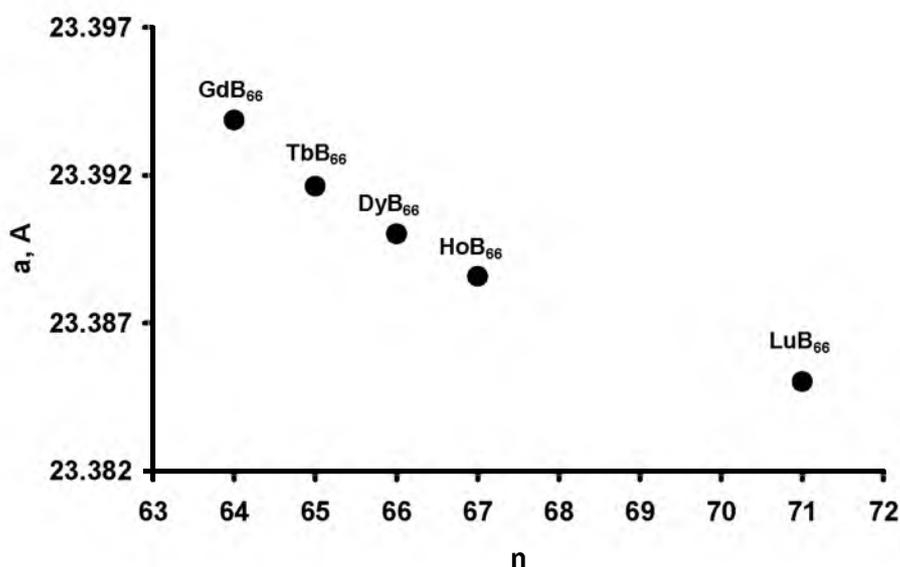
Экспериментальные данные были сглажены полиномами 4-й степени  $a(T) = a_4 \cdot T^4 + a_3 \cdot T^3 + a_2 \cdot T^2 + a_1 \cdot T + a_0$ . Коэффициенты полиномов представлены в таблице 1.6.

**Таблица 1.6.** Коэффициенты сглаживающих полиномов.

	$a_4$	$a_3$	$a_2$	$a_1$	$a_0$
GdB <sub>66</sub>	$4.81773 \cdot 10^{-13}$	$-2.52942 \cdot 10^{-09}$	$9.71596 \cdot 10^{-07}$	$-1.14830 \cdot 10^{-06}$	23.3371
TbB <sub>66</sub>	$1.45468 \cdot 10^{-12}$	$-2.05702 \cdot 10^{-09}$	$1.18731 \cdot 10^{-06}$	$-2.22530 \cdot 10^{-05}$	23.3352
DyB <sub>66</sub>	$9.08790 \cdot 10^{-13}$	$-1.69070 \cdot 10^{-09}$	$1.11599 \cdot 10^{-06}$	$-1.94724 \cdot 10^{-05}$	23.3337
HoB <sub>66</sub>	$1.17246 \cdot 10^{-12}$	$-1.83776 \cdot 10^{-09}$	$1.13649 \cdot 10^{-06}$	$-1.75996 \cdot 10^{-05}$	23.3317
LuB <sub>66</sub>	$4.81773 \cdot 10^{-13}$	$-2.52942 \cdot 10^{-09}$	$1.28781 \cdot 10^{-06}$	$-9.12659 \cdot 10^{-07}$	23.3218

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

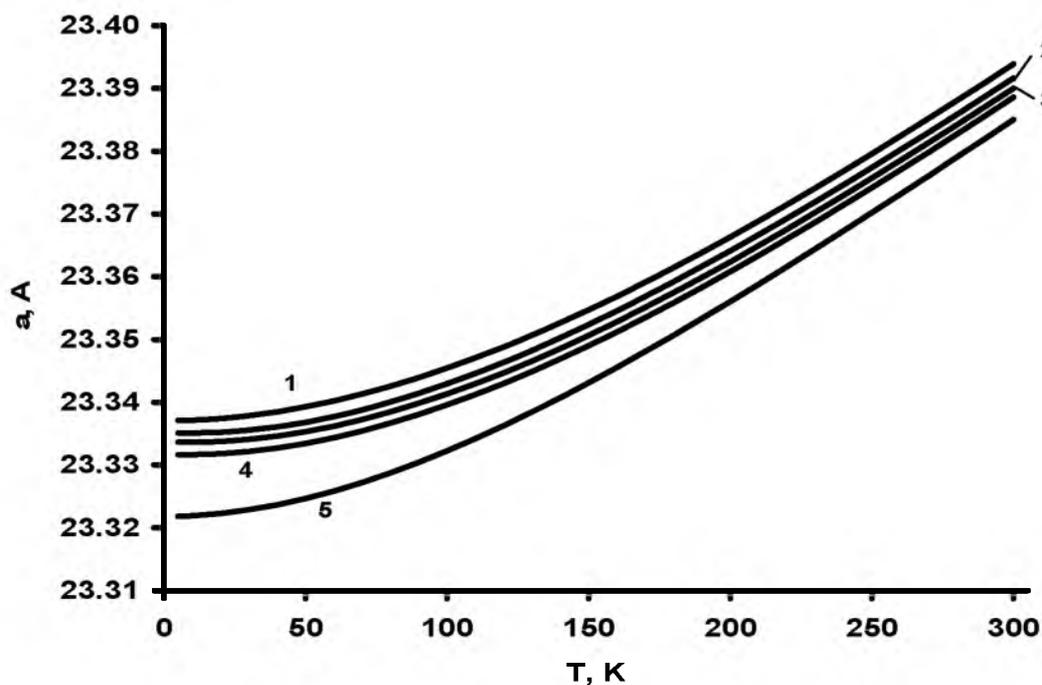
Как следует из полученных результатов, величины параметров решетки боридов RB<sub>66</sub> очень близки. Вместе с тем в ряду GdB<sub>66</sub> – LuB<sub>66</sub> отчетливо наблюдается явление лантаноидного сжатия, характерное для редкоземельных боридов [2] (рис. 1.6).



**Рис. 1.6.** Величины параметра кристаллической решетки боридов RB<sub>66</sub> при температуре T = 300 К в зависимости от порядкового номера редкоземельного металла.

## 1.2. Особенности теплового расширения икосаэдрических R<sub>3</sub> - 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  $GdB_{66}$  (1),  $TbB_{66}$  (2),  $DyB_{66}$  (3),  $HoB_{66}$  (4) и  $LuB_{66}$  (5).

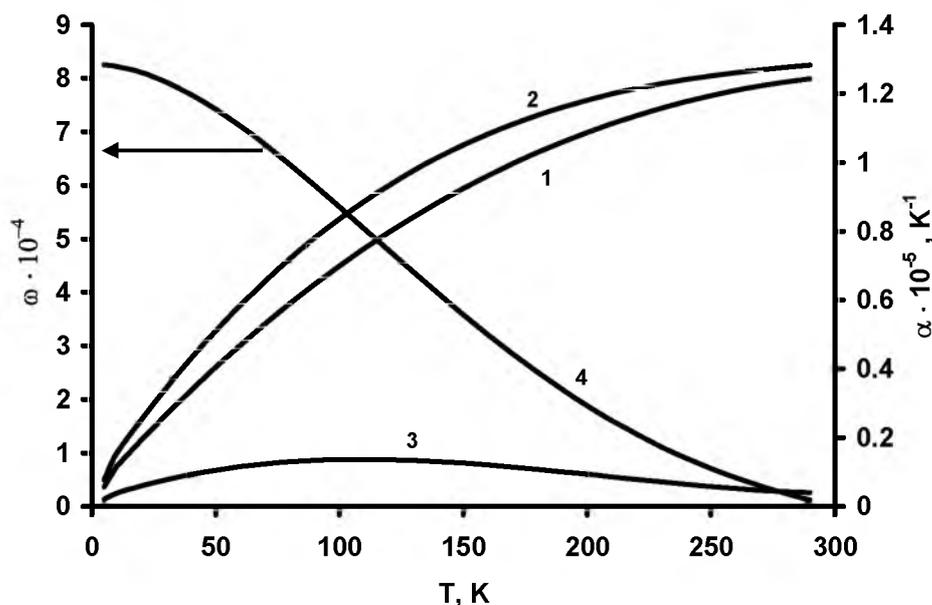
Дифференцированием зависимостей  $a(T)$  боридов были найдены линейные коэффициенты теплового расширения  $\alpha$ :

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

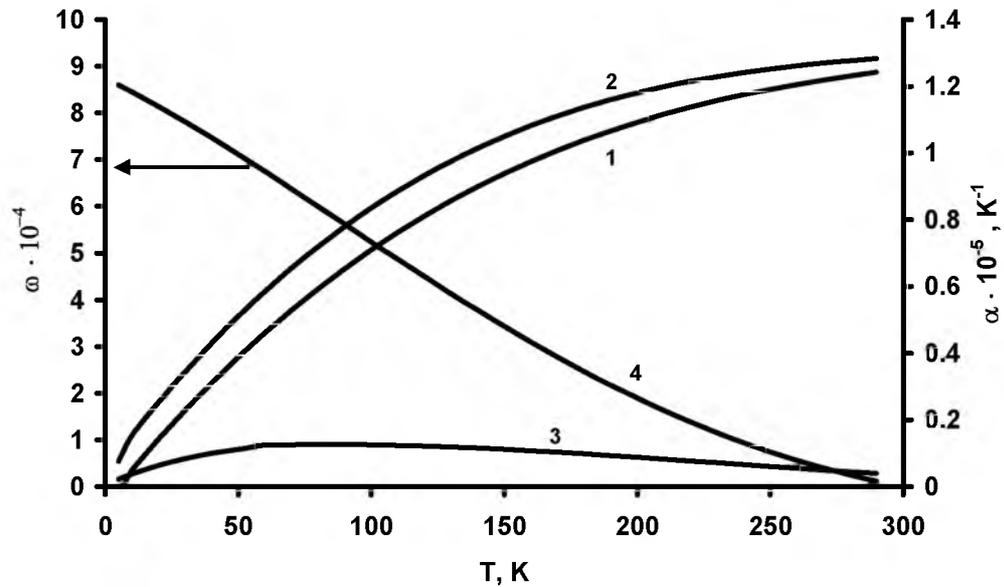
где  $a_T$ , значения параметра кристаллической решетки при температуре  $T$  (рис. 1.8 - 1.11).

На тепловое расширение боридов  $RB_{66}$  влияют ангармонизм колебаний кристаллической решетки, неупорядоченность пространственного размещения ионов в решетке, а также возможные процессы в магнитной подсистеме

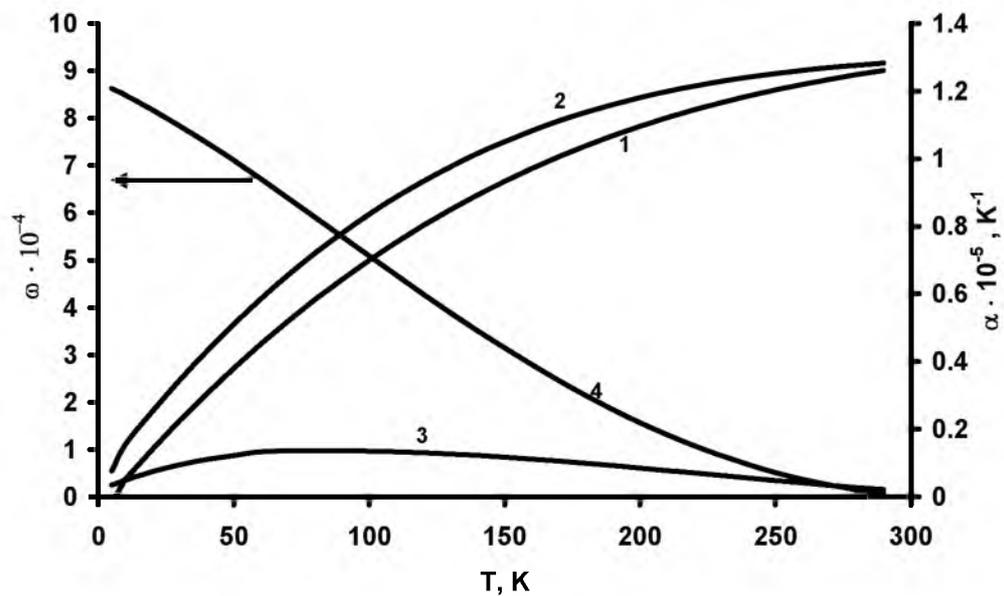
боридов. Учитывая близость величин параметров решетки боридов  $RB_{66}$ , их одинаковый структурный тип, пренебрегая разницей масс и размерами ионов  $R^{3+}$ , в качестве первого приближения мы полагали, что решеточный и стеклоподобный вклады в расширение боридов диамагнитного  $LuB_{66}$  и парамагнитных  $RB_{66}$  ( $R = Gd, Tb, Dy, Ho$ ) одинаковы:  $\alpha_{lat RB_{66}} = \alpha_{LuB_{66}}$  ( $\alpha_1$  – 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).



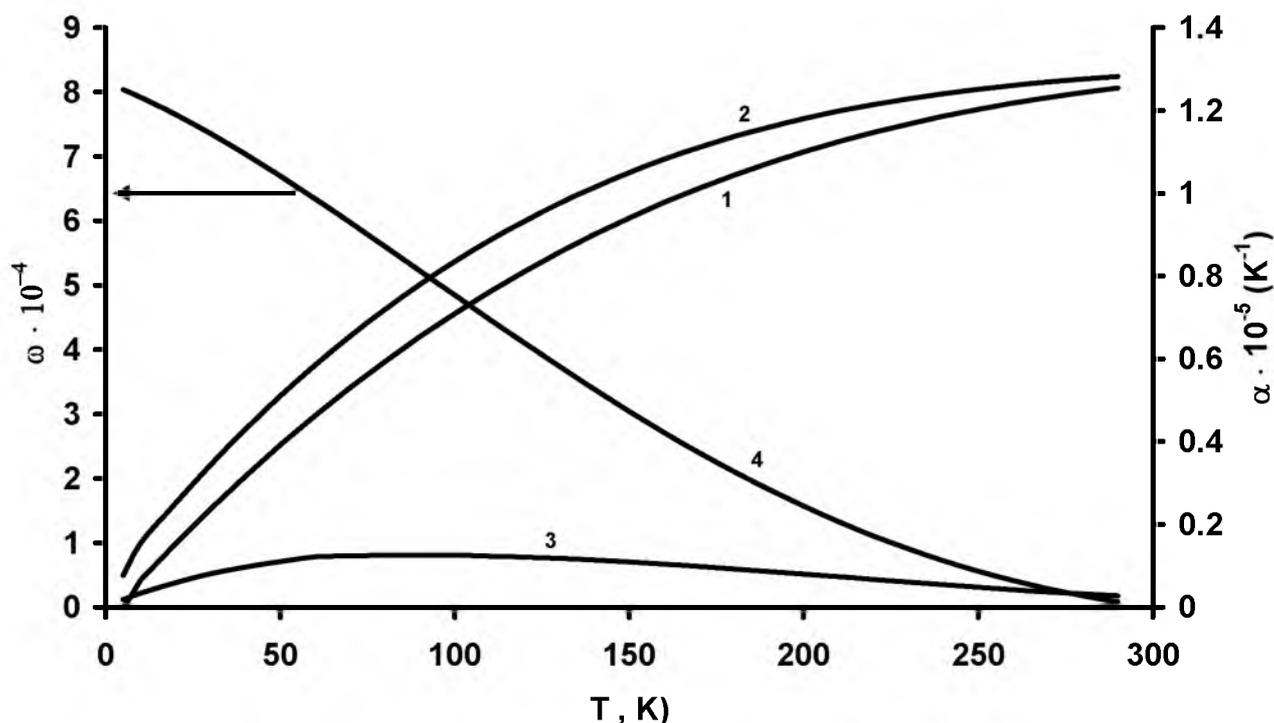
**Рис. 1.8.** Характеристики теплового расширения борида гадолиния  $GdB_{66}$ .  
 1 - коэффициент линейного теплового расширения  $\alpha(T)$  борида гадолиния  $GdB_{66}$ ;  
 2 – решеточный коэффициент линейного теплового расширения  $\alpha_{lat}(T)$   
 ( $\alpha_{lat GdB_{66}}(T) = \alpha_{LuB_{66}}(T)$ ); 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 борида тербия  $TbB_{66}$ .  
 1 - коэффициент линейного теплового расширения  $\alpha(T)$  борида 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 борида диспрозия  $DyB_{66}$ .  
 1 - коэффициент линейного теплового расширения  $\alpha(T)$  борида 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<sub>66</sub>.  
 1 - коэффициент линейного теплового расширения  $\alpha(T)$  борида гольмия HoB<sub>66</sub>;  
 2 - решеточный коэффициент линейного теплового расширения  $\alpha_{lat}(T)$   
 ( $\alpha_{lat HoB_{66}}(T) = \alpha_{LuB_{66}}(T)$ ); 3 - спин-стекольный вклад в коэффициент теплового расширения  
 ( $-\Delta\alpha(T)$ ) ( $-\Delta\alpha(T) = \alpha_{LuB_{66}} - \alpha_{lat HoB_{66}}$ ); 4 - спонтанная магнитострикция  $\omega(T) = \Delta V/V$ .

Выявлены следующие особенности теплового расширения боридов RB<sub>66</sub>:

- спонтанная магнитострикция в образцах RB<sub>66</sub> 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) [4-8].

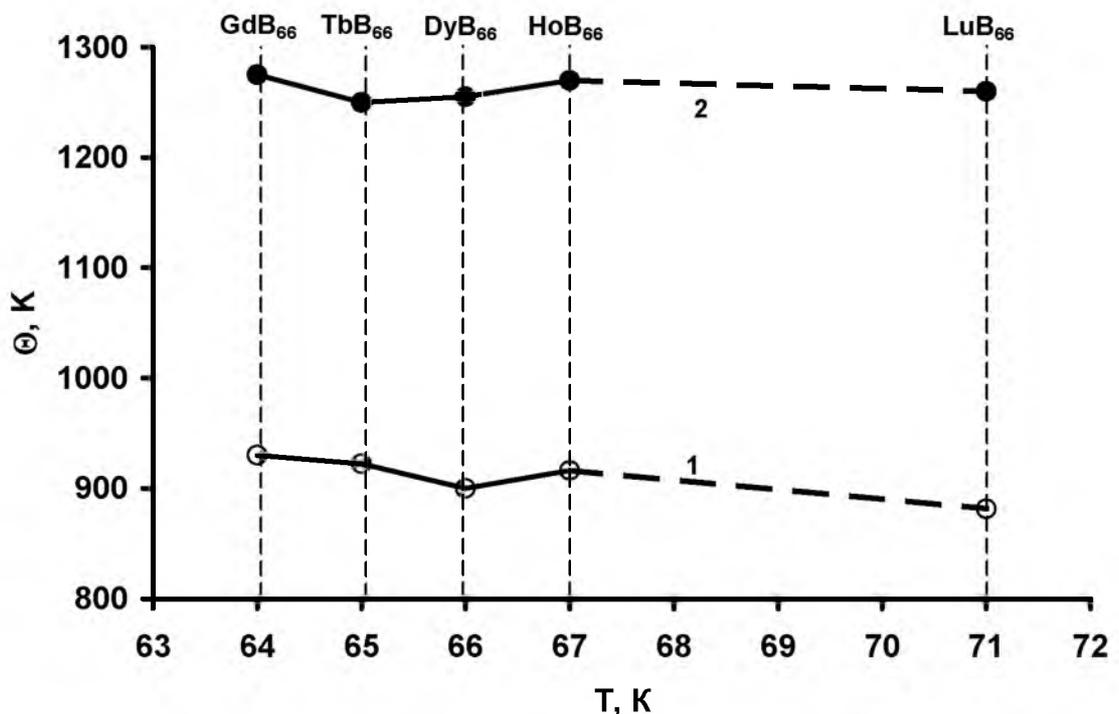
- аномалии, растянутые по температуре на интервал, значительно превышающий температуру спинового замерзания, характерны для переходов вещества в состояние спинового стекла [9, 10]. Аномальный отрицательный вклад в коэффициент теплового расширения  $\Delta\alpha(T)$  (рис. 1.8 - 1.11) имеет характерный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

Оценка величин характеристической температуры  $\Theta$  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 ( $\text{см}^3$ );  $\alpha$  – КТЛР.

Полученные значения  $\Theta_P$  приведены в таблице 1.7. Там же для сравнения приведены значения  $\Theta_K$ , которые представляют собой характеристические температуры, рассчитанные по calorиметрическим данным в области повышенных температур. На рис. 1.12 изображены найденные значения  $\Theta_P$  и  $\Theta_K$  в зависимости от порядкового номера металла в бориде  $\text{RB}_{66}$ .



**Рис. 1.12.** Характеристические температуры боридов  $\text{RB}_{66}$  РЗЭ по данным о термическом расширении (1) и по calorиметрическим данным (2) в зависимости от порядкового номера металла.

**Таблица 1.7.** Характеристические температуры боридов  $RB_{66}$  РЗЭ по данным о термическом расширении  $\Theta_p$  и по калориметрическим данным  $\Theta_k$ .

	$GdB_{66}$	$TbB_{66}$	$DyB_{66}$	$HoB_{66}$	$LuB_{66}$
$\Theta_k, K$	1275	1250	1255	1270	1260
$\Theta_p, K$	930	922	900	916	882

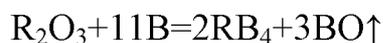
Как видно из таблицы 1.7 и рисунка 1.12, значения, найденные по данным о термическом расширении, лежат ниже величин характеристических температур определенных из калориметрических данных. Эта разница, вероятнее всего, объясняется тем, что  $\Theta_p$  является усредненной характеристикой сил связи в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

В ряду величин  $\Theta_p$ , 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  $a(T)$  наблюдается завышение по сравнению с ожидаемой решеточной составляющей, что соответствует дополнительному отрицательному вкладу в тепловое расширение.

## 2. Тепловые свойства и динамика решетки тетраборидов РЗЭ

Поликристаллический образец тетраборидов эрбия и лютетия синтезирован методом боро-термического восстановления металла из оксида в вакууме [12].



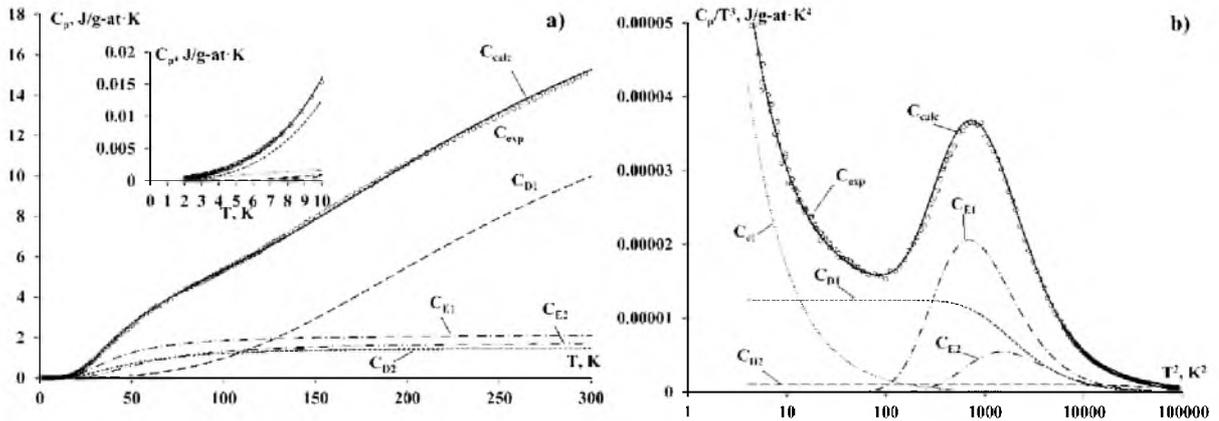
Для синтеза использовались оксиды лютетия и эрбия чистоты 99.9% производства ЗАО Мосреактив, элементарный бор чистоты 99% производства ЗАО ЕрмакХим. Синтез проводился в вакуумной электропечи ЭСКВЭ 1,2.2,5/22 ШМЗ производства Термотехник-МЛ. На первом этапе синтеза выполнен отжиг стехиометрической смеси оксида и бора при температуре  $T_1=1473\text{K}$  в течение 3 часов при давлении  $10^{-1}$  Па. Рентгенограмма синтезированного образца, полученная на рентгеновском дифрактометре ДРОН-7. в  $\text{Co-K}\alpha$  излучении, сравнивалась с данными картотеки ASTM и содержала отражения тетраборидной, оксидной фаз и фазы металла. Для устранения посторонних фаз предварительно измельченный до порошкообразного состояния, а затем спрессованный в таблетку образец был подвергнут дополнительному отжигу при температуре  $T_1=1973\text{K}$  в течение 1 часа. После второго отжига рентгенограмма содержала рефлексы единственной фазы - фазы  $\text{RB}_4$ . Теплоёмкость образцов в области 2-300К измерена в адиабатическом вакуумном калориметре производства Termax. В каждом цикле нагрева температура образца увеличивалась на 0.2-0.5К. Погрешность определения теплоёмкости составляла 3% при 2-20К. К 60К она снижалась до 1% и оставалась в этих пределах вплоть до комнатных температур.

Параметры решётки  $a$ ,  $c$  тетраборида лютетия при температурах 5-300К определены методом Дебая-Шерера на рентгеновском дифрактометре ДРОН-7.0 с гелиевым криостатом

Рисунок 2.1а,б. иллюстрирует экспериментальные зависимости  $C_p(T)$ ,  $C_p/T^3(T^2)$ . Зависимость  $C_p(T)$  (рис. 2а) имеет характерный для диамагнитных РЗ-боридов вид для области низких температур [13]. Отчетливо видны размытая

аномалия кривой  $C_p(T)$  в области 25-75К и близкая к линейной зависимость при повышенных температурах (100-300К). Колоколообразный максимум на зависимости

$C_p/T^3(T^2)$  (рис. 1б) свидетельствует о присутствии эйнштейновских составляющих теплоёмкости  $\text{LuV}_4$ . Подъём кривой  $C_p/T^3(T^2)$  обусловлен вкладом электронного газа в теплоёмкость борида:  $C_{el}=0.00017$  Дж/г-ат. К.



**Рисунок 2.1 а,б** Теплоёмкость тетраборида лутеция. а) зависимость  $C_p(T)$  б) зависимость  $C_p/T^3(T^2)$

Мы аппроксимировали фоновый спектр тетраборида лутеция выражением

$$G(\omega) = a_1\omega^3 + a_2\omega^3 + a_3\delta(\omega - \omega_{1E}) + a_4\delta(\omega - \omega_{2E}), \quad (1)$$

$$\omega < \omega_{1max} \quad \omega < \omega_{2max}$$

где  $a_1, a_2$  определяются значениями характеристических дебаевских температур  $\theta_{1D}, \theta_{2D}$ ;  $\omega_{1max}, \omega_{2max}$  – частоты, на которых обрезаны дебаевские параболические фоновые спектры, величины которых, как и коэффициенты  $a_3, a_4$ , подобраны из условия наилучшего соответствия экспериментальным данным.

Результирующая теплоёмкость  $\text{LuV}_4$  в принятом приближении представляет собой сумму дебаевских, эйнштейновских составляющих и вклада электронного газа:

$$C = a_1 C_D \left( \frac{T}{\theta_{D1}} \right) + a_2 C_D \left( \frac{T}{\theta_{D2}} \right) + a_3 C_E \left( \frac{T}{\theta_{E1}} \right) + a_4 C_E \left( \frac{T}{\theta_{E2}} \right) + a_5 T \quad (2)$$

Удовлетворительная аппроксимация экспериментальной зависимости  $C_p(T)$  тетраборида лутеция достигнута при следующих величинах параметров

$\theta_{D1}=1140K, \theta_{D2}=211K, \theta_{E1}=130K, \theta_{E2}=190K, a_1=0.7, a_2=0.06, a_3=0.085, a_4=0.07,$   
 $a_5=0.00017J \cdot g \cdot at^{-1} \cdot K^{-2}.$

Весьма информативными характеристиками фононной подсистемы кристалла являются моменты его фононного спектра [14]

$$\mu_n = \frac{1}{6N} \int_0^\infty v^n G(v) dv, \quad \mu_n^* = \left(\frac{h}{k}\right)^n \mu_{n2},$$

где  $N$ -число Авогадро,  $v$  – частота,  $G(v)$  – Функция распределения частот (фононный спектр),  $h$ - постоянная Планка,  $k$ - постоянная Больцмана. Для сравнения моментов различного порядка принято использовать функцию моментов  $v_D(n)$ :

$$v_D(n) = \left\{ \frac{1}{3} (n+3) \mu_n \right\}^{\frac{1}{n}}$$

В дебаевском приближении  $v_D(n)=const.$

Расчёт величин  $\mu_i$  для тетраборида лютеция проведён аналогично [15] Результаты расчётов моментов фононного спектра тетраборида лютеция приведены в табл. 2.1.

**Таблица 2.1** Моменты фононного спектра тетраборида лютеция

$\mu(2,5)$	$\mu(-2)$	$\mu(1,5)$	$\mu(-1)$	$\mu(-0,5)$	$\mu(1)$	$\mu(2)$	$\mu(4)$	$\mu(6)$
$1.76 \times 10^{-32}$	$2.87 \times 10^{-26}$	$5.4 \times 10^{-20}$	$1.18 \times 10^{-13}$	$3.15 \times 10^{-7}$	$1.58 \times 10^{13}$	$3.04 \times 10^{-26}$	$1.37 \times 10^{33}$	$6.88 \times 10^{79}$

Величина  $\mu_2$  определяет предельное значение характеристической температуры на бесконечности:  $\theta^\infty = \frac{h}{k} \left( \frac{5\mu_2}{3} \right)^{\frac{1}{3}} = 1081K$

Температурные изменения энтропии  $S(T)$  тетраборида лютеция,  $S(T) = \int_0^\infty \frac{c_E(T)}{T} dT$ , позволяют определить величину  $v_D(0)$ ,

и следовательно среднегеометрическую частоту фононного спектра:  $e^{\frac{1}{3}} h v_q = h v_D(0)$  [12]. Для  $LuB_4 v_q = 1.22 \times 10^{13} c^{-1}$ .

Энергия нулевых колебаний  $E_Z$  решётки определяется моментом  $\mu_1$ :  $E_Z = 3h\mu_1 N_A = 18955 \text{ Дж/моль}$ . Зависимость  $v_D(n)$  приведена на рисунке 2.2.

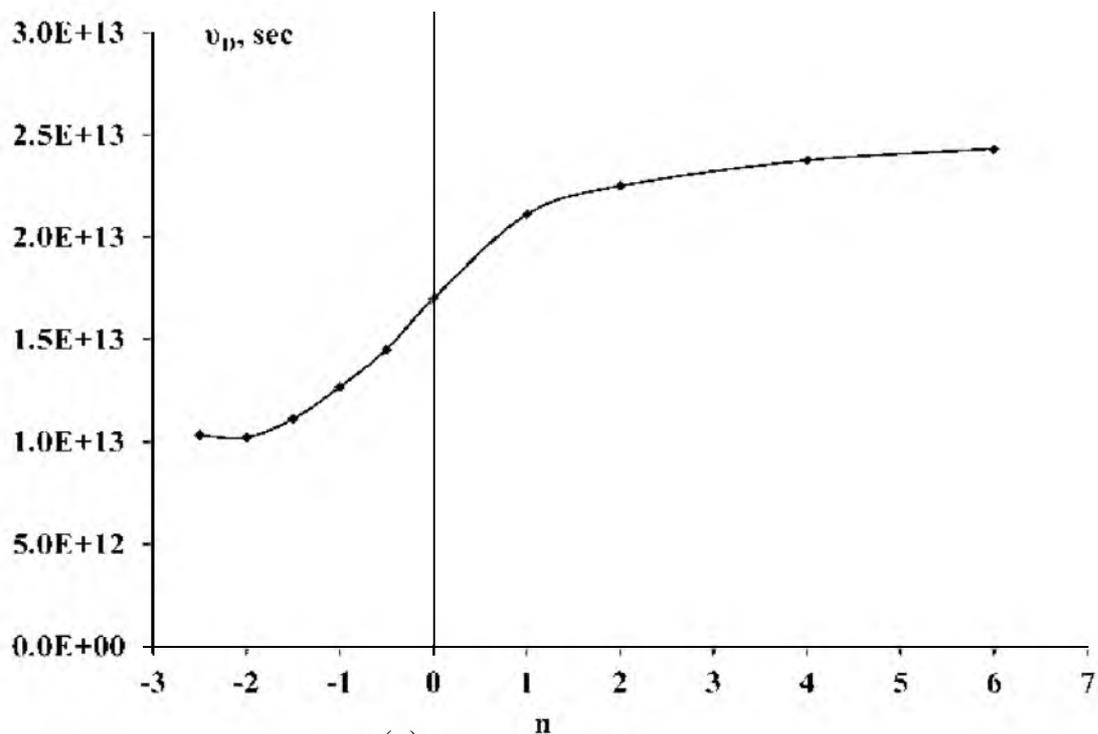


Рисунок 2.2 Зависимость  $\nu_D(n)$  от  $n$  номера момента фоновнного спектра для LuB<sub>4</sub>

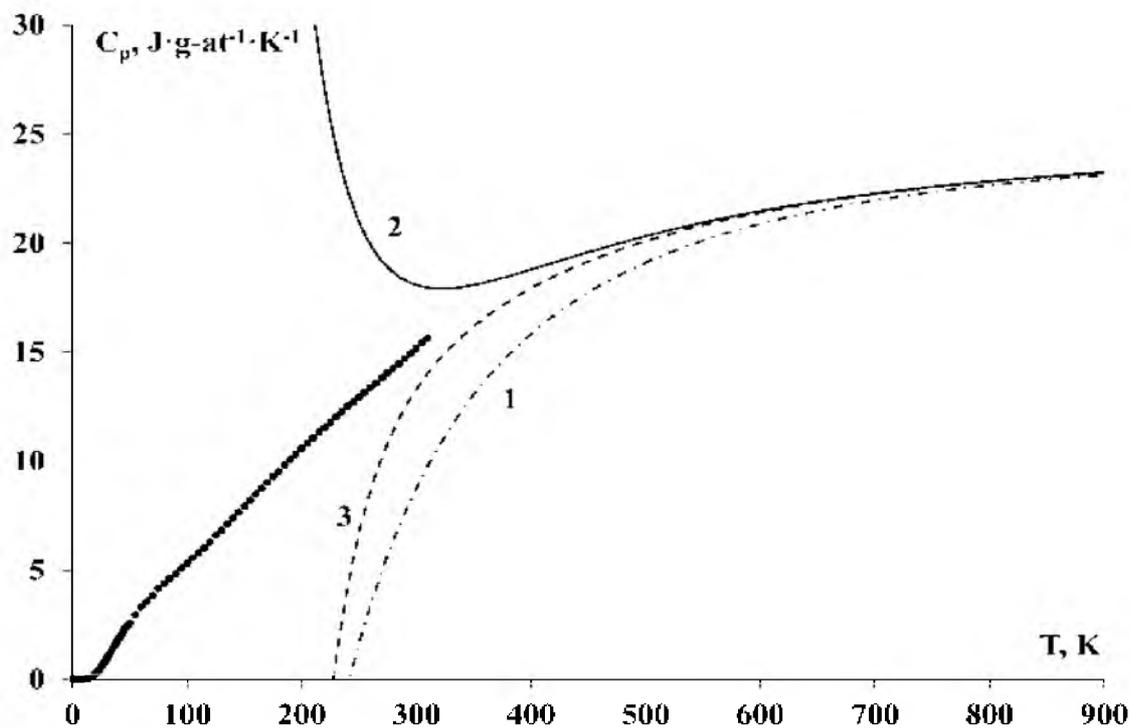


Рисунок 2.3 Приближение теплоемкости LuB<sub>4</sub> при высоких температурах моментами фоновнного спектра (точки – экспериментальные данные, 1 – одним моментом, 2 – двумя моментами, 3 – тремя моментами)

На рисунке 2.3 приведены кривые зависимостей  $C_p(T)$   $\text{LuB}_4$  в высокотемпературном интервале, рассчитанных методом Тиринга [16] по полученным моментам, в сравнении с экспериментальными низкотемпературными данными. Как видно из рисунка, использование при расчёте моментов всё большего порядка позволяет всё лучше приближаться к данным эксперимента.

Экспериментальные величины параметров решётки  $a$  и  $c$   $\text{LuB}_4$ , полученные в настоящем исследовании, приведены на рисунке 2.4.

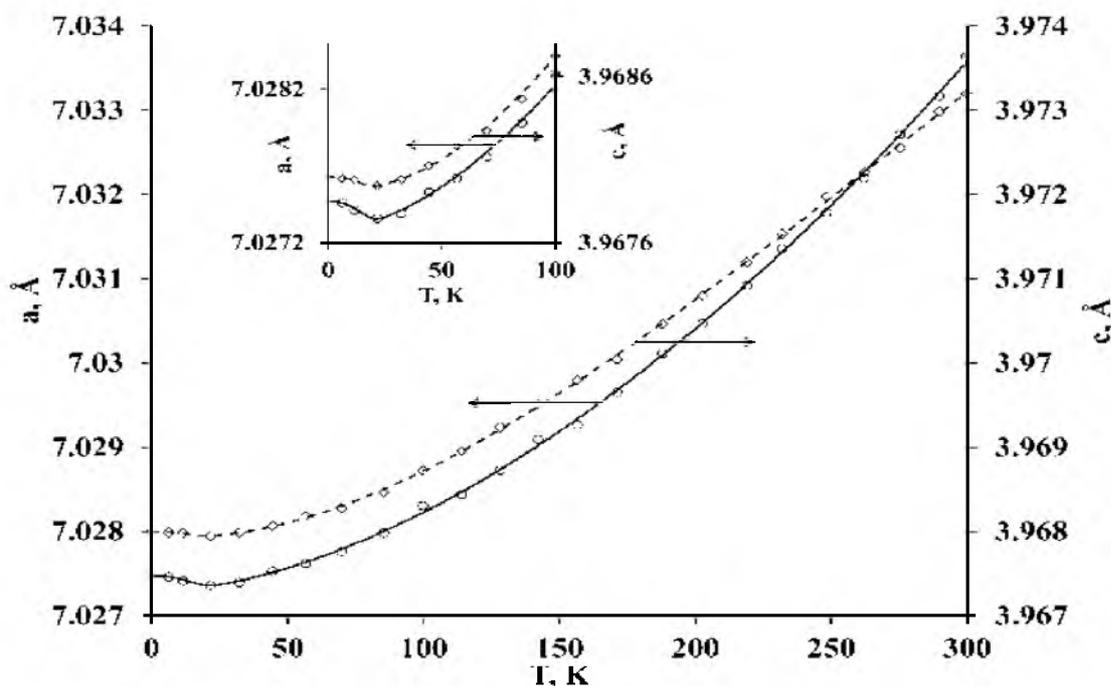
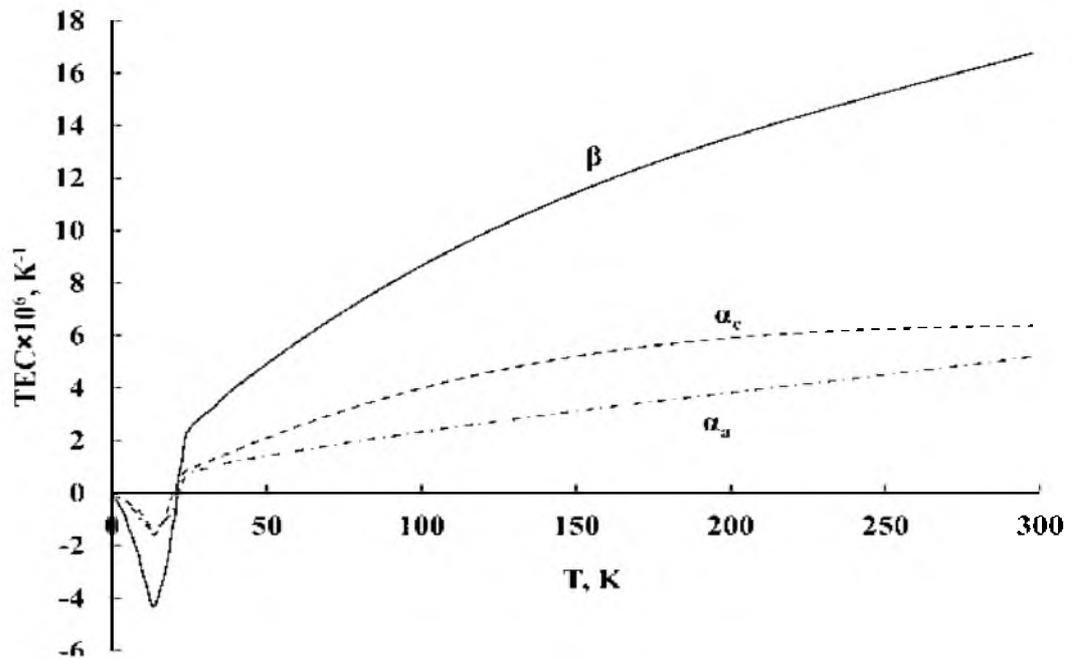


Рисунок. 2.4. Параметры решетки  $a(T)$ ,  $c(T)$  тетраборида лютетия при 5-300К .

В большей части изученного температурного интервала на зависимостях  $a(T)$  и  $c(T)$  отсутствуют явно выраженные аномалии. Вблизи абсолютного нуля – около 20К – как зависимость  $a(T)$ , так и  $c(T)$  имеют минимум. В области ниже 10К снижение температуры сопровождается расширением решётки. Такое аномальное поведение кристаллической решётки может быть обусловлено различными причинами. В частности, к отрицательному расширению при самых низких температурах могут привести, например, влияние электронов проводимости, а также особенности решёточной

подсистемы кристалла [17]. Отмеченные аномалии более отчётливо проявляются на температурных зависимостях коэффициентов линейного  $\alpha_a$ ,  $\alpha_c$  и объёмного  $\beta$  расширения (рис.2.5).



**Рисунок 2.5.** Температурная зависимость коэффициента линейного теплового расширения LuB<sub>4</sub>: штрих пунктирная –  $\alpha_a(T)$ ; пунктирная линия –  $\alpha_c(T)$ ; сплошная линия –  $\beta(T)$

Выявленные особенности теплового расширения тетраборида лютетия мы проанализировали, рассчитав температурные зависимости параметра Грюнайзена борида,  $\gamma = \frac{\beta V}{\chi T C_V}$ , где  $\beta$  - коэффициент объёмного расширения;  $C_V$  – изохорная молярная теплоёмкость, величину которой в первом приближении полагали равной изобарной теплоёмкости  $C_p$ . В квази-гармоническом приближении величина  $\gamma$  представляет собой средневзвешенное  $\gamma_i$   $i$ -моды фононного спектра, где в качестве весовых множителей каждой моды их выступают вклады этих мод в теплоёмкость [18]:

$$\gamma = \frac{\sum_i^m c_i \gamma_i}{\sum_i^m c_i} \quad (3)$$

Коэффициентам линейного расширения  $\alpha_a(T)$ ,  $\alpha_c(T)$  соответствуют две функции

Грюнайзена  $\gamma_{\perp}$ ,  $\gamma_{\parallel}$  которые для тетрагональной структуры имеют вид [18]:

$$\gamma_{\perp}(T) = \frac{V}{C_p} \{ (c_{11} + c_{12}) \alpha_a + c_{13} \alpha_c \} \quad (4) \quad \gamma_{\parallel}(T) = \frac{V}{C_p} \{ c_{13} \alpha_a + c_{33} \alpha_c \} \quad (5)$$

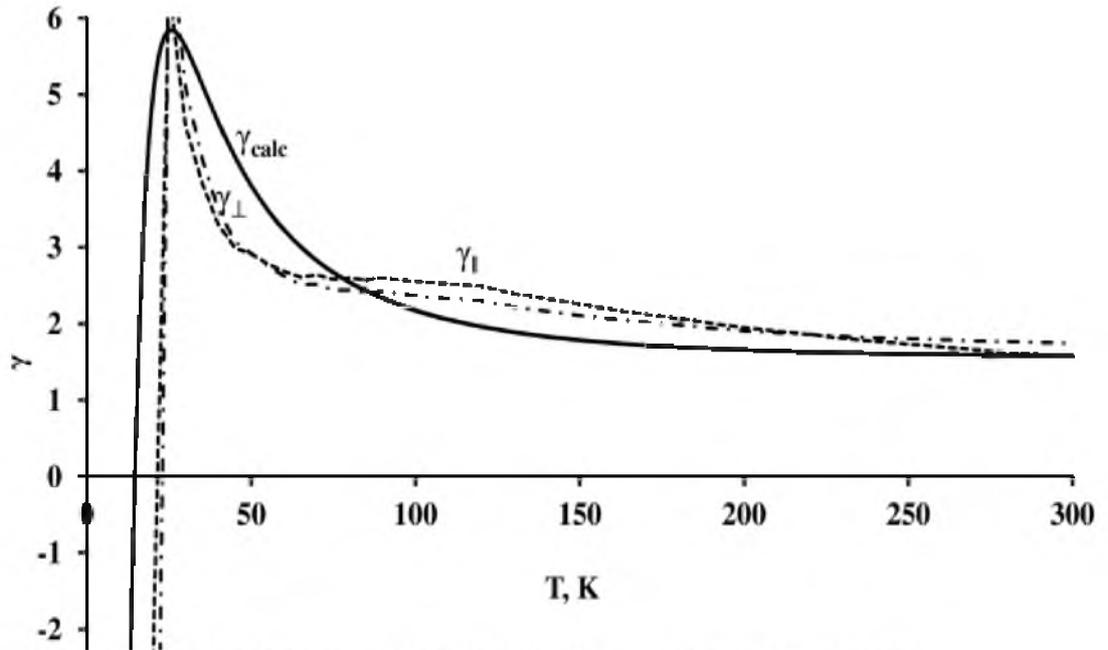


Рисунок 2.6 Параметры Грюнайзена тетраборида лютетия

Здесь  $c_{xy}$  – адиабатические упругие константы,  $C_p(T)$  теплоёмкость при постоянном объёме. Данные об упругих свойствах  $\text{LuV}_4$  взяты из работы [19]. Определённые по данным о тепловом расширении величины  $\gamma_{\perp}$ ,  $\gamma_{\parallel}$  (соотношение (4, 5)) тетраборида лютетия приведены на рис.2.6. Как видно из рисунка, величины  $\gamma_{\perp}$ ,  $\gamma_{\parallel}$  во всём исследованном температурном интервале близки.

Особенности зависимостей  $\gamma_{\perp}(T)$ ,  $\gamma_{\parallel}(T)$ : 1) отчётливый максимум около 25К; 2) резкое падение с переходом в отрицательную область при дальнейшем понижении температуры.

Чтобы понять какие факторы влияют на такое поведение зависимостей  $\gamma_{\perp}(T)$ ,  $\gamma_{\parallel}(T)$ , мы рассчитали эти величины используя соотношение (4), которое, учитывая приближение (1) принимает вид:

$$\gamma_{\parallel} = \frac{k_1 C_{D1} \gamma_{\parallel 1} + k_2 C_{D2} \gamma_{\parallel 2} + k_3 C_{E1} \gamma_{\parallel 3} + k_4 C_{E2} \gamma_{\parallel 4}}{k_1 C_{D1} + k_2 C_{D2} + k_3 C_{E1} + k_4 C_{E2}} \quad (6)$$

$$\gamma_{\perp} = \frac{k_1 C_{D1} \gamma_{\perp 1} + k_2 C_{D2} \gamma_{\perp 2} + k_3 C_{E1} \gamma_{\perp 3} + k_4 C_{E2} \gamma_{\perp 4}}{k_1 C_{D1} + k_2 C_{D2} + k_3 C_{E1} + k_4 C_{E2}} \quad (6)$$

Здесь  $k_i$  – коэффициенты вкладов  $i$ -х мод в теплоёмкость (соотношение (2));  $C_{Di}$ ,  $C_{Ei}$  – дебаевские и эйнштейновские функции теплоёмкости. Так как  $\gamma_{\perp} \approx \gamma_{\parallel}(T)$  во всём исследуемом интервале температур, то мы использовали одно из соотношения (6) для подбора величин  $\gamma_{calc}$ . Наилучшее соответствие экспериментальным зависимостям  $\gamma_{\perp}(T)$ ,  $\gamma_{\parallel}(T)$  достигнута при следующих величинах  $\gamma_i$ :  $\gamma_1 = -10$ ;  $\gamma_2 = 1.5$ ;  $\gamma_3 = 17$ ;  $\gamma_4 = -7$ .

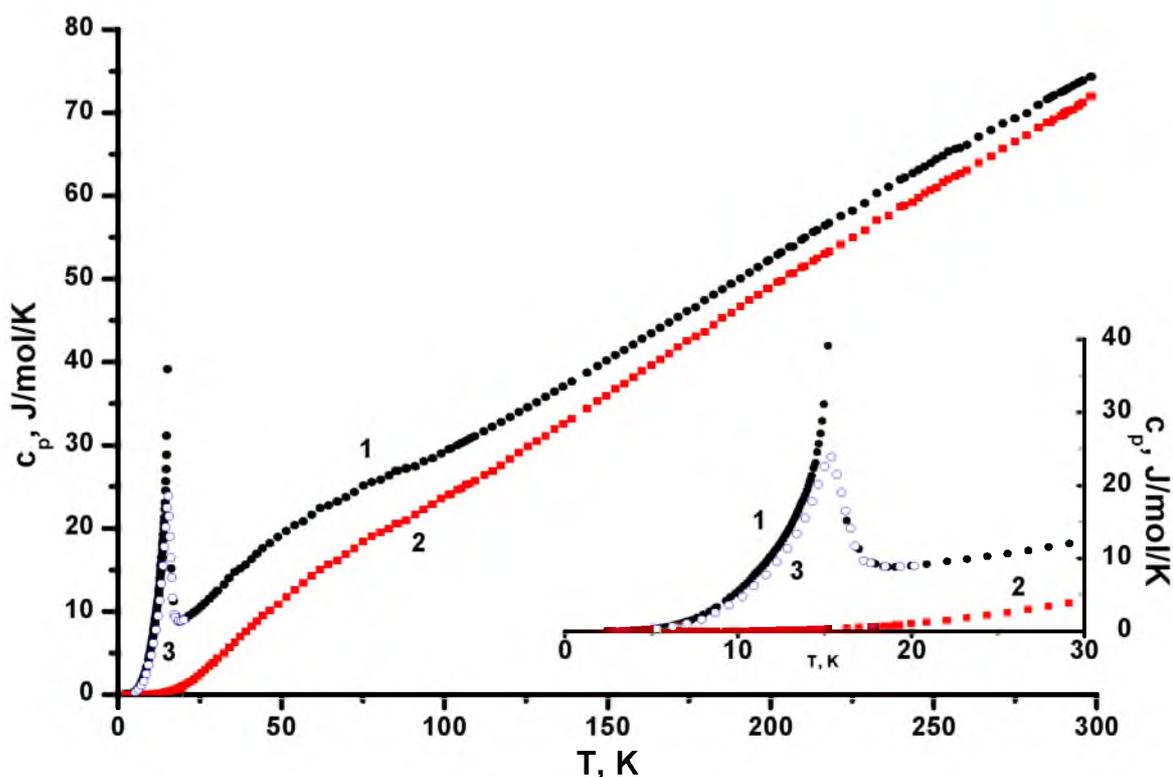
Рассчитанная по соотношению (6) зависимость представлены на рис.2.6. При подборе величин  $\gamma_{\perp i}$ ,  $\gamma_{\parallel i}$  установлено, что экспериментально выявленные особенности зависимостей  $\gamma_{ji}(T)$  – явно выраженный максимум вблизи 20К и резкий спад при дальнейшем понижении температуры (рис 2.6) воспроизводятся при расчёте варьированием величин  $\gamma_{i3}$   $\gamma_{i4}$  то есть эти особенности, наблюдаемые в области отрицательного расширения, обусловлены эйнштейновскими колебаниями подрешётки бора

Мы сделали попытку устранить резкий спад зависимостей  $\gamma_i(T)$  при самых низких температурах введением в рассмотрение электронного вклада в тепловое расширение  $LuV_4$  [20]. Однако даже при очень больших значениях электронного параметра Грюнайзена  $\gamma_e$  – до 100 единиц и более – заметного влияния электронного вклада на зависимость  $\gamma_i(T)$  выявить не удалось.

Теплоёмкость  $C_p(T)$  тетраборида эрбия в интервале 2 – 300 К представлена на рисунке 2.7. Для сравнения на этом же рисунке приведена зависимость  $C_p(T)$  диамагнитного изоструктурного тетраборида лутеция и  $ErV_4$  в области 2 -20 К.

Температурные зависимости теплоемкости  $C_p(T)$  тетраборидов лутеция и эрбия в изученном интервале температур необычны. Зависимость  $C_p(T)$  тетраборида лутеция представляет собой гладкую кривую без явно выраженных аномалий. При повышенных температурах в области приблизительно от 70 до 300 К температурные зависимости теплоёмкости обоих тетраборидов представляют собой почти прямые линии. Тетрабориды редких земель образованы тяжёлыми, слабо связанными между собой, атомами

металла и относительно менее массивными, сильно связанными меж собой атомами бора. Из за своей большой массы и невысокой энергии связи атомы металла колеблются со сравнительно невысокими частотами, соответствующими относительно небольшим значениям температуры Дебая металлической подрешётки.



**Рисунок 2.7** Температурные зависимости теплоемкости тетраборидов эрбия (1, 3) и лутеция(2).

Для подрешётки бора, наоборот, характерны высокие значения энергии связи и, как следствие, высокие частоты колебаний и характеристические температуры. Такие количественные соотношения между характеристическими температурами подрешёток приводят к характерному для редкоземельных боридов виду температурной зависимости теплоёмкости со слабой аномалией в области низких температур и почти линейному ходу зависимости  $C_p(T)$  при повышенных температурах.

На кривой  $C_p(T)$   $ErB_4$  обращает на себя внимание резкий максимум, при  $T_N=15,2$  К, обусловленный переходом в антиферромагнитное состояние.

Считая, что в области температур  $T < 10\text{K}$   $C_p \approx C_v$ , низкотемпературная часть зависимости  $C_p(T)$  тетраборида лутеция  $\text{LuB}_4$  аппроксимирована выражением  $C_v = \beta T^3 + \gamma T$ , где  $\gamma$  и  $\beta$  – коэффициенты электронной и решеточной составляющих теплоемкости соответственно. Для  $\text{LuB}_4$  получено  $\beta = 6.82 \cdot 10^{-5} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-4}$ ,  $\gamma = 8.46 \cdot 10^{-4} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$  [12]

В интервале температур  $T < T_N$  практически все возможные составляющие теплоемкости антиферромагнитного тетраборида эрбия – решеточная, магнитная составляющие, возможный вклад Шоттки – оказываются величинами одного порядка. Вклад электронного газа  $C_e(T)$ , как и решеточный вклад в теплоемкость  $\text{ErB}_4$ , теряется на фоне существенно большей магнитной составляющей. Поэтому способ их разделения, аналогичный примененному выше для тетраборида лутеция, в данном случае позволяет получить лишь оценочные величины составляющих теплоемкости и их параметров. Более продуктивным является способ отделения решеточной составляющей теплоемкости, основанный на методе соответствия решеточных теплоемкостей изоструктурных соединений, сравнением с немагнитным аналогом [21] .

В первом приближении полагаем одинаковыми величины электронного вклада в теплоемкость тетраборидов лутеция и эрбия. После вычитания электронной теплоемкости из полной решеточный вклад  $c_{\text{lat}}(T)$  в теплоемкость тетраборида эрбия рассчитан сравнением с решеточной теплоемкостью  $\text{LuB}_4$  [12].

Вычитанием решеточного и электронного вкладов из полных величин теплоемкости  $\text{ErB}_4$  получена температурная зависимость избыточной составляющей теплоемкости:  $\Delta C(T) = C(T) - C_{\text{lat}}(T) - C_e(T)$ . Энтропия, соответствующая  $\Delta C(T)$ ,  $\Delta S(T) = \int_0^T (\Delta C/T) dT$ , с ростом температуры стремится к величине  $27.12 \text{ J/mol/K}$  (рис.2.9). Это заметно больше максимального изменения энтропии при нарушении антиферромагнитной упорядоченности:  $\Delta S_{\text{m max}} = R \ln(2J+1) = R \ln 16$ . Здесь  $R$  - универсальная газовая постоянная,  $J = 15/2$

– квантовое число полного момента электронов  $\text{Er}^{3+}$ . Поэтому, очевидно, величина  $\Delta C(T)$ , помимо магнитного вклада, содержит ещё по крайней мере одну составляющую. Мы полагаем, что речь может идти о вкладе Шоттки в теплоемкость  $\text{ErB}_4$ , характерном для многих соединений редких земель:  $\Delta C(T) = C_m(T) + C_{Sch}(T)$ .

Определение температурной зависимости шотткиевской теплоемкости тетраборида эрбия выполнено по следующей схеме.

Так как энергетические уровни ионов, содержащих нечетное число электронов, расщепляются на  $J+1/2$  дублетов.[22], схема расщепления для иона  $\text{Er}^{3+}$  должна содержать восемь дублетов.

В четырехуровневом приближении с кратностями вырождения  $\xi_0$  основного и  $\xi_1, \xi_2, \xi_3$  возбужденных уровней, отделённых от основного энергиями  $\delta_1, \delta_2$  и  $\delta_3$ , статистическая сумма по состояниям  $Z$  имеет вид:

$$Z = \xi_0 + \xi_1 e^{-\frac{\delta_1}{kT}} + \xi_2 e^{-\frac{\delta_2}{kT}} + \xi_3 e^{-\frac{\delta_3}{kT}}$$

Здесь  $\delta_i$  - величины расщепления,  $k$ - постоянная Больцмана.

Теплоёмкость, обусловленная электронными переходами между основным и возбуждёнными состояниями (теплоёмкость Шоттки,  $C_{Sch}$ ), определяется по известному термодинамическому соотношению:

$$C_{Sch} = \frac{\partial}{\partial T} (RT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T})$$

Подстановка выражения для  $Z$  даёт следующее соотношение для молярного шотткиевского вклада в теплоемкость в случае четырехуровневой системы:

$$C_{Sch} = 2RT \frac{(n_1 \frac{\delta_1}{T^2} e^{-\frac{\delta_1}{kT}} + n_2 \frac{\delta_2}{T^2} e^{-\frac{\delta_2}{kT}} + n_3 \frac{\delta_3}{T^2} e^{-\frac{\delta_3}{kT}})}{(1 + n_1 e^{-\frac{\delta_1}{kT}} + n_2 e^{-\frac{\delta_2}{kT}} + n_3 e^{-\frac{\delta_3}{kT}})^2}$$

Здесь  $n_1, n_2, n_3$  – отношение кратностей вырождения 1-го, 2-го и 3-го возбуждённых состояний к кратности вырождения основного состояния.

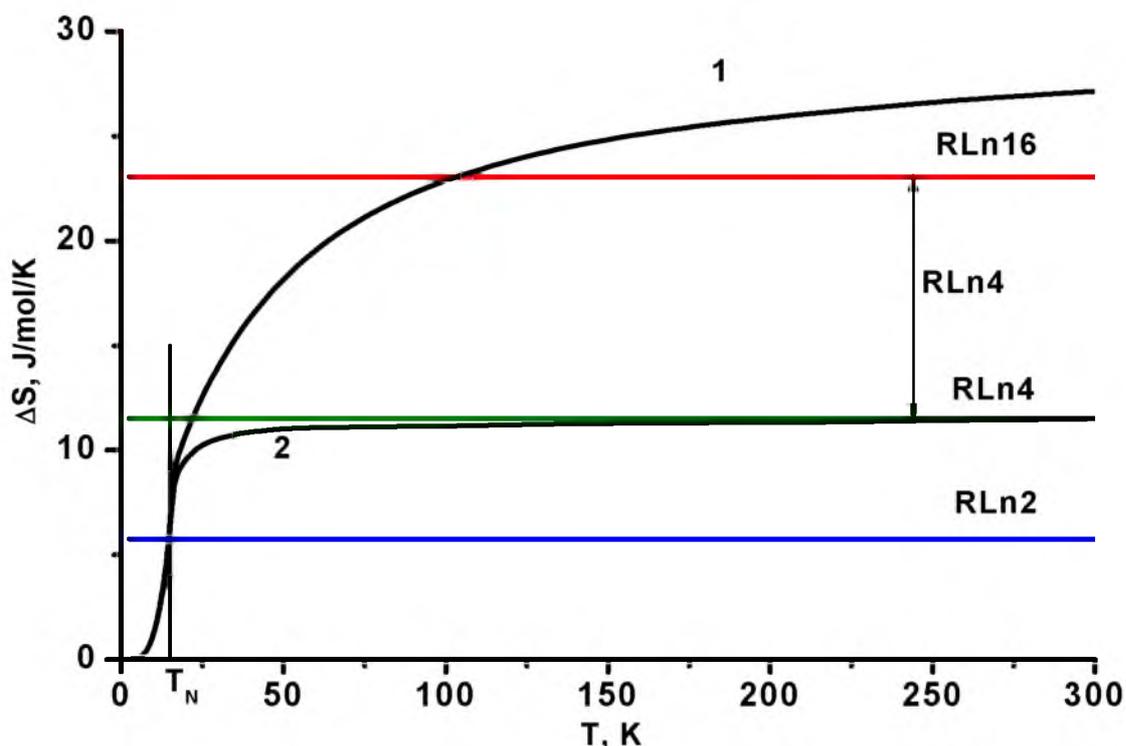
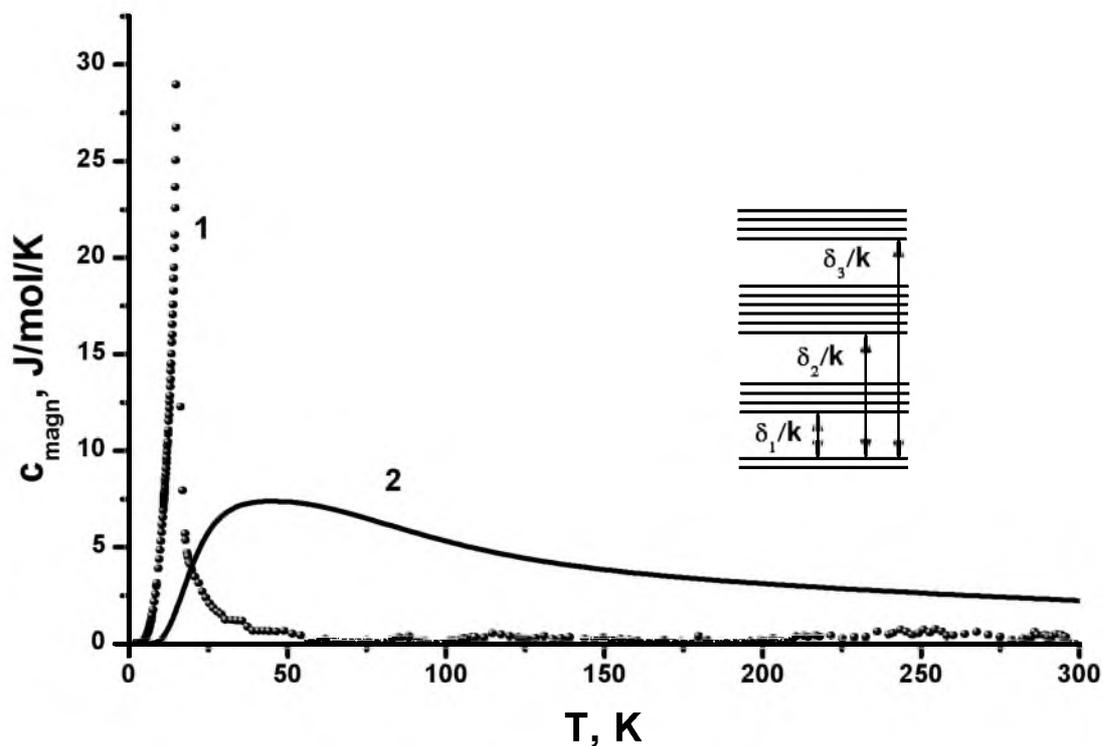


Рисунок 2.9 Магнитная составляющая (1) и вклад Шоттки (2) в теплоемкость тетраборида эрбия.

Перебором возможных значений  $n_i$  и  $\delta_i$ , исходя из наилучшего согласия с экспериментальными данными, определены следующие значения указанных параметров расщепления:  $\delta_1/k=85$  К,  $n_1=2$ ;  $\delta_2/k=240$  К,  $n_2=3$ ;  $\delta_3/k=700$  К,  $n_3=2$ . Рассчитанная кривая  $C_{Sch}(T)$  и схема расщепления уровней приведены на рис 2.8. Магнитная составляющая теплоемкости тетраборидов эрбия  $C_m(T)$  определена вычитанием шотткиевского вклада  $C_{Sch}(T)$  из величин избыточной теплоемкости  $\Delta C(T)$  (рис. 2.8).

Температурная зависимость магнитной составляющей теплоёмкости  $C_m(T)$  позволила определить одну из основных характеристик обменного взаимодействия в системе атомных магнитных моментов ионов  $Er^{3+}$  - величину обменного интеграла  $Y$  (или обменного параметра  $Y/k$ , где  $k$ -постоянная Больцмана). Это сделано тремя способами. Первый из них - по температуре магнитного превращения (температуре Нееля)  $T_N$ :  $Y/k=3T_N/2Zs(s+1)$  [23]. Здесь  $z=5$  – число ближайших соседей,  $s=3/2$  - спиновое число. Величина  $(J/k)_{T_N}$ , полученная по значению  $T_N=15,2$  К, оказалась равной 1,216 К.



**Рисунок 2.8** Изменение энтропии тетраборида эрбия. 1 – избыточная энтропия; 2 – энтропия магнитной подсистемы. Вставка – схема расщепления уровней кристаллическим электрическим полем.

Второй способ – по энтальпии магнитного превращения. Величина магнитной энтальпии рассчитана интегрированием магнитного вклада в теплоемкость:  $\Delta H_m = \int_0^{\infty} C_m(T) dT = 1,38 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$  Так как  $\Delta H_m = RzS^2Y/k$  [24], то для обменного параметра получена величина  $(Y/k)_{\Delta H_m} = 1,80 \text{ K}$ .

Величина обменного параметра найдена так же из спада кривой  $C_m(T)$  при  $T \gg T_N$ :  $C_m(T) = 2Rs^2(s+1)^2zY^2/3k^2T^2$  [25]. Отсюда  $(Y/k)_{C_m} = 1,57 \text{ K}$ .

Как видно, величины обменного параметра  $J/k$  магнитной подсистемы тетраборида эрбия, рассчитанные с использованием различных подходов, отличаются друг от друга. Величину  $(Y/k)_{T_N}$ , определённую по температуре Нееля  $T_N$ , следует, очевидно, считать оценочной. Параметр  $Y/k$  зависит от типа кристаллической решётки, и его истинное значение больше рассчитанного по приведенной выше формуле [23].

Величина  $(Y/k)_{cm}$  в значительной мере зависит от правильности определения вклада Шоттки в избыточную теплоёмкость борида. Незначительные изменения параметров этого вклада могут привести к существенным изменениям «хвоста» магнитной теплоёмкости и, соответственно, величины обменного параметра. Поэтому погрешность определения величины  $(Y/k)_{cm}$  может быть также значительной.

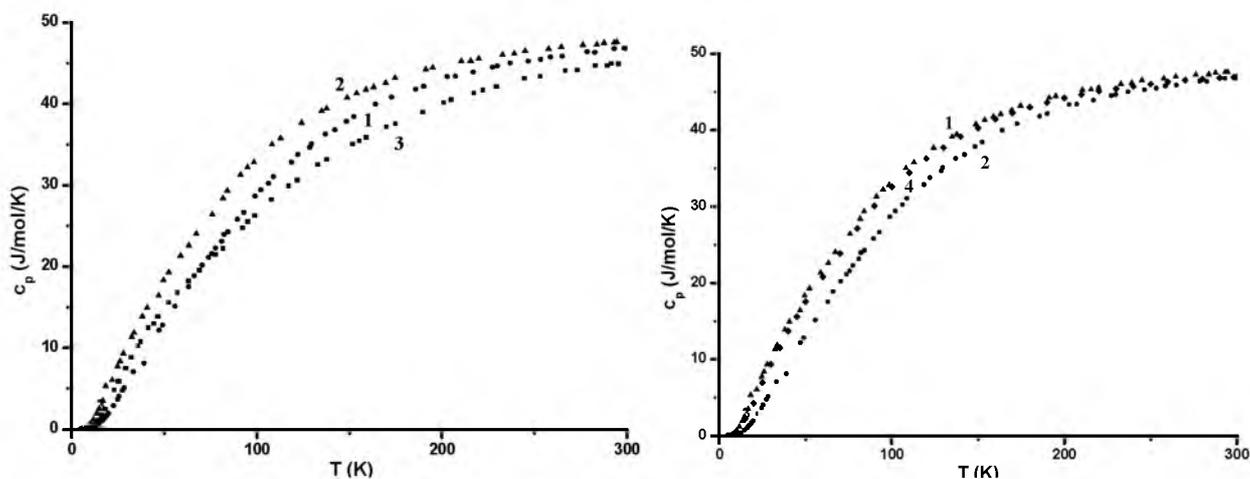
Учитывая сказанное, очевидно, следует считать, что величина обменного параметра, определенная из магнитной энтальпии  $(Y/k)_{\Delta H_m}$ , ближе остальных к её действительному значению:  $Y/k=1,80K$ .

На рис 9 приведены температурные изменения магнитной составляющей энтропии  $ErB_4$ . Как видно из рисунка 2.9, при  $T= T_N$  величина магнитной энтропии  $\Delta S_m$  достигает значения  $R \ln 2 = 5,76 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , ( $R$  – газовая постоянная). Следовательно, основным состоянием иона  $Er^{3+}$  в магнитоупорядоченной фазе является дублет.

При повышенных температурах величина  $\Delta S_m$  стремится к  $R \ln 4$ . Разность  $S_0 = R \ln 16 - R \ln 4 = R \ln 4$  представляет собой остаточную (нулевую) энтропию  $S_0$  системы ионов  $Er^{3+}$  при абсолютном нуле, обусловленную фрустрированностью кристаллической решётки  $ErB_4$ .

### 3. Особенности фононных спектров и аномалии температурных зависимостей теплоемкости полупроводниковых соединений $A^3B^5$ и их взаимных твердых растворов

На рис.3.1 а,б приведены температурные зависимости теплоемкости арсенидов галлия и индия, фосфида индия, а также твердого раствора  $GaAs_{0,2}InAs_{0,8}$  [9-12]. На приведенных графиках отчетливо проявляются особенности, о которых шла речь выше. Кривые характеристических температур  $\Theta(T)$  изученных составов (см., например, [11]) имеют характерный для соединений  $A^3B^5$  вид: небольшой пологий участок при самых низких температурах, затем глубокий минимум вблизи 20 К и выход на относительно широкий пологий участок при температурах 150 - 300 К. Такие заметные отклонения величины  $\Theta(T)$  от постоянного значения свидетельствуют о существенных отличиях реальных фононных спектров веществ от дебаевской параболы.



**Рисунок 3.1** Теплоёмкость InAs (1), GaAs(2), InP (3),  $(GaAs)_{0.2}(InAs)_{0.8}$  (4) [20] .

В настоящей работе нами сделана попытка аппроксимировать реальный фононный спектр  $g(\nu)$  (функцию плотности мод) соединений  $A^3B^5$  комбинацией дебаевских эйнштейновских и спектров [18,19]:

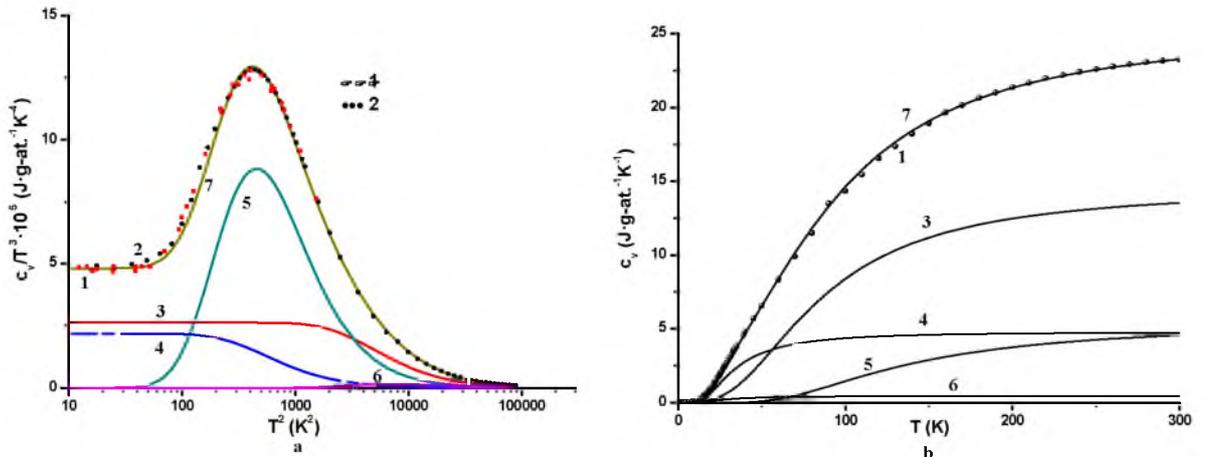
$$g(\nu) = a_1 \nu^2 + a_2 \nu^2 + a_3 (\nu - \nu_{1E}) + a_4 \delta(\nu - \nu_{E3}) \quad (1)$$

$\nu < \nu_{m1} \quad \nu < \nu_{m2}$

Здесь  $\nu_{m1}, \nu_{m2}$  – предельные частоты дебаевских составляющих спектра,  $\nu_{E1}, \nu_{E2}$  – частоты эйнштейновских составляющих. Величины  $a_i$  – представляют собой доли  $i$ -х вкладов в полное число мод. В идеальном случае  $\sum a_i = 1$ . Результирующая теплоемкость вещества в принятом приближении представляет собой сумму эйнштейновских  $C_E$  и дебаевских  $C_D$  составляющих с соответствующими весовыми множителями:

$$C = a_1 C_D \left( \frac{T}{\theta_{D1}} \right) + a_2 C_D \left( \frac{T}{\theta_{D2}} \right) + a_3 C_E \left( \frac{T}{\theta_{E1}} \right) + a_4 C_E \left( \frac{T}{\theta_{E2}} \right) + a_5 T \quad (2)$$

Подбор коэффициентов  $a_i$  и характеристических частот  $\nu_i$  удобно выполнять, представив величины изохорной теплоемкости  $C_V(T)$  изучаемых соединений [20] в координатах  $\frac{C_V}{T^3}(T^2)$  (рис. 3.2). Пологий максимум на графике свидетельствует о наличии эйнштейновских составляющих теплоемкости.



**Рисунок 3.2** Теплоёмкость of GaAs. 1 - [7], 2 - [11], 3 -  $c_{D1}$   $Q_{D1} = 350$  К, 4 -  $c_{D1}$   $Q_{D2} = 117$  К, 5 -  $c_{E1}$   $Q_{E1} = 422$  К), 6 -  $c_{E2}$   $Q_{E2} = 105$  К), 7 -  $c = c_i$ .

Как известно [18], в приближениях, аналогичных (1) - (2), экспериментальную зависимость  $C_V(T)$  можно удовлетворительно аппроксимировать различными наборами  $a_i, \nu_i$ . Который из этих наборов ближе к действительности?

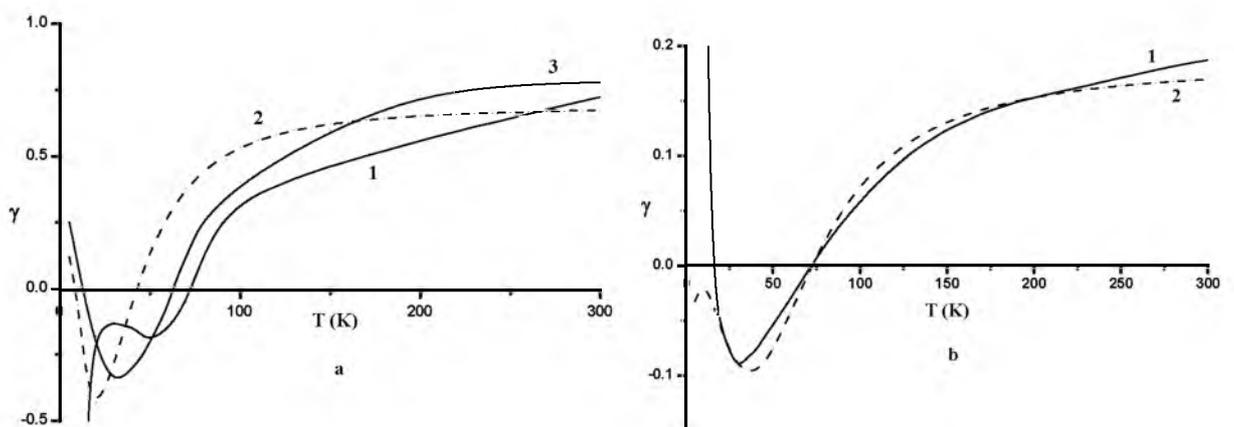
Параллельно с анализом кривых  $C_V(T)$  соединений  $A^3B^5$  в приближении (1)-(2) мы анализировали данные об их тепловом расширении в исследуемом интервале температур. По данным [20, 21] рассчитаны температурные изменения параметра Грюнайзена  $\gamma(T)$  арсенидов галлия, и индия, фосфидов индия, твердого раствора  $GaAs_{0,2}, InAs_{0,8}$ , сопоставленные с известными литературными данными [16, 17] (рис. 3.3):

$$\gamma = \frac{\beta V}{C_V x} \quad (3)$$

Здесь  $\beta$  – коэффициент объемного теплового расширения,  $V$  – молярный объем,  $C_V$  – изохорная молярная теплоемкость,  $\kappa$  – изотермическая сжимаемость. Полученные кривые  $\gamma(T)$  аппроксимированы выражениями вида

$$\gamma(T) = \frac{\sum C_i(T) \gamma_i}{\sum C_i}, \quad (4)$$

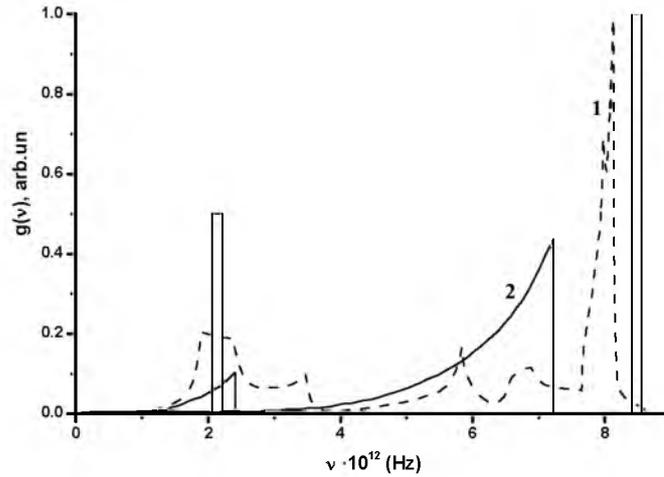
где  $C_i(T)$  – дебаевские и эйнштейновские компоненты теплоемкости, рассчитанные по функциям теплоемкости Дебая и Эйнштейна и величинам  $a_i, \nu_i$  в модели (1)-(2). В качестве конечных наборов  $a_i, \nu_i$  выбраны такие величины, которые удовлетворительно описывают как температурные изменения параметров Грюнайзена  $\gamma(T)$ , так и теплоемкости  $C_V(T)$ .



**Рисунок 3.3.** Параметр Грюнайзена GaAs (a),  $(GaAs)_{0,2}(InAs)_{0,8}$  (b).

1 - эксперимент (настоящая работа), 2 - вычисленное (настоящая работа),  
3 - эксперимент [16].

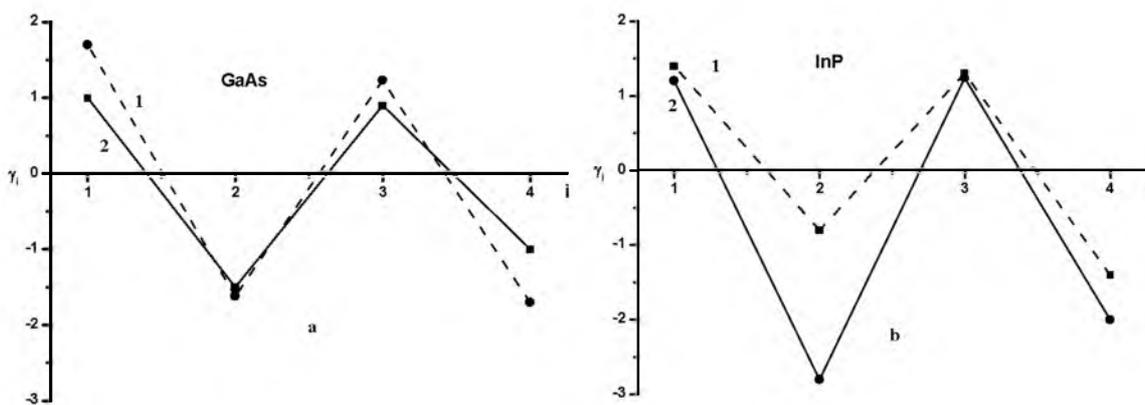
Из сопоставления величин характеристических частот  $\nu_i$  с данными о частотах мод, полученными экспериментально, следует, что дебаевские участки спектра с высокой  $\theta_{D_1}$  и малой  $\theta_{D_2}$  характеристическими температурами можно сопоставить  $LA(X)$  и  $TA(X)$  модам; эйнштейновские составляющие фононного спектра с характеристическими температурами  $\theta_{E_1}$  и  $\theta_{E_2}$  – модам  $LO(\Gamma)$  и  $TA(L)$  соответственно.



**Рисунок 3.4.** Фононный спектр GaAs. 1 - [22], 2 - настоящая работа

На рис.3.4 приведен рассчитанный по полученным данным фононный спектр  $g(\nu)$  (функция плотности мод) арсенида галлия, сопоставленный с результатами интегрирования дисперсионных кривых  $\omega(\vec{k})$  [22]. Как видно из рисунка, несмотря на весьма упрощенный характер принятой модели, основные черты функции  $g(\nu)$  описываются ею удовлетворительно.

Рис. 3.5 (а,б) иллюстрирует соответствие экспериментальных температурных зависимостей параметра Грюнайзена  $\gamma(T)$ , полученных в работах [21] для изучаемых соединений, и рассчитанных в принятом приближении.



**Рисунок 3.5** Модовые параметры Грюнайзена GaAs (a) и InP (b).

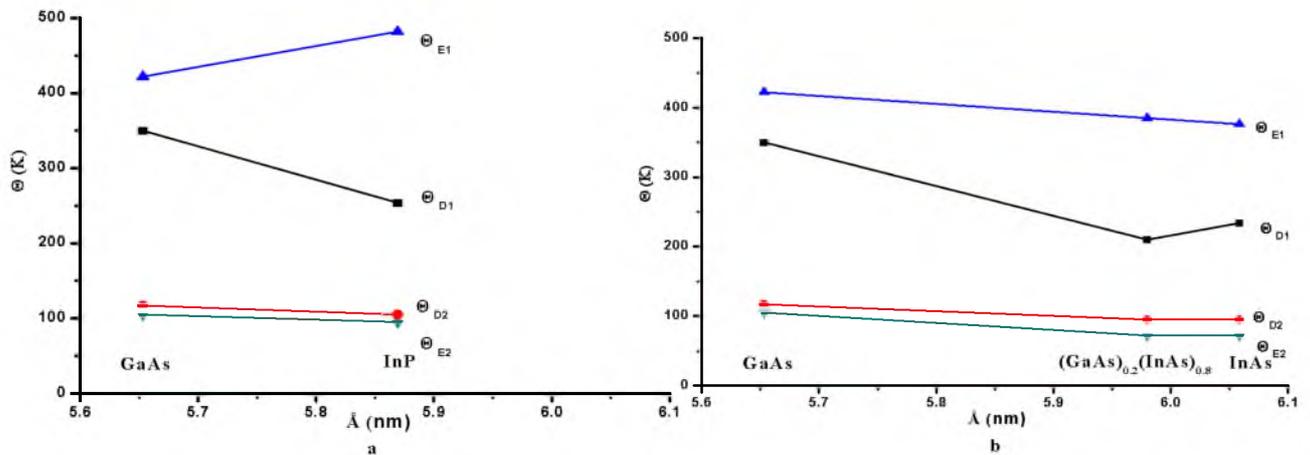
1 - [30], 2 –настоящая работа.

Экспериментальные величины  $\gamma(T)$  соединений  $A^3B^5$  по данным разных авторов различаются довольно заметно, в особенности при низких температурах. Это обусловлено, очевидно, малыми величинами коэффициентов теплового расширения  $\beta$  в этой температурной области и, как следствие, значительными погрешностями их определения. Отметим, что величины модовых параметров Грюнайзена  $\gamma_i$  соединений  $A^3B^5$ , определенные в принятом приближении, соответствуют, как правило, по знаку и величине данным, рассчитанным из экспериментальных упругих констант [28-30] (рис. 5 а,б). Сравнительно небольшие расхождения обусловлены, очевидно, приближенным характером модели.

Обращают на себя внимание особенности изменения величин характеристических температур  $\theta_i$ , а также модовых параметров Грюнайзена  $\gamma_i$  в зависимости от состава соединений  $A^3B^5$ .

На рис. 3.6 (а, б) сопоставлены величины  $\theta_i$  для арсенида галлия и фосфида индия. В области низких температур основной вклад в термодинамические характеристики дают низкочастотные колебания. Им соответствуют относительно низкие величины (около 100К) характеристических температур  $\theta_{D_1}$  и  $\theta_{D_2}$ . При этом обе величины для GaAs превосходят соответствующие значения для InP, что приводит к более высоким

значениям теплоемкости фосфида индия в области низких температур (рис. 3.1).



**Рисунок 3.6** Зависимость характеристических температур твердых растворов InAs, GaAs, InP,  $(\text{GaAs})_{0.2}(\text{InAs})_{0.8}$  рассчитанных по калориметрическим данным от параметра решетки.

При повышенных температурах все большую роль начинают играть высокочастотные колебания - моды LA(X), LO(L). Им соответствуют в 2,5 – 4 раза более высокие характеристические температуры  $\theta_{D1}$ ,  $\theta_{D2}$ . При этом характерно (см. табл.), что для InP коэффициент  $a_3$  эйнштейновского вклада в теплоемкость моды LO(L) в два раза выше коэффициента  $a_1$  дебаевского вклада моды LA(X), что приводит к определяющему влиянию моды LO(L) с характеристической температурой  $\theta_{E1} = 422\text{K}$  на теплоемкость фосфида индия. Для арсенида галлия ситуация обратная: коэффициент  $a_3$  в три раза меньше, чем  $a_1$ , поэтому основной вклад в теплоемкость GaAs вносит соответствующая  $a_1$  мода LA(X) с характеристической температурой  $\theta_{D1} = 336\text{K}$ . Меньшей характеристической температуре соответствует более высокая молярная теплоемкость - при повышенных температурах кривые  $C_V(T)$  арсенида галлия и фосфида индия меняют свое взаимное расположение на противоположное (рис. 3.1).

Аномальное высокотемпературное поведение кривых теплоемкости  $C_p(T)$  твердых взаимных растворов соединений  $A^3B^5$  рассмотрим на примере состава  $(\text{GaAs})_{0,2}(\text{InAs})_{0,8}$  для которого отклонение кривой  $C_p(T)$  от аддитивного положения проявляется наиболее отчетливо (рис. 3.1).

Распределение характеристических температур по составам соединений  $(\text{GaAs})$ ,  $\text{InAs}$ , сплава  $(\text{GaAs})_{0,2}(\text{InAs})_{0,8}$ , а также модовые параметры Грюнайзена этих веществ в модели (1)-(2) иллюстрирует рис. 3.6 (а, б).

Как отмечено выше, высокотемпературное поведение кривых теплоемкости в принятой модели определяют LO(L) и LA(X) моды. Из рис.6 следует, что для раствора  $(\text{GaAs})_{0,2}(\text{InAs})_{0,8}$  характеристическая температура  $\theta_{E_1}$ , соответствующая моде LO(L), расположена практически аддитивно между соответствующими величинами компонентов. Модовый параметр Грюнайзена  $\gamma_3$  для LO(L) раствора совпадает по знаку и близок к соответствующим величинам  $\gamma_3$  компонентов. Для моды LA(X) характеристическая температура  $\theta_{D_1}$  раствора значительно ниже ее аддитивного положения. Соответствующая ей величина  $\gamma_1$  отрицательна (величины  $\gamma_1$  для InAs и GaAs положительны). Все это приводит к заметному отклонению величины теплоемкости раствора  $\text{GaAs}_{0,2}\text{InAs}_{0,8}$  от аддитивного положения в сторону больших значений, что и наблюдается на практике (рис.3.2).

## 4 Особенности процессов теплопереноса в лазерных кристаллах в зависимости от матричного и легирующего составов

### 4.1 Молибдат стронция

Результаты измерений температурных зависимостей теплопроводности  $k(T)$  для ряда исследованных кристаллов представлены графически на рис. 4.1 и рис. 4.2, измеренных вдоль и перпендикулярно оптической оси, соответственно.

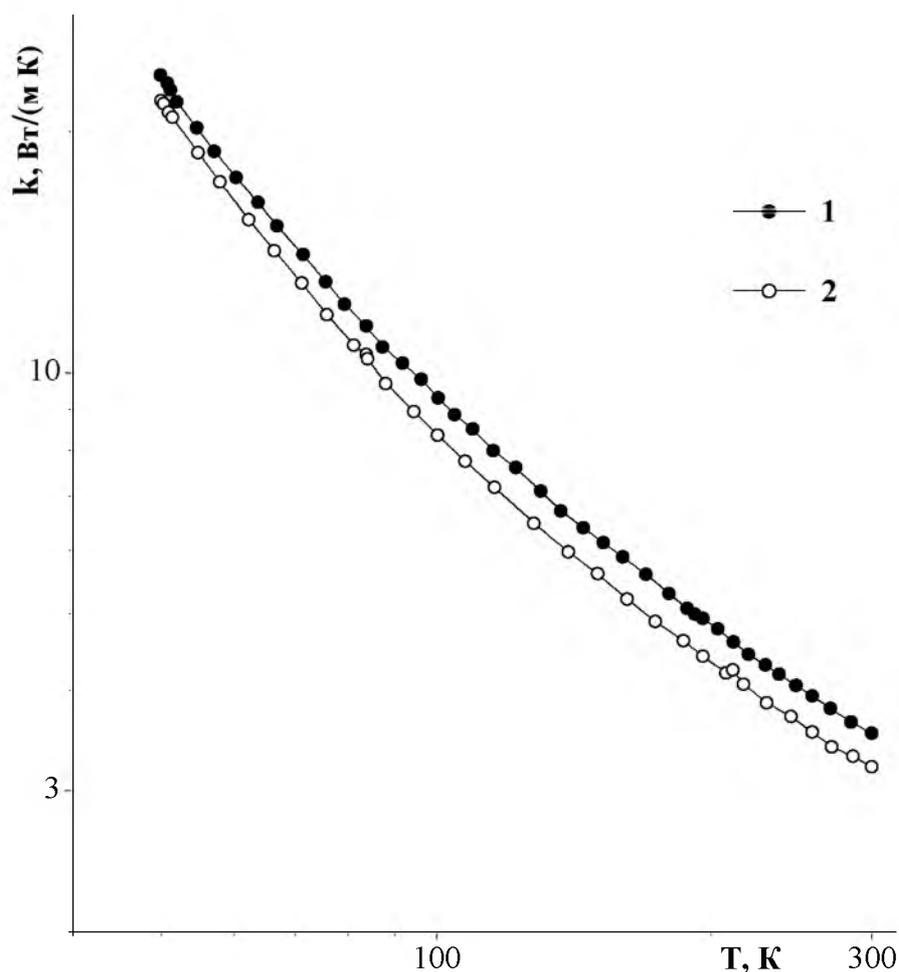


Рис. 4.1 – Температурные зависимости теплопроводности вдоль оси  $z$  монокристаллов  $\text{SrMoO}_4$ , содержащих 0.064 ат.%  $\text{Ho}^{3+}$  (1) и 0.014 ат.%  $\text{Pr}^{3+}$  (2)

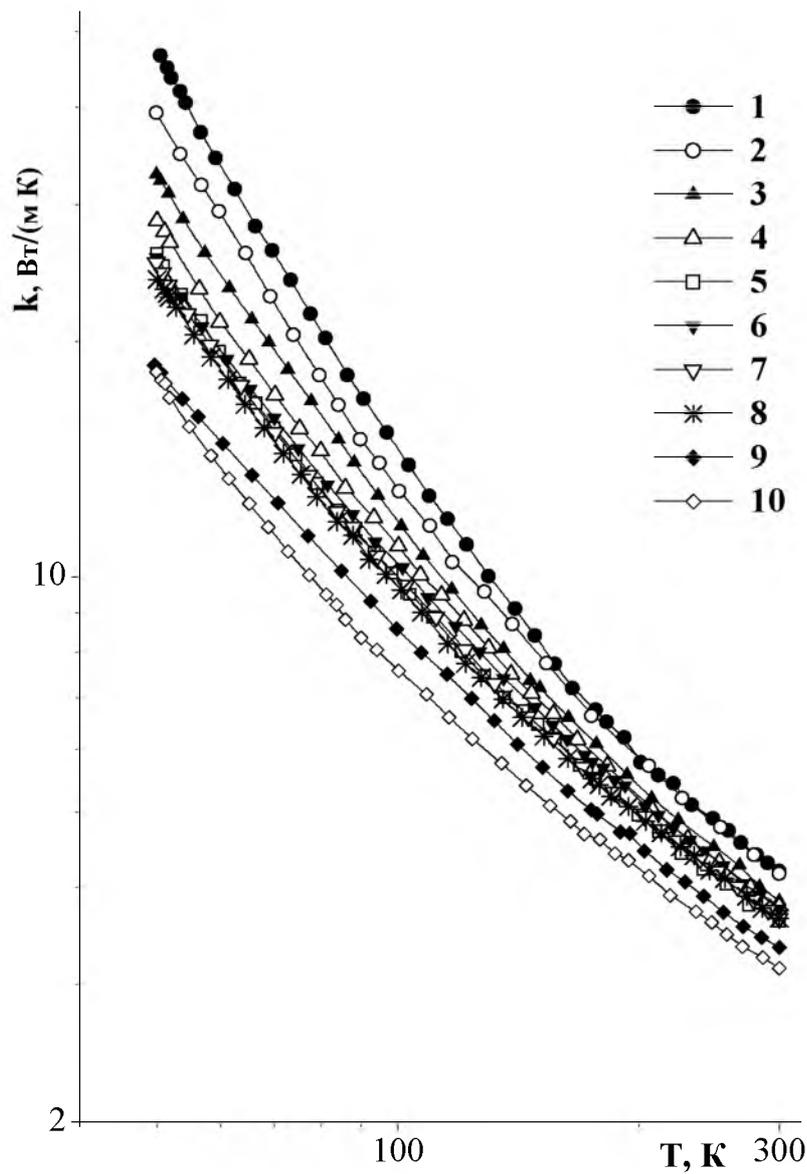


Рис. 4.2 – Температурные зависимости теплопроводности в направлении, перпендикулярном оси z, легированных монокристаллов SrMoO<sub>4</sub>: НЧ (1), 0.28 ат.% Nd<sup>3+</sup> (2), 0.56 ат.% Nd<sup>3+</sup> (3), 0.84 ат.% Nd<sup>3+</sup> (4), 1.33 ат.% Nd<sup>3+</sup> (5), 0.01 ат.% Ho<sup>3+</sup> (6), 0.014 ат.% Pr<sup>3+</sup> (7), 0.064 ат.% Ho<sup>3+</sup> (8), 0.127 ат.% Ho<sup>3+</sup> + 0.126 ат.% Tm<sup>3+</sup> (9), 0.406 ат.% Pr<sup>3+</sup> (10)

Общий вид полученных кривых характерен для диэлектрических монокристаллов. В исследованном температурном интервале имеет место слабо убывающая зависимость  $k(T)$ . Абсолютные величины теплопроводности данного семейства кристаллов лежат в области характерной для большинства оксидных кристаллов. Так например, при  $T = 300$  К значение  $k$  в направлении, перпендикулярном оси  $z$ , для номинально чистого образца составляет  $4.2$  Вт(м К), что близко к величине  $4.0$  Вт(м К), приведенной в [37] для  $\text{SrMoO}_4$  при комнатной температуре. Однако, это почти вдвое выше соответствующего значения из [38].

Отметим, что примеси вводились в расплав  $\text{SrMoO}_4$  в форме соединений  $\text{RENbO}_4$  ( $\text{RE} = \text{Ho}, \text{Tm}, \text{Pr}$ ), при этом трехвалентные примеси редкоземельных металлов замещают в кристаллической решетке шеелита двухвалентные ионы стронция, а ионы пятивалентного ниобия встраиваются в кислородные тетраэдры на места шестивалентного молибдена. В этом случае абсолютные значения эффективных зарядов имеют равные значения, но противоположны по знаку, что обеспечивает получение электрически нейтрального кристалла без формирования собственных заряженных дефектов. Известно, что взаимодействие ионов с одинаковой массой в кристаллических веществах с одинаковой ковалентной связью характеризуется слабым рассеянием тепловых фононов и, следовательно, сравнительно высокой теплопроводностью [39]. Заметное снижение теплопроводности кристаллов молибдата стронция при легировании ионами редкоземельных металлов может быть объяснено большим различием масс стронция и замещающих его РЗ ионов. Сравнение рассматриваемых материалов по теплопроводности показывает, что повышение температуры от  $50$  К до комнатной сопровождается снижением значений теплопроводности практически на порядок.

На рис. 4.3 приведены концентрационные зависимости теплопроводности легированных кристаллов  $\text{SrMoO}_4$  при температурах  $50$  К и  $300$  К, определенные в направлении, перпендикулярном оптической оси. Теплопроводность кристаллического материала снижается тем более

значительно, чем выше концентрация легирующей примеси, причем степень изменения значений теплопроводности значительно выше в области низких температур и практически не зависит от типа вводимой редкоземельной примеси.

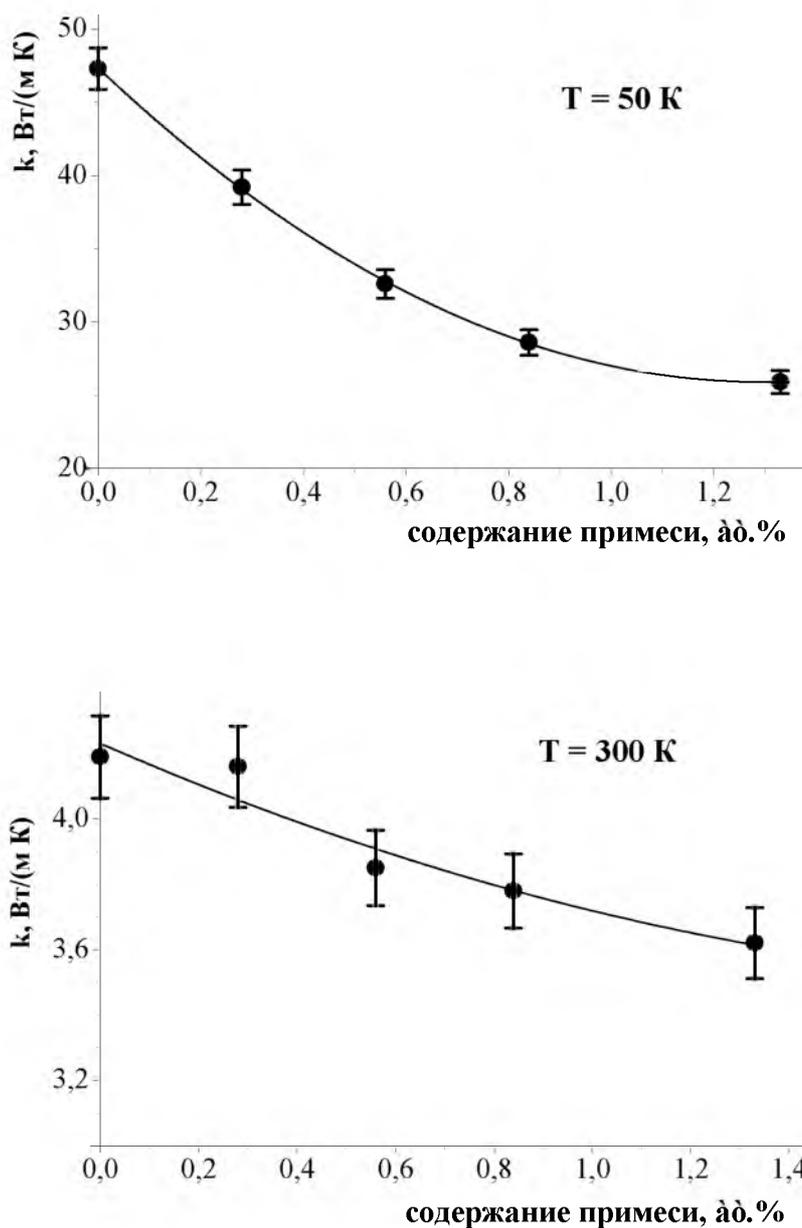


Рис. 4.3 – Концентрационная зависимость теплопроводности  $\text{SrMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$  перпендикулярно оси  $z$  для двух температур. Вертикальные рамки соответствуют пределам воспроизводимости результатов  $\pm 3\%$

В случае твердого раствора  $\text{SrMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$  для  $T = 50 \text{ K}$  экспериментальные точки  $k(x)$  лежат на аппроксимирующей кривой, описываемой функцией  $k(x) = 12.8x^2 - 33.2x + 47.3$  ( $x$  – в ат. %,  $k$  – в  $\text{Вт}/(\text{м K})$ ), а для  $T = 300 \text{ K}$  удовлетворительная аппроксимация достигается с помощью полинома  $k(x) = 0.1317x^2 - 0.6404x + 4.23$ .

Результаты измерения молярной теплоемкости  $C_p(T)$  кристалла  $\text{SrMoO}_4$  представлены графически на рис. 4.4. Видно, что в исследованном температурном интервале никаких аномалий, которые могли бы свидетельствовать о фазовых переходах, не наблюдается. Характер полученного графика  $C_p(T)$  является типичным для обладающих стабильной структурой кристаллов. В области комнатной температуры данная кривая продолжает круто расти. Это связано с тем, что при  $T = 300 \text{ K}$  значение теплоемкости в расчете на атом составляет еще около 80% величины, определяемой законом Неймана-Коппа. Аппроксимирующий полином для экспериментальных точек  $C_p(T)$  имеет вид:

$$C_p(T) = -2.9156 \times 10^{-8} T^4 + 2.6877 \times 10^{-5} T^3 - 9.8674 \times 10^{-3} T^2 + 1.9055 T - 57.52 \text{ Дж}/(\text{моль K}).$$

Можно отметить близкое соответствие наших данных и величины теплоемкости  $C_p = 117.03 \text{ Дж}/(\text{моль K})$  при  $T = 298 \text{ K}$ , приведенной в [40], и существенные отличия от сведений, сообщенных в [41, 42]. Рост  $C_p$  от 0.41 до 0.69  $\text{Дж}/(\text{г K})$  при повышении температуры от  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  до  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  [38], является необычно крутым для высоких температур, а значения  $C_p = 37 \text{ кал.}/(\text{моль K})$  [43] и  $0.619 \text{ Дж}/(\text{г K})$  [44] при температурах, значительно ниже температуры плавления, превышают величины, определяемые законом Неймана-Коппа.

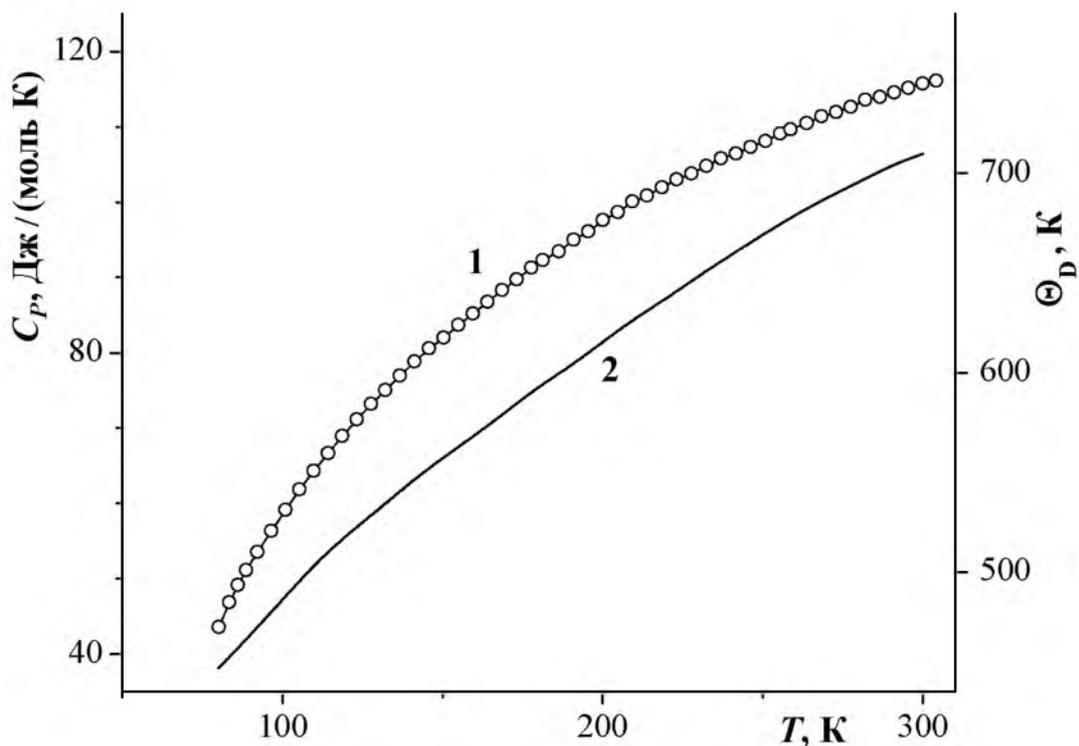


Рис. 4.4 – Температурные зависимости молярной теплоемкости (1) и характеристической температуры Дебая (2) кристалла SrMoO<sub>4</sub>

Одним из важных параметров, характеризующих фоннный спектр кристалла, является температура Дебая  $\Theta_D(T)$ . Нами была рассчитана температурная зависимость характеристической дебаевской температуры  $\Theta_D(T)$  кристалла SrMoO<sub>4</sub> путем сравнения его экспериментальной теплоемкости с дебаевскими значениями  $C_v(\Theta/T)$  [45]. Для расчета изохорной теплоемкости было использовано выражение  $C_p - C_v = TV\beta^2/K_T$ , где T – температура, V – молярный объем,  $\beta$  – объемный коэффициент теплового расширения [46],  $K_T$  – изотермическая сжимаемость [47]. Результаты расчета зависимости  $\Theta_D(T)$  представлены графически на рис. 4. Видно, что величина  $\Theta_D$  монотонно изменяется от 452 К при T = 80 К до 710 К при T = 300 К. Такой широкий диапазон рассчитанных значений характеристической температуры свидетельствует о существенном отличии фоннного спектра кристалла от

дебаевского, что, впрочем, характерно в различной степени для многих соединений.

Из теплоемкости нами были рассчитаны температурные зависимости изменения энтропии и энтальпии, определенных соответственно по формулам:

$$\Delta S(T) = S(T) - S(80\text{K}) = \int_{80}^T \frac{C_p(T)}{T} dT \quad \text{и}$$

$$\Delta H(T) = H(T) - H(80\text{K}) = \int_{80}^T C_p(T) dT .$$

Эти характеристики необходимы для оптимизации технологических процессов при выращивании кристаллов. Монотонно изменяющиеся в исследованном температурном интервале  $\Delta S(T)$  и  $\Delta H(T)$  хорошо аппроксимируются полиномами

$$\Delta S(T) = -5.4159 \times 10^{-4} \times T^2 + 0.70512 \times T - 53.50 \text{ Дж}/(\text{моль К})$$

$$\text{и } \Delta H(T) = 0.144849 \times T^2 + 37.039 \times T - 3.0023 \times T - 4143 \text{ Дж/моль}.$$

Полученные экспериментальные данные позволяют оценить температурную зависимость средней длины свободного пробега фононов  $l(T)$  в кристалле  $\text{SrMoO}_4$  из известного дебаевского выражения  $k = C\nu/l/3$ , где  $C$  – теплоемкость единицы объема,  $\nu$  – средняя скорость распространения фононов (звука),  $l$  – средняя длина их свободного пробега. В качестве средней скорости звука, с учетом данных [48], была принята величина  $\nu = 3.0$  км/с. Результаты расчета представлены на рис. 4.5.

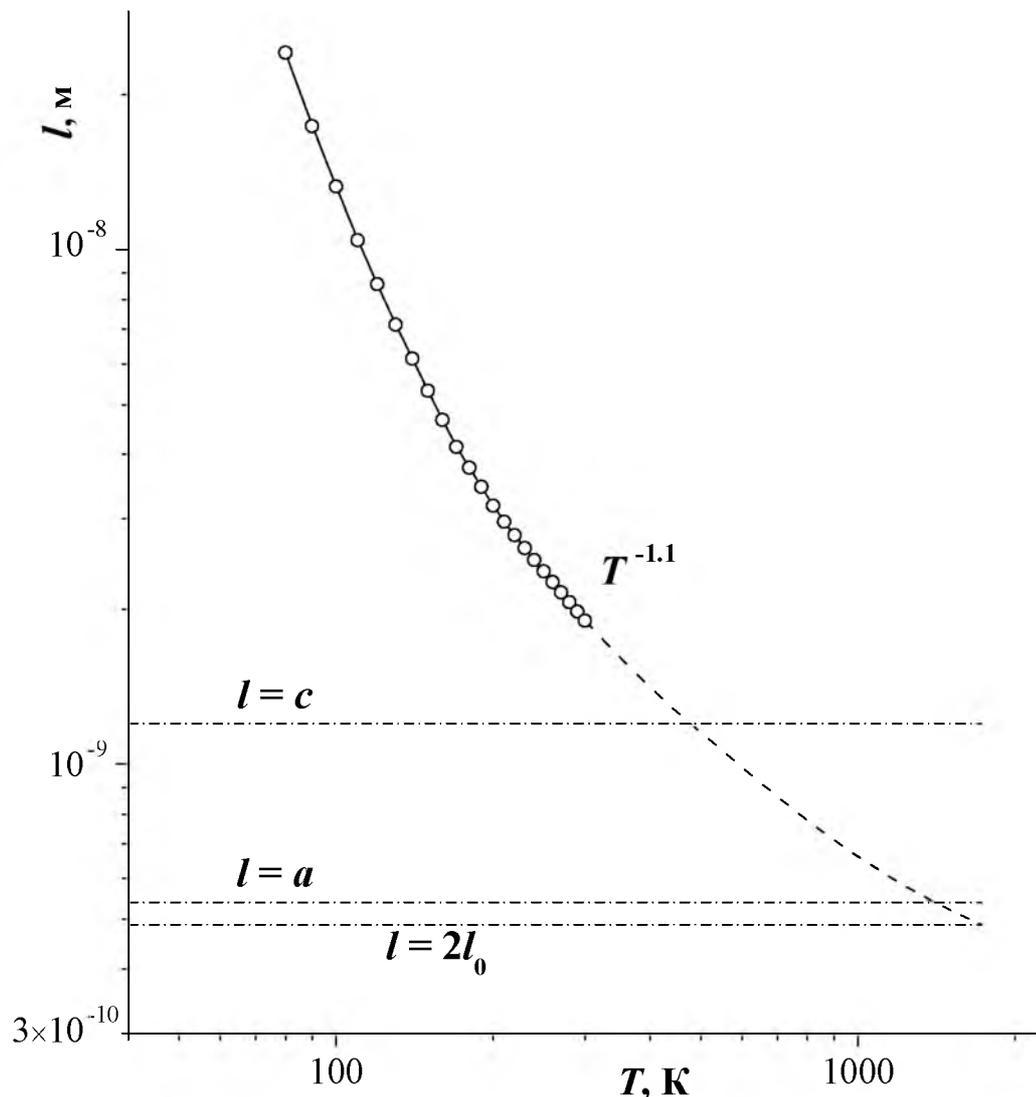


Рис.

4.5 – Температурная зависимость средней длины свободного пробега фононов в кристалле SrMoO<sub>4</sub>

Видно, что диапазон изменения величины  $l$  в исследованном температурном интервале составляет чуть более одного порядка. В области  $T = 300$  К параметр  $n$ , используемый при описании зависимости  $l(T)$  функцией  $T^{-n}$ , имеет значение 1.1. Такое значение является вполне обычным для малодефектных диэлектрических монокристаллов. Однако при понижении температуры величина  $n$  возрастает сравнительно слабо – в области  $T = 50$  К  $n \approx 2.6$ .

Относительно слабая температурная зависимость  $l(T)$  может свидетельствовать о существенном фоновом рассеянии. Массы катионов  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Mo}^{2+}$  мало различаются, твердость кристалла сравнительно высокая (4.5 по Моосу), характеристическая температура и температура плавления, коррелирующие с прочностью межионных связей, также высоки. Поэтому очевидные причины невысокой теплопроводности и слабости температурных зависимостей  $k(T)$  и  $l(T)$  для номинально чистого  $\text{SrMoO}_4$  определить затруднительно. Можно, однако, указать на то обстоятельство, что кристаллы молибдатов обладают, с одной стороны, максимальной внутренней ковалентностью анионного комплекса, а с другой – минимальной связью комплекса с решеткой [49].  $\text{SrMoO}_4$  кристаллизуется в структуре шеелита, в которой квазимолекулярные тетраэдрические анионы  $[\text{MoO}_4]$  характеризуются относительно большой долей ковалентности связей  $\text{Mo} - \text{O}$  и слабой связью этих групп с катионами  $\text{Me}^{2+}$ . Поэтому колебательные моды в КР-спектрах этих кристаллов подразделяются на две группы: внутренние и внешние. К внутренним колебаниям относятся полно-симметричные колебания атомов кислорода относительно центрального атома ( $\text{Mo}$ ), так называемые «дыхательные» моды. Внешние или решеточные фононы соответствуют колебаниям ионов  $\text{Me}^{2+}$  относительно жестких квазимолекулярных групп  $[\text{MoO}_4]$  [50].

Сочетание этих факторов позволяет рассматривать модель, в которой в качестве осцилляторов выступают не отдельные ионы, а существенно более тяжелые комплексы. В такой модели тепловые колебания уже при сравнительно низких частотах должны отличаться высокой степенью ангармонизма, результатом чего должно быть существенное фонон-фононное взаимодействие (рассеяние) и соответствующее снижение низкотемпературной теплопроводности. Следует также отметить, что экстраполяция рассчитанной кривой  $l(T)$  в область температуры плавления (1730 К) дает значение  $l$ , существенно меньшее параметра  $c$  элементарной ячейки кристалла  $\text{SrMoO}_4$ , но близкое к меньшему параметру ячейки  $a$  и к удвоенному среднему

междоузельному расстоянию в этом соединении:  $l \rightarrow 2l_0$ . Данный результат не противоречит общепринятым теоретическим представлениям [51] о теплопередаче в упорядоченных диэлектрических средах.

## 4.2 Вольфрамат натрия

В интервале температур 50 – 300 К теплопроводность  $k(T)$  измерялась методом стационарного продольного потока. Три образца для измерений представляли собой параллелепипеды с размерами, мало отличающимися от  $8 \times 8 \times 20$  мм. Длинные оси параллелепипедов совпадали (предположительно, ориентация будет уточняться) с направлением кристаллографических осей [100], [010] или [001]. Для обеспечения плоской формы изотермических поверхностей резистивный нагреватель проклеивался по торцевой поверхности образца. Погрешность определения величины теплопроводности в интервале 50 – 300 К не превышала  $\pm 6\%$ .

Образцы для высокотемпературных измерений имели форму таблеток диаметром 15 мм и толщиной около 5 мм.

На рис. 4.6 приведены экспериментальные графики температурной зависимости теплопроводности  $k(T)$  кристалла  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ .

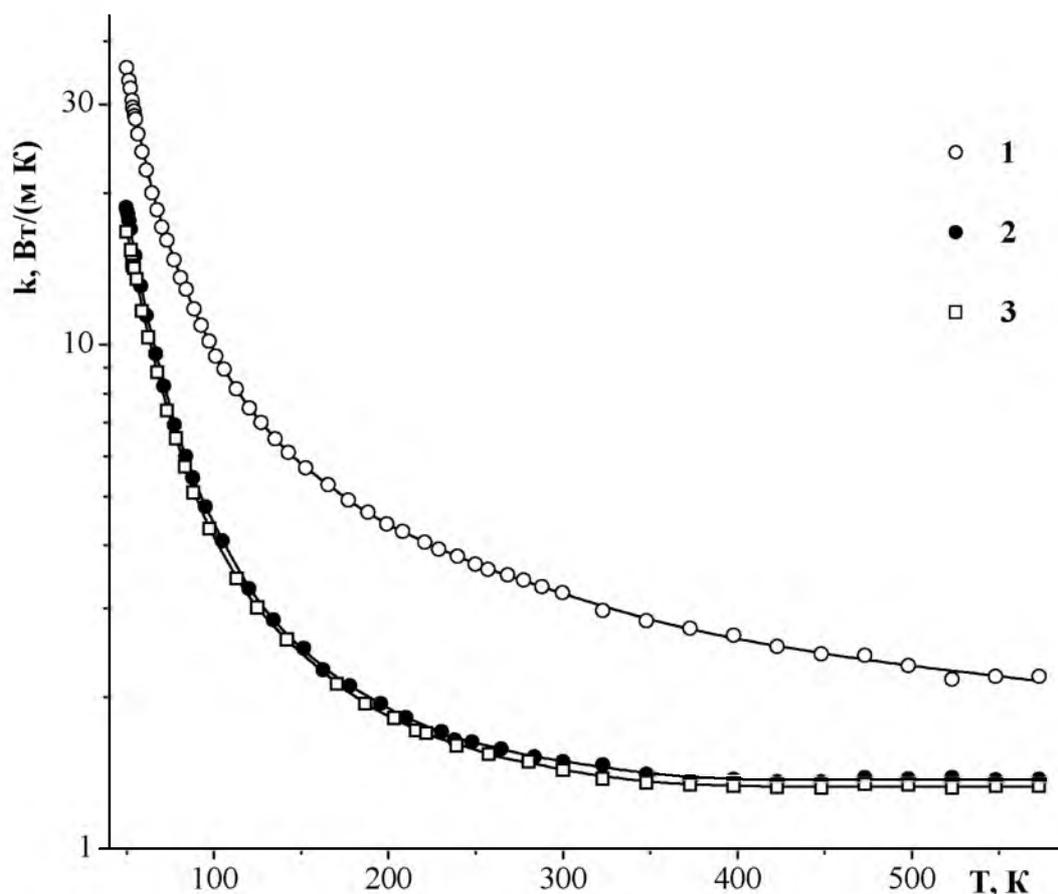


Рис. 4.6 – Температурная зависимость теплопроводности кристалла  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  вдоль кристаллографических направлений: **1** – [110], **2** – [100], **3** – [001]

Особенность полученных результатов в том, что величина теплопроводности исследованного нелегированного кристалла является сравнительно низкой. Слабой является и температурная зависимость теплопроводности  $k(T)$ . Кроме того, четко выражена анизотропия теплопроводности этого соединения. Кристаллографическое направление [010] в отношении теплопроводности существенно выгоднее других сравниваемых направлений.

Мы рассчитали температурную зависимость  $l(T)$  для образца с ориентацией [001], используя калориметрические данные [52] и приняв  $v = 3$  км/с.

Полученный график  $l(T)$  приведен на рис. 4.7. Величина  $l$  во всем исследованном температурном интервале изменяется немногим более чем на два порядка. При увеличении температуры выше комнатной значение  $l$  опускается ниже значений параметров элементарной ячейки кристалла. При  $T = 573$  К величина  $l$  оказалась равной удвоенному междоузельному расстоянию в данном соединении:  $l = 2l_0$ . Поскольку в этой температурной области продолжается снижение  $l$  по закону  $l \sim T^{-0.3}$ , следует ожидать немногим более низкого значения этой величины при повышении температуры до точки плавления.

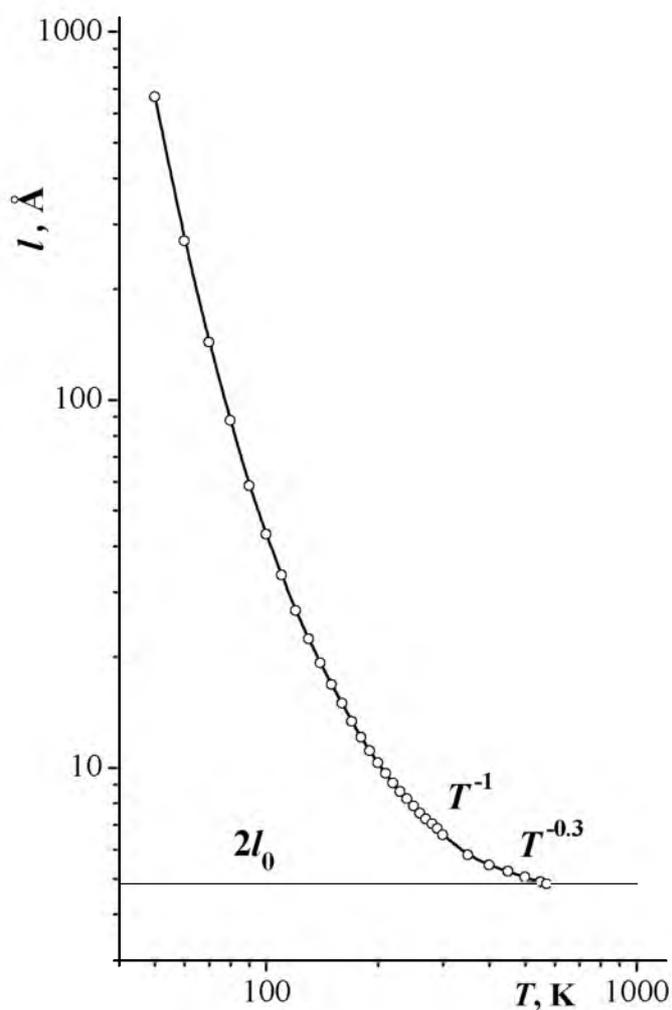


Рис. 4.7 – Температурная зависимость средней длины свободного пробега фононов в кристалле  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$

Учитывая характер полученной зависимости  $k(T)$  и отсутствие в выращенном монокристалле  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  значительного количества неконтролируемых примесей и структурных дефектов, в качестве обоснования сравнительно низкой теплопроводности данного соединения можно предложить следующее.

Наличие в составе кристалла  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  значительно различающихся по массе ионов предполагает высокую степень ангармоничности тепловых колебаний решетки, что коррелирует с невысокими значениями температуры плавления (1011 К) и твердости. Ангармонизм колебаний связан с высокой эффективностью процессов фонон-фононного рассеяния. Кроме того, логично ожидать существенной доли оптических мод колебаний, вклад которых в теплопроводность обычно меньше, чем вклад акустических. Указанные факторы делают низкую теплопроводность кристалла  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  и слабость ее температурной зависимости предсказуемой. Приблизительно такое же соотношение перечисленных характеристик и теплопроводности отмечено в случае кристалла ортогерманата висмута  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ .

### 4.3 Вольфрамат цинка

В интервале температур 50 – 300 К теплопроводность  $k(T)$  измерялась методом стационарного продольного потока. Три образца для измерений представляли собой параллелепипеды с размерами, мало отличающимися от  $8 \times 8 \times 20$  мм. Длинные оси параллелепипедов совпадали с направлением кристаллографических осей [100], [010] или [001]. Для измерений теплопроводности в высокотемпературной области 323 – 573 К использовались образцы в виде ориентированных таблеток диаметром 15 мм и толщиной около 5 мм.

На рис.4.8 приведены экспериментальные графики температурной зависимости теплопроводности  $k(T)$  кристалла  $ZnWO_4$  для трех исследованных направлений.

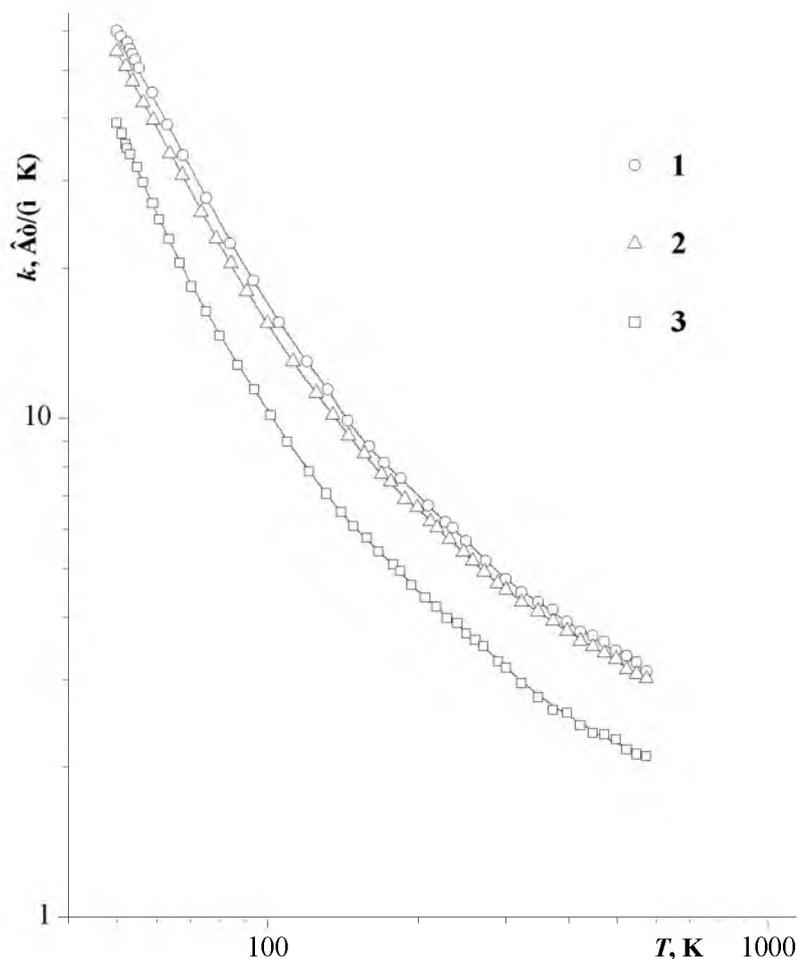


Рис. 4.8 – Температурная зависимость теплопроводности монокристалла  $ZnWO_4$  вдоль кристаллографических направлений [100] (1), [001] (2), [010] (3)

Можно отметить такие особенности полученных результатов, как сравнительно невысокие полученные значения теплопроводности, слабость температурной зависимости  $k(T)$  и существенную анизотропию теплопроводности исследованного кристалла: направление [010] значительно уступает по теплопроводности двум другим исследованным направлениям.

Для расчета температурной зависимости средней длины свободного пробега фононов были проведены измерения молярной теплоемкости  $C_p(T)$  кристалла  $ZnWO_4$ , результаты представлены графически на рис. 4.9.

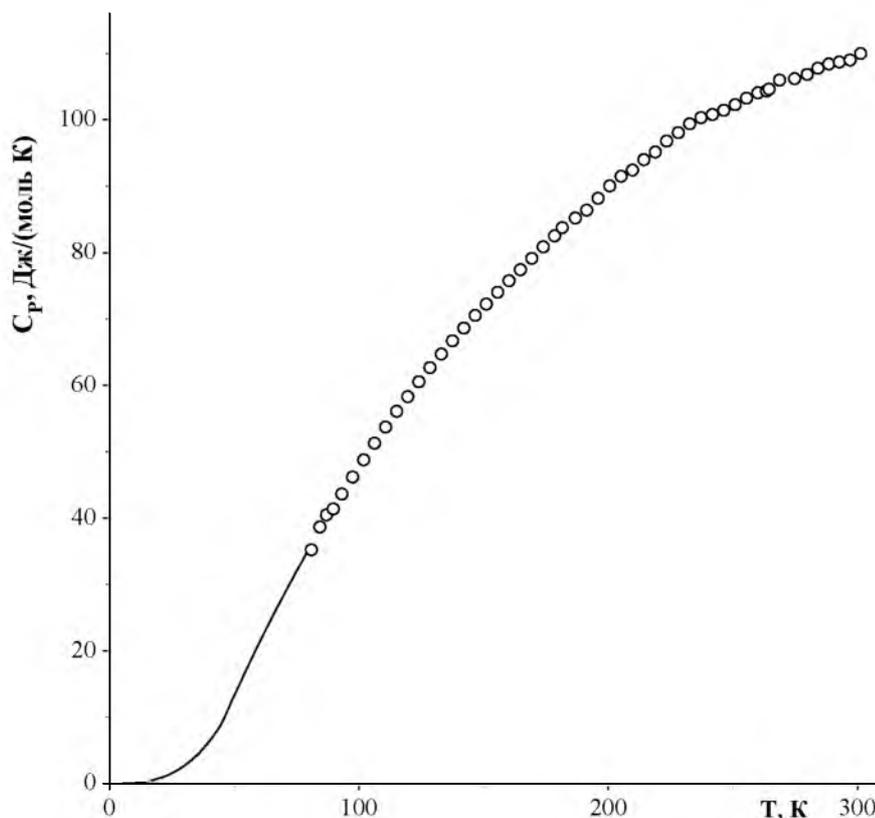


Рис. 4.9 – Температурная зависимость молярной теплоемкости кристалла  $ZnWO_4$

Видно, что никаких явных температурных аномалий, которые могли бы свидетельствовать о фазовых переходах, на кривой  $C_p(T)$  не наблюдается. Теплоемкость в исследованном температурном интервале монотонно растет от 35.18 Дж/(моль К) ( $T = 81$  К) до 109.9 Дж/(моль К) ( $T = 301$  К). В качестве аппроксимирующего полинома для экспериментальных точек можно принять выражение

$$C_p(T) = 9.925 \times 10^{-7} T^3 - 1.7226 \times 10^{-3} T^2 + 0.87074 T - 23.37 \text{ Дж/(моль К)}.$$

Мы рассчитали температурную зависимость средней длины свободного пробега фононов  $l(T)$  для образца с ориентацией  $[010]$ , приняв  $v = 3$  км/с.

Полученный график  $l(T)$  приведен на рис. 4.10. Величина  $l$  во всем исследованном температурном интервале изменяется немногим более чем на порядок. Экстраполяция рассчитанной кривой  $l(T)$  (пунктир на рис. 4.10) дает в области температуры плавления кристалла значение  $l$ , близкое к удвоенному междоузельному расстоянию в данном соединении:  $l \rightarrow 2l_0$ . С другой стороны, величина  $2l_0$  в кристалле  $ZnWO_4$  ненамного уступает значениям параметров элементарной ячейки.

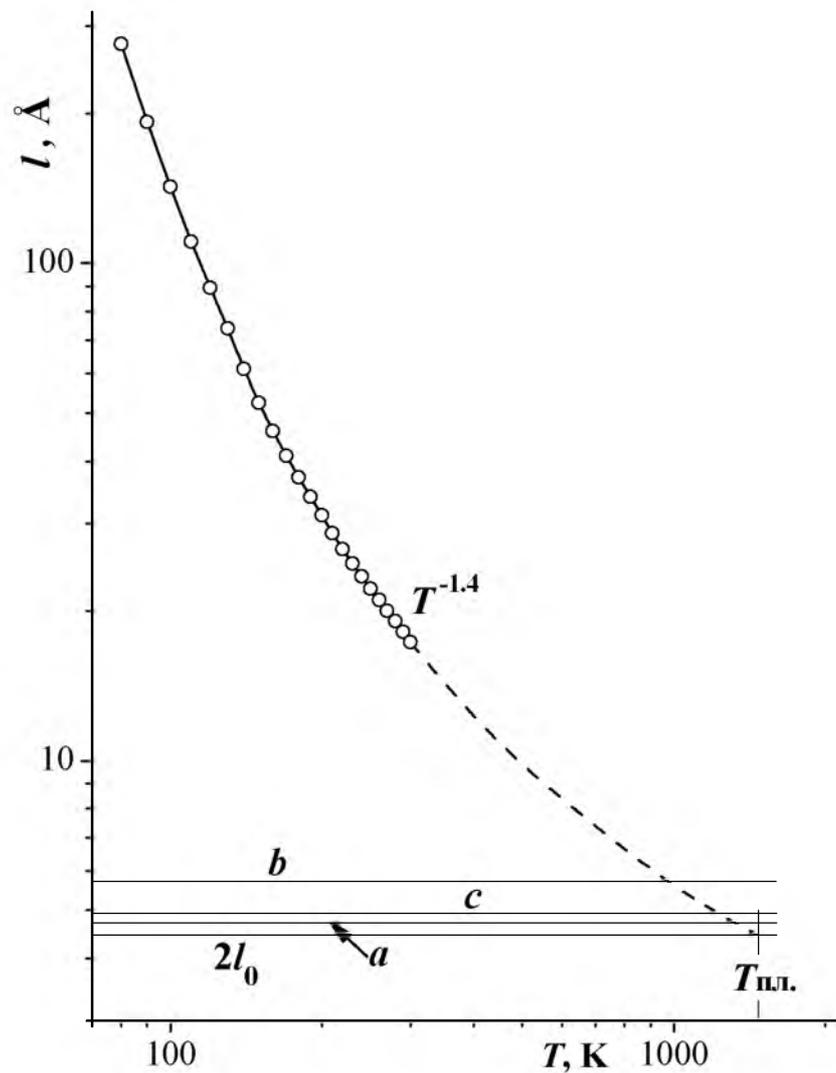


Рис. 4.10 – Температурная зависимость средней длины свободного пробега фононов в монокристалле  $ZnWO_4$

#### 4.4 Кристаллы фторидов с различным зарядовым состоянием ионов европия

Результаты измерений теплопроводности  $\text{Sr}_{0.90}\text{Eu}_{0.10}\text{F}_2$ ,  $\text{Sr}_{0.50}\text{Eu}_{0.50}\text{F}_2$  и  $\text{EuF}_{2.136}$  представлены графически на рис. 4.11. Здесь же для сравнения приведена кривая  $k(T)$  для матричного кристалла  $\text{SrF}_2$  [53].

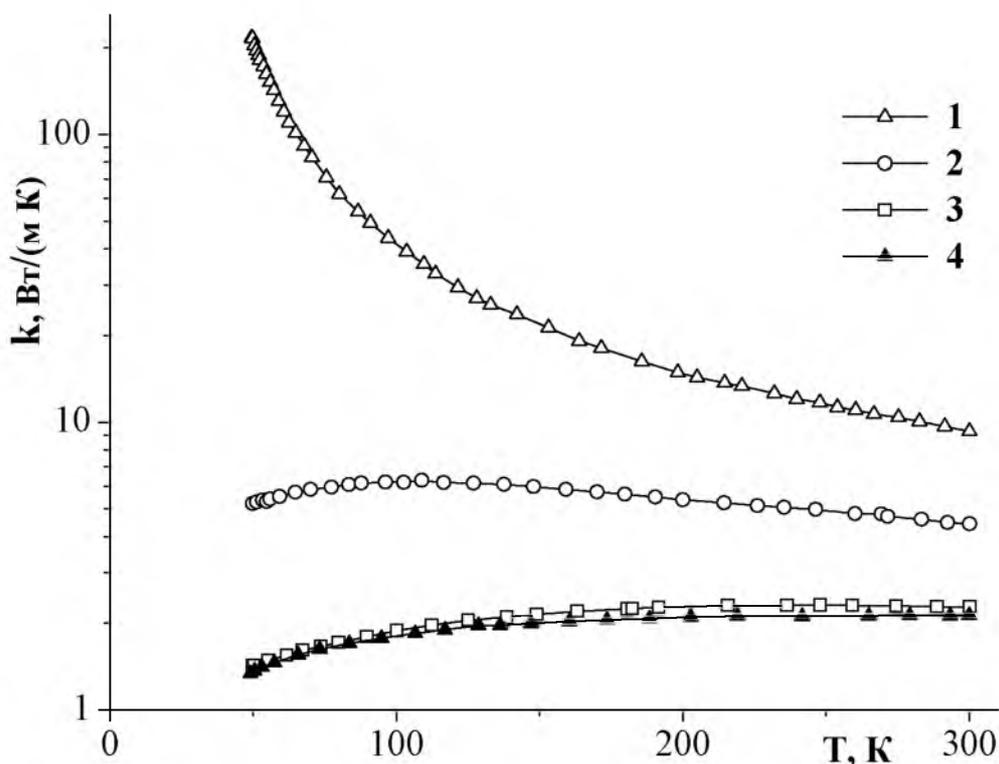


Рис. 4.11 – Температурная зависимость теплопроводности монокристаллов  $\text{SrF}_2$  (1),  $\text{Sr}_{0.90}\text{Eu}_{0.10}\text{F}_2$  (2),  $\text{Sr}_{0.50}\text{Eu}_{0.50}\text{F}_2$  (3) и  $\text{EuF}_{2.136}$  (4)

В соответствии с существующими теоретическими представлениями [54] о процессах теплопередачи в частично разупорядоченных средах, теплопроводность изовалентных твердых растворов обычно ниже, чем у крайних (матричных) составов. Кривая  $k(T)$  кристалла  $\text{Sr}_{0.90}\text{Eu}_{0.10}\text{F}_2$ , имеющая размытый максимум в области  $T = 110$  К, является типичной для твердых растворов с изовалентным характером ионного замещения. В случае образца

$\text{Sr}_{0.50}\text{Eu}_{0.50}\text{F}_2$  максимум  $k(T)$  с трудом обнаруживается в интервале температур 200 – 300 К.

Одной из основных причин фонон-дефектного рассеяния в этих двух твердых растворах является нахождение в эквивалентных катионных позициях различающихся по массе и размерам ионов  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Eu}^{2+}$ .

Однако, в случае сравниваемых нами кристаллов имеет место комбинация изо- и гетеровалентного ионного замещения. Присутствие в кристаллах ионов Eu в трехвалентном состоянии вызывает образование кластеров структурных дефектов. Высокое содержание  $\text{Eu}^{3+}$  в кристалле  $\text{EuF}_{2.136}$  определяет перколяцию этих кластеров, соответствующее фонон-дефектное рассеяние и низкое значение теплопроводности, проявляющей стеклоподобное поведение (возрастающую зависимость  $k(T)$ ).

Температурное поведение теплопроводности  $k(T)$  кристалла  $\text{EuF}_{2.136}$  в интервале температур 50 – 300 К аппроксимируется достаточно простым выражением

$$k(T) = 1,0524 \times 10^{-7} \times T^3 - 7,5332 \times 10^{-5} \times T^2 + 0,1812 \times T + 0,64 \text{ Вт/(м К)}.$$

Подобные температурные зависимости теплопроводности были выявлены у многих концентрированных гетеровалентных твердых растворов фторидов [55].

Кроме того, учитывая поглощение в инфракрасной области, соответствующее энергиям квантов  $\approx 195 \text{ см}^{-1}$  [56, 57], можно предположить проявление резонансного фононного рассеяния на расщепленных кристаллическим полем парамагнитных уровнях ионов  $\text{Eu}^{2+}$  с температурой резонанса  $T \approx 281 \text{ К}$ . В результате такого рассеяния кривая температурной зависимости теплопроводности  $k(T)$  прогибается вниз, и даже в случае достаточно совершенной структуры кристалла этот прогиб затрагивает температурную область шириной в десятки К. Такое наблюдалось, например, в случае резонансного рассеяния фононов на расщепленных уровнях ионов  $\text{Nd}^{3+}$  в кристалле граната  $\text{Nd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  [58]. Очевидно, что на фоне интенсивного фонон-дефектного рассеяния в гетеровалентном твердом растворе  $\text{EuF}_{2.136}$

проявление указанного резонансного рассеяния должно быть существенно размытым по температуре.

Концентрационные зависимости теплопроводности  $k(x)$  твердого раствора  $Sr_{1-x}Eu_xF_2$  для температур  $T=50$  К и  $T=300$  К, приведенные на рис. 4.12, обращает внимание своей необычностью. В случае неограниченных твердых растворов типичные графики  $k(x)$  в интервале концентраций  $0 \leq x \leq 1$  представляют собой чашеобразные кривые, хотя и диссимметричные (различная крутизна «левой» и «правой» сторон вследствие различий теплопроводностей крайних составов  $x = 0$  и  $x = 1$ ). В данном же случае можно сделать вывод, что добавление примеси  $SrF_2$  в кристалл  $Eu_{1-x}^{2+}Eu_x^{3+}F_{2+x}$  не приводит к снижению теплопроводности. Это достаточно редкий феномен в области теплопроводности твердых тел.

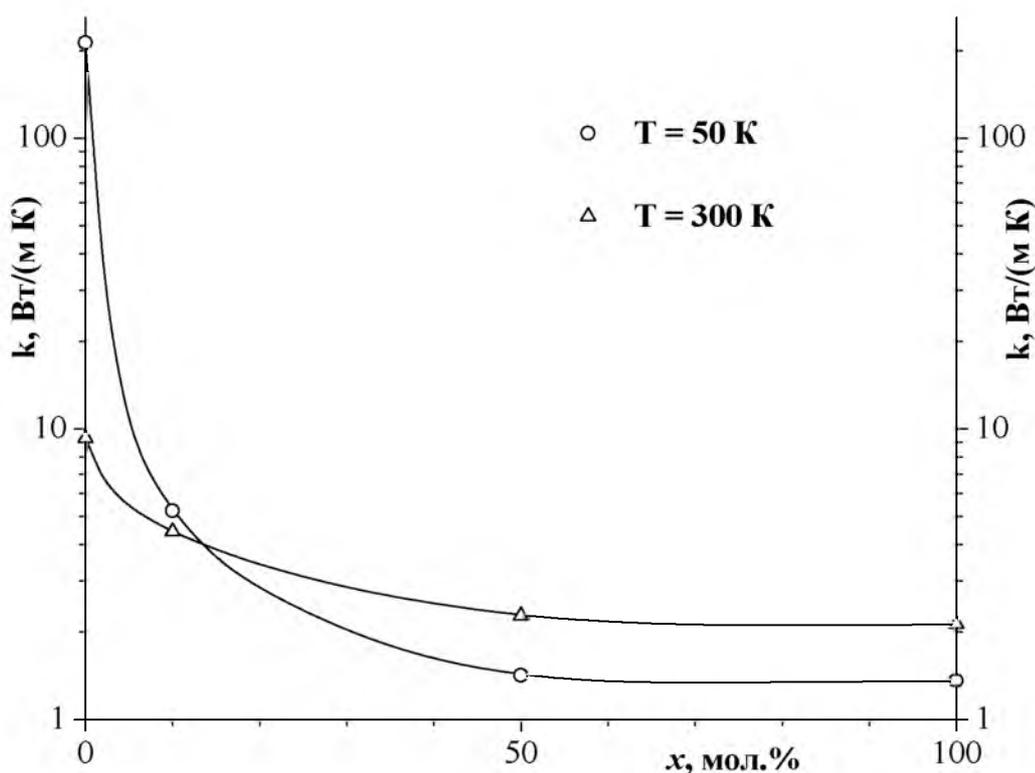


Рис. 4.12 – Концентрационные зависимости теплопроводности твердого раствора  $Sr_{1-x}Eu_xF_2$  для различных температур

Полученные экспериментальные данные позволяют оценить температурную зависимость средней длины свободного пробега фононов  $l(T)$  в кристалле  $\text{EuF}_{2.136}$  из известного дебаевского выражения  $k=Cv/3$ , где  $C$  – теплоемкость единицы объема кристалла,  $v$  – средняя скорость распространения фононов (звука). В качестве  $v$ , с учетом данных по величине продольных и поперечных скоростей звука в кристалле  $\text{EuF}_2$ , была принята величина  $v = 2.44$  км/с. Результаты расчета  $l(T)$  приведены на рис. 4.13.

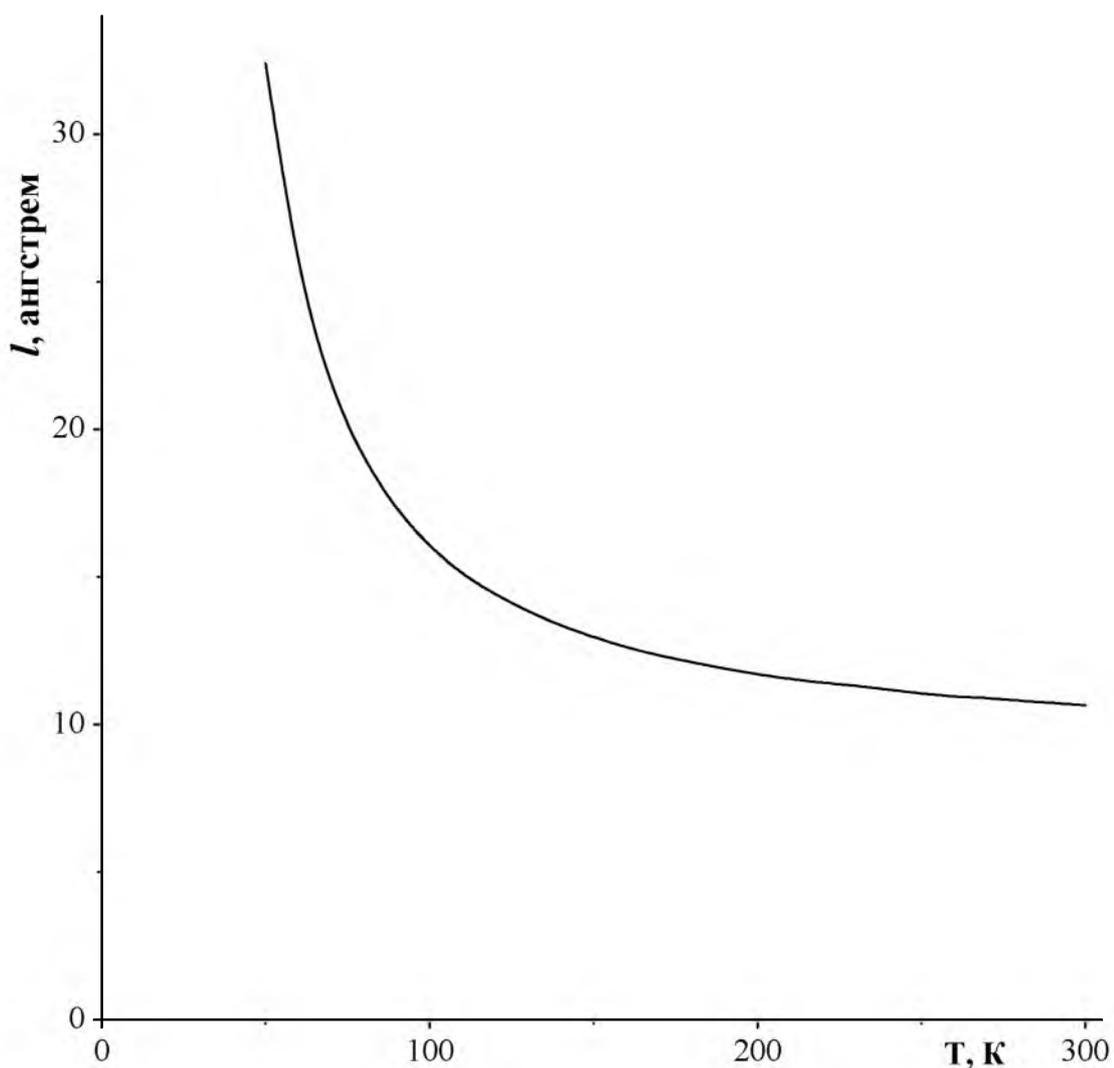


Рис. 4.13 – Температурная зависимость средней длины свободного пробега фононов в кристалле кристалла  $\text{EuF}_{2.136}$

Полученная зависимость  $l(T)$  в исследованном температурном интервале является слабой убывающей. В области комнатной температуры она изменяется по закону  $l(T) \sim T^{-0.2}$ , который существенно слабее классического для высоких температур  $l(T) \sim T^{-1}$ . При этом значение  $l_{300\text{ K}}$  почти вдвое превосходит величину параметра решетки кристалла. Хотя логичнее было бы при условии очень низкой теплопроводности и невысокой характеристической температуры ожидать более низкого значения  $l$ . Очевидно, такое поведение  $l(T)$  связано с интенсивным фонон-дефектным рассеянием в гетеровалентном твердом растворе  $\text{EuF}_{2.136}$ .

Таким образом, в результате проведенных экспериментов установлено:

- Температурная зависимость теплопроводности кристалла  $\text{EuF}_{2.136}$  является стеклоподобной, характерной для высококонцентрированных гетеровалентных твердых растворов.
- Добавление примеси  $\text{SrF}_2$  не сказывается негативно на теплопроводности кристалла  $\text{Eu}_{1-x}^{2+}\text{Eu}_x^{3+}\text{F}_{2+x}$ .

#### 4.5 Лазерные кристаллы тройных гетеровалентных твердых растворов фторидов

На рис. 4.14 представлены результаты измерения теплопроводности двух слабоконцентрированных твердых растворов трифторидов церия  $\text{CeF}_3$  и диспрозия  $\text{DyF}_3$  в матрице дифторида кальция  $\text{CaF}_2$ . Монокристаллы синтезированы в Институте общей физики РАН. На них были произведены лазерные эксперименты, продемонстрировавшие высокие генерационные характеристики этих материалов.

Видно, что снижение коэффициента теплопроводности оказалось существенным лишь в области самых низких из исследованных температур. При повышении температуры до комнатной эффект уменьшается до незначительного. В отличие от этих двух образцов, кристалл с существенно

большим содержанием редкоземельных элементов -  $\text{Ca}_{0.885}\text{Y}_{0.09}\text{Nd}_{0.025}\text{F}_{2.115}$  – демонстрирует стеклоподобное поведение теплопроводности. Эти различия связаны с перколяцией кластеров дефектов, образующихся при гетеровалентном ионном замещении.

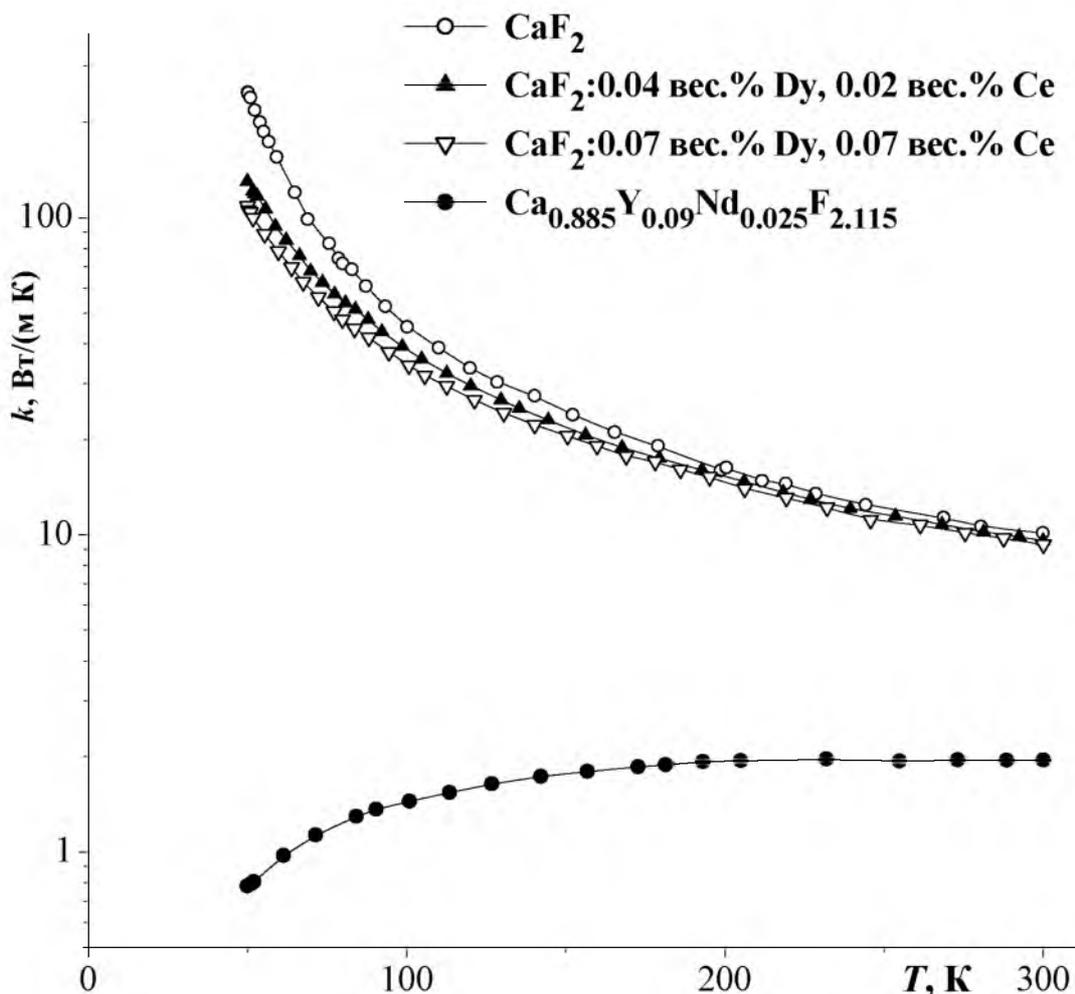


Рис. 4.14 – Температурная зависимость теплопроводности тройных гетеровалентных твердых растворов фторидов

#### 4.6 Витлокитоподобные кристаллы ванадатов

Двойные ортованадаты  $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$  (RE – La, Nd, Gd) и  $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{VO}_4)_7$  (M – Li, Na, K) образуют структуры со смешанной ионно-ковалентной связью и

относятся к типу природного минерала «витлокит» и изоструктурны ортованадату кальция  $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ . Основу структуры  $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$  составляют изолированные тетраэдры  $(\text{VO}_4)^{3-}$ , которые через общие вершины формируют трехмерный каркас. Катионы кальция в этой структуре занимают 5 неэквивалентных кристаллографических позиций, причем одна из них (Ca(4)) заполнена наполовину.

При образовании соединений  $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$  происходит гетеровалентное замещение кальция на редкоземельный элемент согласно схеме:  $3\text{Ca}^{2+} = 2\text{RE}^{3+} + \square$ , где  $\square$  - вакансия. Это приводит к тому, что позиция Ca(4) в соединениях  $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$  становится полностью вакантной. В этой структуре редкоземельный катион может занимать 3 кристаллографические позиции, но степень их заполнения зависит от ионного радиуса  $\text{RE}^{3+}$  [59, 60].

При образовании соединений  $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{VO}_4)_7$ , происходит замещение кальция по схеме  $\text{Ca}^{2+} + \square = 2\text{M}^+$  (где M – щелочной металл). Это приводит к заселению ионами щелочного металла и позиции Ca(4). Таким образом, в кристаллической структуре соединений  $\text{Ca}_{10}\text{Me}(\text{VO}_4)_7$  вакантные кристаллографические позиции должны отсутствовать [61].

Изучение кристаллической структуры выращенных монокристаллов методом порошковой диффрактометрии показало, что все кристаллы относятся к тригональной сингонии, а параметры элементарных ячеек немного меньше, чем параметры элементарных ячеек поликристаллических образцов.

Температурные зависимости  $k(T)$  кристаллов  $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$  (RE – La, Nd, Gd) и  $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{VO}_4)_7$  (M – Li, Na, K) представлены на рис. 4.15 и 4.16. Здесь же для сравнения приведены кривые  $k(T)$  для кристалла  $\text{Ca}_9\text{Gd}(\text{VO}_4)_7:\text{Nd}^{3+}$ , исследованного в [62].

Как видно из рис. 4.15, для всех кристаллов ванадатов, поведение температурной зависимости теплопроводности  $k(T)$  характерно для разупорядоченных сред – стекол, а не для монокристаллических материалов. Температурные зависимости коэффициента теплопроводности  $k(T)$  являются слабыми возрастающими с явными признаками начала в точке (0; 0).

Температурная зависимость коэффициента теплопроводности  $k(T)$  для кристалла  $\text{Ca}_9\text{Gd}(\text{VO}_4)_7$  в интервале температур 300-700 К вполне соответствует низкотемпературным зависимостям для остальных кристаллов. По абсолютной величине полученные значения коэффициента теплопроводности также типичны для стекол. В области комнатной температуры они варьируются в узких пределах – между  $1.08 \pm 0.06$  Вт/(м К) и  $1.19 \pm 0.07$  Вт/(м К).

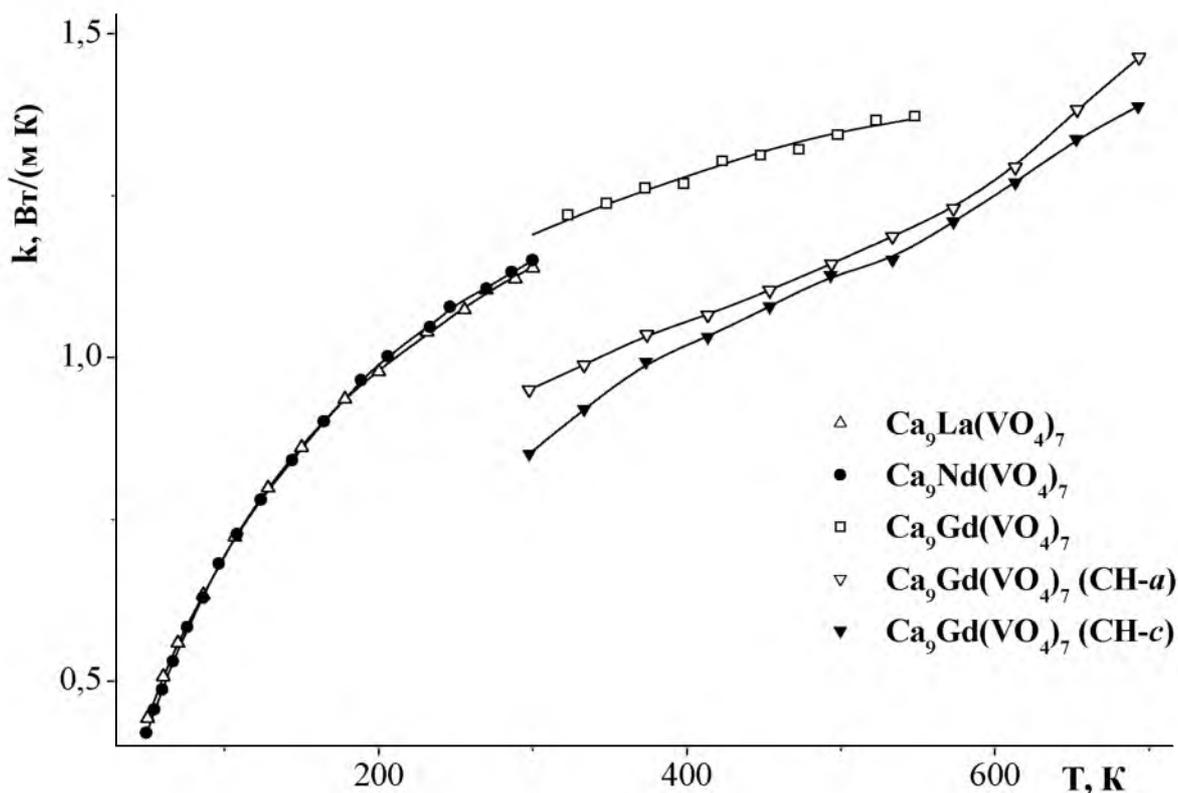


Рис. 4.15 – Температурная зависимость коэффициента теплопроводности вдоль оси  $c$  кристаллов ортованадатов  $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$  (RE – La, Nd, Gd).

CH- $a$  и CH- $c$  – коэффициент теплопроводности кристалла

$\text{Ca}_9\text{Gd}(\text{VO}_4)_7:\text{Nd}$  вдоль осей  $a$  и  $c$ , соответственно (данные работы [63])

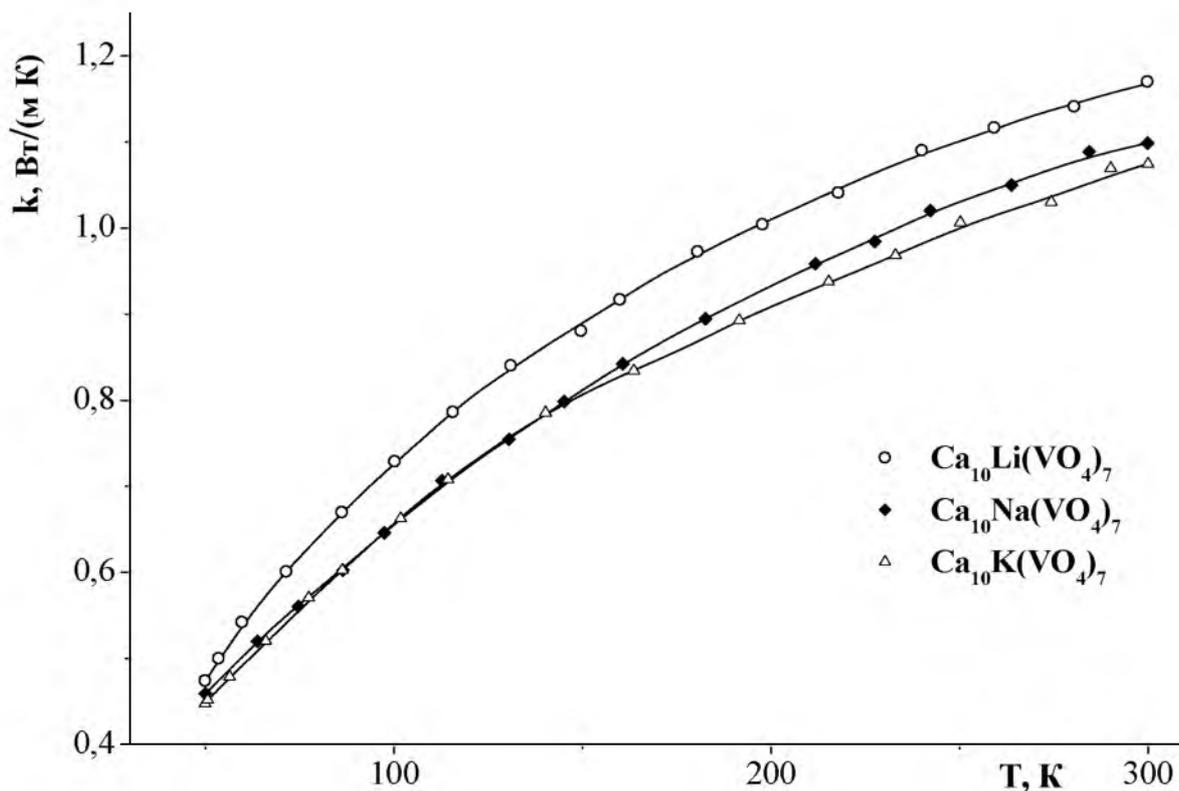


Рис. 4.16 – Температурная зависимость коэффициента теплопроводности вдоль оси  $c$  кристаллов ортованадатов  $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{VO}_4)_7$  ( $\text{M} - \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ )

Анализ этих зависимостей показывает, что в исследованных кристаллах ортованадатов в указанном температурном интервале реализуется несколько механизмов переноса тепла. Переход к кристаллам с большей массой катиона и другим ионным радиусом, как для ортованадатов с редкоземельным катионом  $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$  ( $\text{RE} - \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}$ ), так и для ортованадатов с щелочным катионом  $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{VO}_4)_7$  ( $\text{M} - \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ), не оказывает существенного влияния на абсолютную величину и ход температурной зависимости  $k(T)$ . Таким образом, изменение состава кристаллов данного типа не оказывает существенного влияния на механизмы переноса тепла.

Различие температурных зависимостей  $k(T)$  кристалла  $\text{Ca}_9\text{Gd}(\text{VO}_4)_7$ , полученных в данной работе и взятых из [64] может быть связано с различным структурным совершенством кристаллов, которое зависит от примесей,

условий синтеза соединения и выращивания монокристалла. Возможно, это различие также обусловлено влиянием примеси Nd, концентрация которого составляла  $7.22 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$  в кристалле  $\text{Ca}_9\text{Gd}(\text{VO}_4)_7$ .

Монотонный рост экспериментально наблюдаемых зависимостей  $k(T)$  при увеличении температуры можно интерпретировать в соответствии с общепринятыми представлениями о фоновом теплопереносе коэффициентом теплопроводности. При условии интенсивного фоновом рассеяния на структурных дефектах величина  $l$  приближается к минимальному возможному значению и мало изменяется с температурой. Скорость звука слабо зависит от температуры. Поэтому продолжающийся при невысоких температурах рост теплоемкости определяет увеличение теплопроводности.

Поскольку теплопроводность кристаллов  $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$  и  $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{VO}_4)_7$ , различающихся, соответственно, наличием вакантной и заполненной кристаллографической позиции Ca(4), практически одинакова, можно сделать вывод об отсутствии проявления фоновом рассеяния на вакансиях или его незначительности на фоне интенсивного фоновом рассеяния на других структурных неоднородностях.

Одной из проблем, оказывающей существенное влияние на качество кристаллов  $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$  является неоднородность состава по объему кристалла. В работе [65] установлено наличие включений в объеме кристаллов  $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$  (RE – Y, La, Gd), обогащенных редкоземельным элементом. Линейные размеры этих областей составляют несколько мкм, а их концентрация увеличивается в ряду La→Y→Gd. Неоднородность состава по объему кристаллов  $\text{Ca}_{10}\text{M}(\text{VO}_4)_7$  (M – Li, Na, K) не установлена, однако элементный анализ показал, что концентрация щелочного металла в них меньше, чем соответствующая стехиометрическому составу [65].

С другой стороны, поскольку теплопроводность кристалла напрямую связана с теплоемкостью и упругими характеристиками, можно сделать вывод об их практической идентичности для исследованного ряда кристаллов.

Результаты измерений молярной теплоемкости  $C_p(T)$  кристалла  $\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{VO}_4)_7$  представлены графически на рис. 4.17.

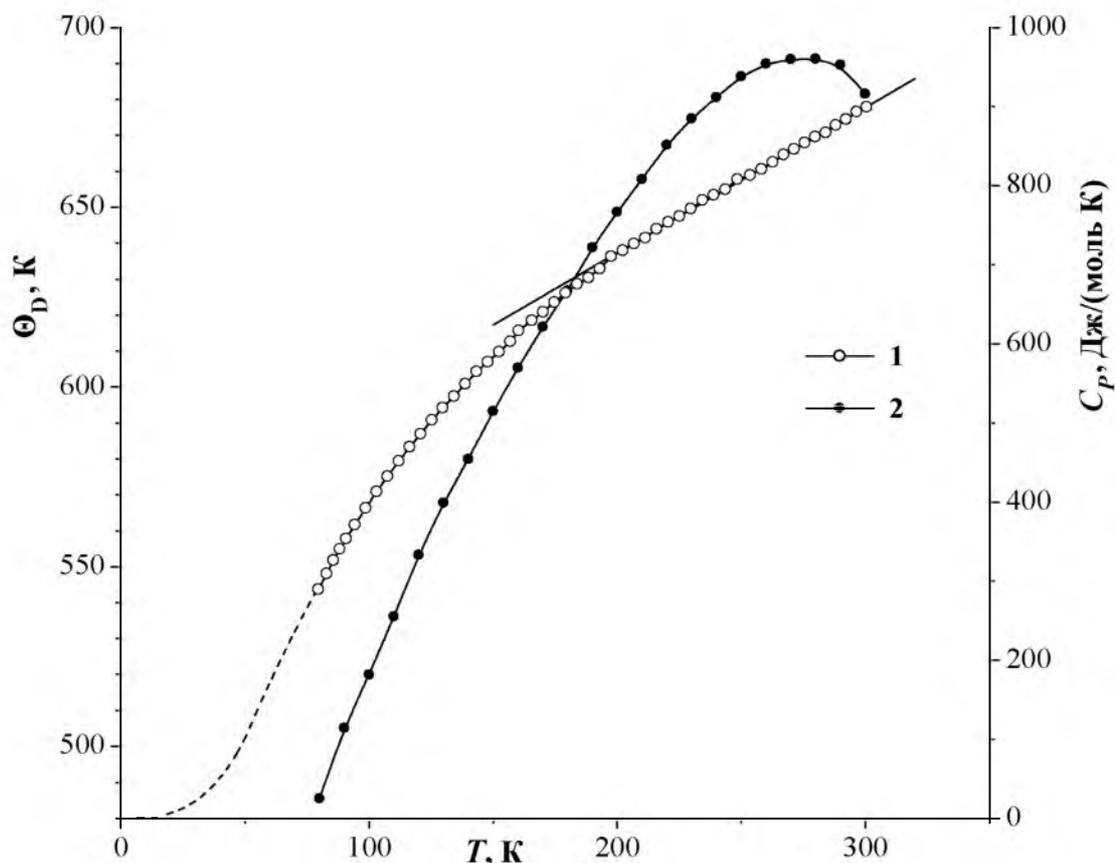


Рис. 4.17 – Температурная зависимость молярной теплоемкости (1) и характеристической температуры Дебая (2) кристалла  $\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{VO}_4)_7$

Видно, что никаких явных температурных аномалий, которые могли бы свидетельствовать о фазовых переходах в данном интервале температур, на кривой  $C_p(T)$  не наблюдается. Теплоемкость в исследованном температурном интервале монотонно растет от 295.0 Дж/(моль К) ( $T = 80$  К) до 897.7 Дж/(моль К) ( $T = 300$  К). Для аппроксимации экспериментальной зависимости  $C_p(T)$  был использован полином вида:

$$C_p(T) = -8.4199 \times 10^{-8} T^4 + 1.0372 \times 10^{-4} T^3 - 4.7539 T^2 + 11.401 T - 362,53 \text{ Дж/(моль К)}.$$

Необходимо отметить отсутствие обычного для теплоемкости замедления роста при повышении температуры до комнатной. В широком температурном интервале 200 – 300 К экспериментальные точки с высокой точностью интерполируются с помощью линейной зависимости  $C_p(T)$ , представленной на рис. 4.17.

Иначе это можно интерпретировать как немного завышенный рост теплоемкости. Подобный рост гипотетически может быть связан с проявлением термически активирующихся двухуровневых атомных систем. Возможность существования таких систем коррелирует с суперионной проводимостью, которая в случае витлокитоподобных ванадатов бывает значительной [66].

В связи с этим представляет интерес температурная зависимость характеристической дебаевской температуры  $\Theta_D(T)$ , полученная нами сравнением результатов теплоемкости с дебаевскими значениями  $C_v(\Theta/T)$ . Расчет проведен в предположении о незначительности различий изобарной  $C_p$  и изохорной  $C_V$  теплоемкостей.

Видно (рис. 4.17), что вариации значений  $\Theta_D$  в исследованном температурном интервале составляют величину порядка 200 К. Это характеризует существенное отличие поведения теплоемкости данного кристалла от дебаевского, что, впрочем, характерно для многих соединений. Можно отметить также смену роста  $\Theta_D(T)$  на слабое снижение при приближении температуры к комнатной. Очевидно, что эта особенность связана с указанным выше отсутствием замедления роста экспериментальной теплоемкости  $C_p(T)$ .

На рис. 4.18 приведены кривые температурных зависимостей абсолютных значений энтропии и энтальпии. Для расчетов была использована экстраполяция экспериментально определенной зависимости  $C_p$  в область низких температур до  $T = 50$  К по приведенному полиному, а затем в точку (0; 0) по закону  $C_p \sim T^3$ . Экстраполированный участок зависимости  $C_p$  изображен на рис. 4.17 в виде пунктирной кривой.

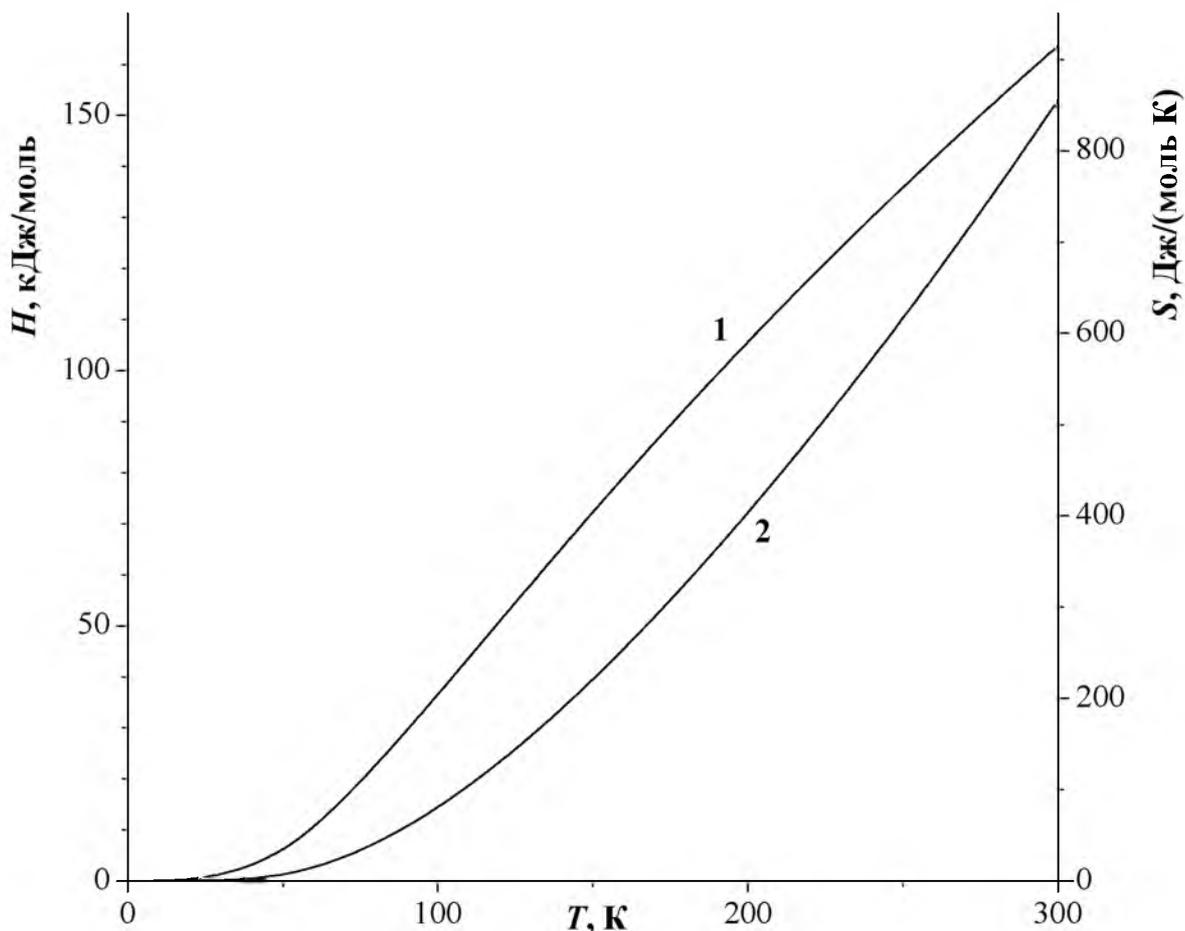


Рис. 4.18 – Температурная зависимость энтропии (1) и энтальпии (2) кристалла  $\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{VO}_4)_7$

Полученные данные по теплопроводности и теплоемкости в  $\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{VO}_4)_7$  позволяют с помощью приведенного дебаевского выражения рассчитать температурную зависимость средней длины свободного пробега фононов в этом кристалле. В качестве средней скорости распространения фононов (звука) в условиях отсутствия сведений об упругих характеристиках исследованного нами семейства ванадатов была принята величина  $v = 3$  км/с. Как видно из рис. 4.19, полученная зависимость  $l(T)$  монотонно убывает с ростом температуры. По абсолютной величине значения  $l$  составляют несколько ангстрем. Такое поведение величины  $l(T)$ , являющейся параметром,

определяемым структурными особенностями материала, более характерно для стекол. Обычно для кристаллов, имеющих кристаллическую решетку высокой или средней симметрии, а также не содержащих большого количества структурных дефектов, изменения величины  $l$  в интервале температур 50 – 300 К составляют несколько порядков.

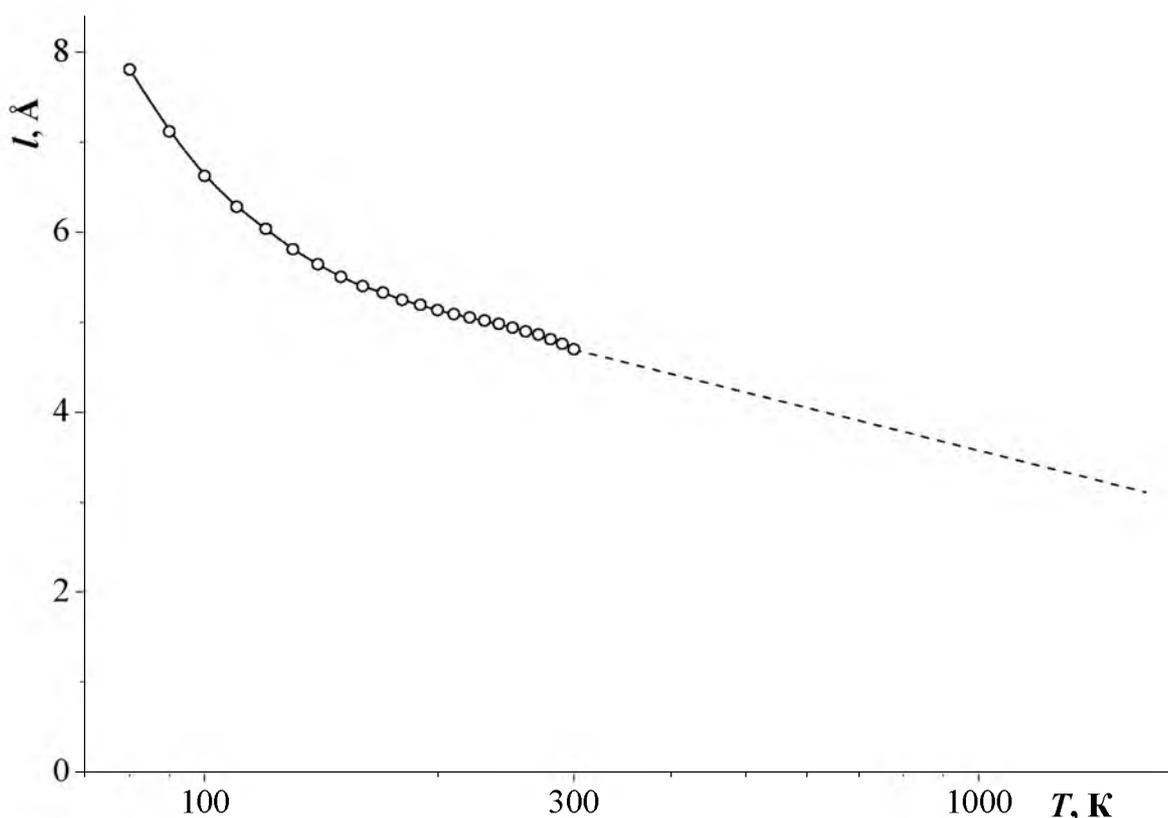


Рис. 4.19 – Температурная зависимость средней длины свободного пробега фононов вдоль оси  $c$  кристалла  $\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{VO}_4)_7$

Следует также отметить, что полученный график зависимости  $l(T)$  удовлетворительно экстраполируется (пунктир на рис. 4.19) в область  $T = 1673$  К, близкую к температуре плавления, в точку со значением  $l = 3.1$  Å. Эта величина получена нами, с учетом параметров элементарной ячейки, как среднее междоузельное расстояние в кристалле  $\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{VO}_4)_7$ . Средняя длина

свободного пробега фононов, очевидно, не может принимать меньшие значения.

Небольшое «плато» рассчитанной кривой  $l(T)$  в области 200-300 К, очевидно, связано с линейным участком экспериментальной зависимости  $C_p$ .

#### 4.7 Бэ́та-модификация кристалла бора

Результаты измерений  $k(T)$  теплопроводности кристалла  $\beta$ -бора (предоставленного Писаревским Ю.В., Институт кристаллографии РАН) приведены на рис. 4.20.

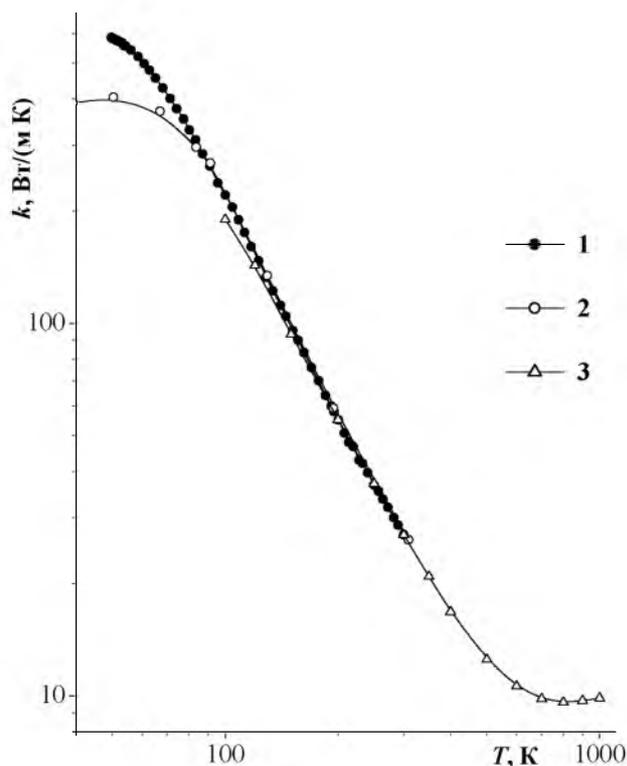


Рис. 4.20 – Температурная зависимость теплопроводности монокристаллов  $\beta$ -бора вдоль оси  $c$ : **1** – наст. раб., **2** – [62], **3** – [63]

Видно, что в исследованном температурном интервале значения теплопроводности монотонно убывают. При температурах 50 К, 100 К, 200 К и

300 К они составили соответственно 580 Вт/(м К), 221 Вт/(м К), 55.4 Вт/(м К) и 27 Вт/(м К). Общий вид графика является характерным для диэлектрического монокристалла с высоким совершенством структуры.

На этом же рисунке для сравнения приведены графики  $k(T)$ , полученные при исследовании  $\beta$ -бора в работах [62, 63]. Можно отметить близкое соответствие наших и литературных данных. Только в области самых низких исследованных температур теплопроводность нашего образца существенно выше, что, в соответствии с общепринятыми представлениями о решеточной теплопроводности, свидетельствует о большей степени однородности кристаллической структуры – меньшей дефектности.

Имеющиеся данные позволяют оценить температурную зависимость средней длины свободного пробега фононов  $l(T)$  в кристалле  $\beta$ -бора. Важно отметить, что дискуссионным является вопрос о минимальной возможной величине  $l$  при повышении температуры до точки плавления.

В качестве средней скорости звука нами была принята величина  $v = 10,1$  км/с, полученная из измеренных скоростей продольной  $v_l = 14.2$  км/с и поперечной  $v_s = 9.2$  км/с ультразвуковых волн, распространяющихся вдоль оси  $c$  монокристалла  $\beta$ -бора. При этом использовалось уравнение  $\frac{3}{v^3} = \frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_s^3}$ .

Следует отметить, кстати, что очень высокие значения упругих модулей кристалла бора являются одним из важнейших факторов, определяющих его высокую теплопроводность. К сожалению, сведений об упругих характеристиках аморфного бора мы не обнаружили. Известно, однако, что в случае полиборидов редкоземельных элементов, по структуре близких к аморфным, скорости звука мало отличаются от таковых в кристалле  $\beta$ -бора. Например, измеренные для  $YB_{66}$  они составляют  $v_l = 12$  км/с и  $v_s = 7.9$  км/с [64]. Учитывая поправку на различия плотностей, в качестве средней скорости звука в аморфном боре можно принять  $v = 9.1$  км/с.

Что касается теплоемкости бора, то имеющиеся экспериментальные сведения по ее температурной зависимости несколько различны. Как видно на

рис. 4.21, эти различия наиболее существенны в области температур выше комнатных. Мы использовали calorиметрические данные для кристаллического и аморфного образцов из [65].

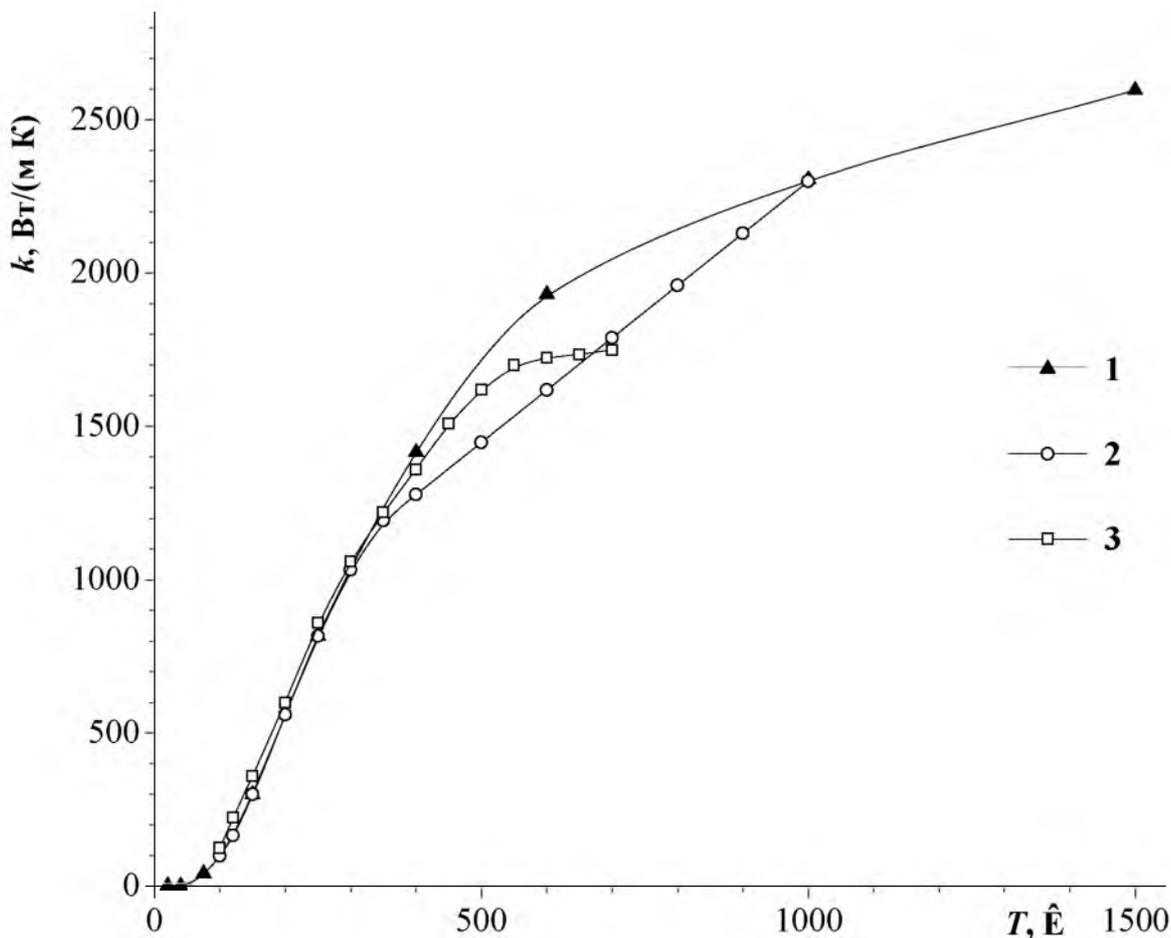


Рис. 4.21 – Теплоемкость бора кристаллического:  
 1 – [65], 2 – [63] и аморфного: 3 – [65],

Для температурного интервала 50 – 300 К использовались значения  $k(T)$  монокристалла  $\beta$ -бора, полученные нами, а для высокотемпературной области, как и в случае аморфного бора – значения  $k(T)$  из [63]. Условно понятие средней длины свободного пробега фононов, модель которых изначально была задумана для кристаллических сред, можно использовать и для аморфных.

Результаты расчета  $l(T)$  представлены на рис. 4.22. Здесь же приведена кривая  $l(T)$  из [65]. Авторы указанной работы в условиях отсутствия экспериментальных калориметрических данных использовали значения теплоемкости, рассчитанные в соответствии с дебаевской теорией из характеристической температуры. Хорошо известно, однако, что реальная температурная зависимость теплоемкости очень часто существенно отличается от дебаевской. В связи с этим очевидно, что полученные нами из комплекса экспериментальных данных графики  $l(T)$  имеют бóльшую обоснованность.

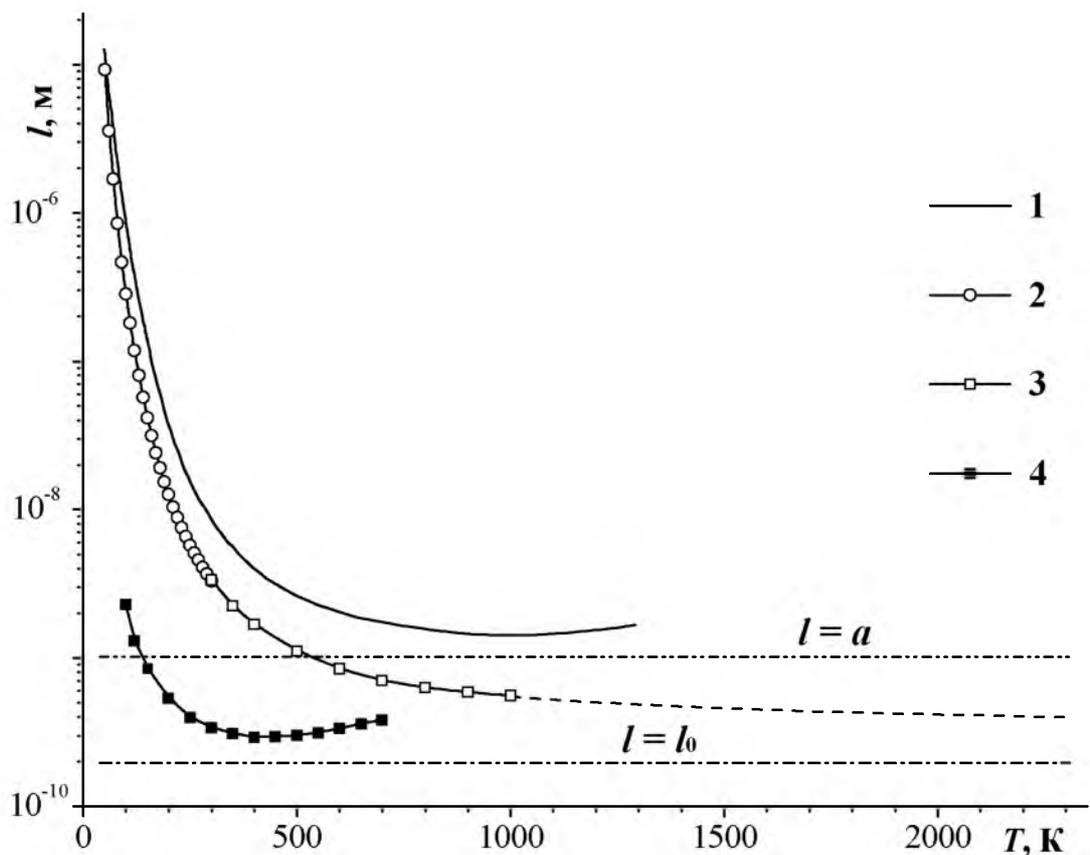


Рис. 4.22 – Температурные зависимости средней длины свободного пробега фононов в кристалле  $\beta$ -бора: 1 – [65], 2 – наст. раб.; 3 и 4 – расчет для кристаллического и аморфного бора соответственно из данных по теплопроводности [63]

На рис. 4.22 приведены также штрих-пунктирные линии  $l(T) = l_0 = 2 \times 10^{-10}$  м, соответствующая среднему расстоянию между узлами в кристаллической решетке  $\beta$ -бора, и  $l(T) = c = 10.17 \times 10^{-10}$  м (параметр элементарной ячейки).

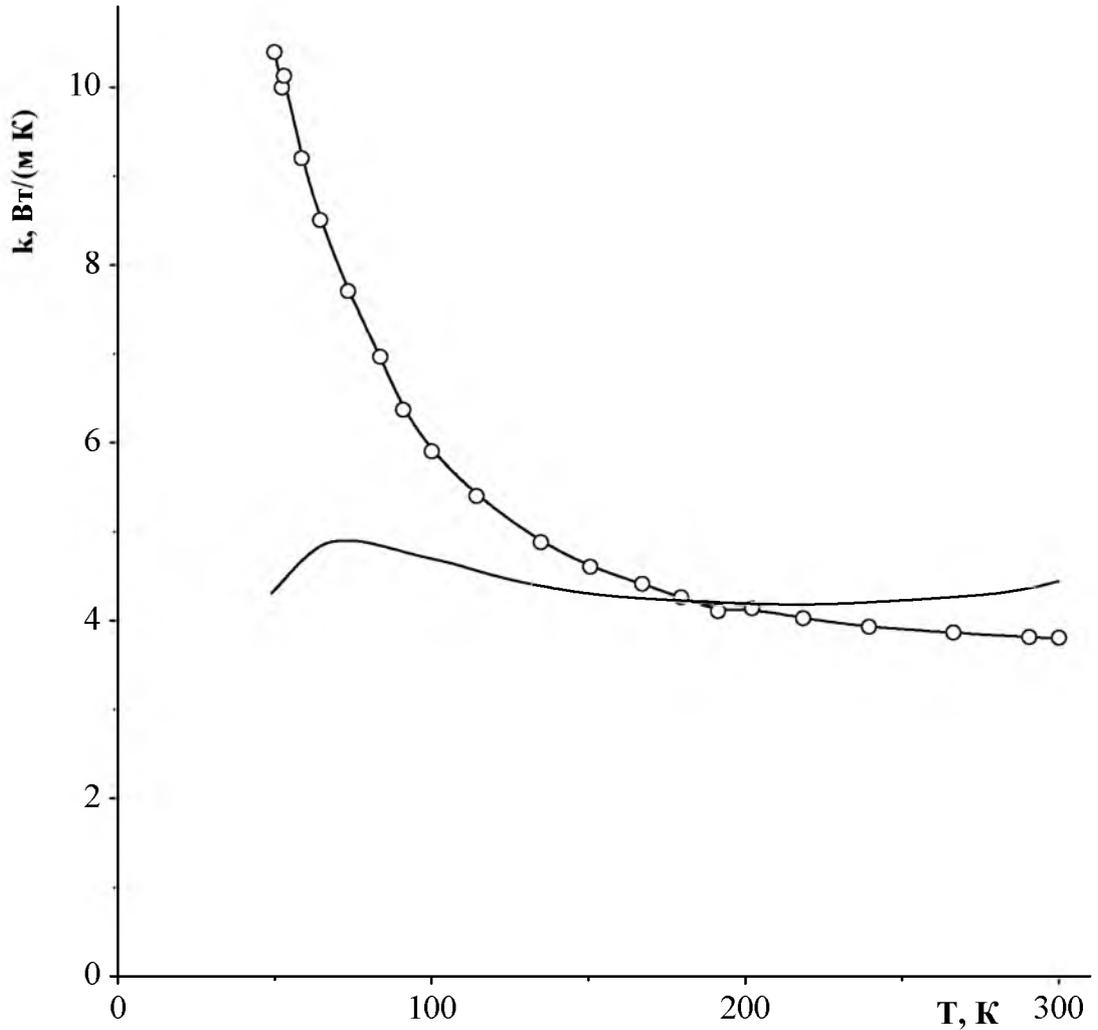
Можно видеть, что в области комнатной температуры величина  $l(T)$  убывает очень быстро, по закону, близкому к  $T^{-3}$ . Более характерной для диэлектрических кристаллов является значительно более слабая зависимость  $l(T) \sim T^{-1}$ . Очевидно, такая особенность связана с высокой температурой плавления  $\beta$ -бора.

Важным обстоятельством является вполне удовлетворительная экстраполяция нашего графика  $l(T)$  в область температуры плавления с приближением значения  $l$  к величине, существенно меньшей параметра элементарной ячейки  $a$  и равной удвоенному среднему межузельному расстоянию:  $l \rightarrow 2l_0$ .

В случае аморфного образца значения  $l(T)$  мало изменяются с температурой. Минимальные значения  $l$  составляют  $\frac{3}{2}l_0$ . Небольшой подъем кривой  $l(T)$  при повышении температуры от  $T \approx 400$  К до  $l \approx 2l_0$  может быть связан с вызывающим сомнения замедлением роста теплоемкости (рис. 2).

#### 4.8 Монокристаллы тербий-скандий-алюминиевого граната

На рис. 4.23 представлены результаты измерения теплопроводности монокристаллического образца тербий-скандий-алюминиевого граната (TSAG), состав которого соответствует формуле  $Tb_{2.796}Sc_{1.763}Al_{3.438}O_{12}$ , в сравнении с другим тербий-содержащим гранатом – тербий-галлиевым (TGG).



Р

ис. 4.23 – Температурная зависимость теплопроводности тербий-скандий-алюминиевого граната (точки) и тербий-галлиевого граната (сплошная кривая)

Различия в поведении теплопроводности этих соединений в низкотемпературной области весьма существенны. Эти различия и вероятно определяются следующими основными факторами.

Во-первых, уже указанное резонансное фононное рассеяние на парамагнитных ионах  $Tb^{3+}$ , имеющее место в TGG и, вероятно, в TSAG. В кристаллах TSAG в интервале от 1500 до 100  $cm^{-1}$  ИК спектра, установлены 5 резонансов с энергией  $E_n < 200 cm^{-1}$  [66], которые могут проявляться на

поведении теплопроводности в исследованной нами температурной области. Расщепляющее действие на электронные уровни со стороны кристаллического поля, зависит от конкретных позиций, занимаемых ионами. Однако с большой долей вероятности можно предположить проявление такого расщепления и в образце TSAG.

Во-вторых, скандий-содержащие гранаты, вследствие присущей им существенной нестехиометрического состава, по сути своей являются твердыми растворами. И фоновое рассеяние на дефектах замещения внутри подрешеток, является причиной их сравнительно низкой теплопроводности.

## 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;
- отрицательное тепловое расширение тетраборида лютеция при температурах ниже 20К имеет решёточную природу и обусловлено эйнштейновскими колебаниями подрешётки бора;
- определен характер фазовых превращений в боридах; рассчитаны моменты фононных спектров соединений  $R\text{B}_{66}$ ,  $R\text{B}_4$  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;
- температурная зависимость теплоёмкости  $C_p(T)$  тетраборидов в области 2-300К может быть удовлетворительно аппроксимирована суммой двух дебаевских и двух эйнштейновских составляющих с учётом вклада в теплоёмкость электронной подсистемы борида; проведённый анализ позволил определить характеристические температуры и доли указанных вкладов в полную теплоёмкость борида; на основе полученных данных предложена модель фононного спектра  $\text{LuB}_4$ , представляющая собой

сумму вкладов двух дебаевских параболических и двух  $\delta$ -функций Эйнштейна;

- проанализированы температурные зависимости теплоемкости и теплового расширения полупроводников  $A_3B_5$ , выявлены причины аномалий, разработана модель фононных спектров;
- установлено, что совместное рассмотрение температурных зависимостей теплоемкости и теплового расширения позволяет выработать простую адекватную модель фононного спектра вещества, выявить моды, определяющим образом влияющие на его термодинамические характеристики;
- выполнена оценка полученных результатов в сравнении с современным научно-техническим уровнем; в интервале температур 50-300 К абсолютным стационарным методом продольного теплового потока впервые экспериментально исследованы особенности теплопереноса в ряде кристаллов, разрабатываемых в качестве материалов оптоэлектроники, прежде всего – в лазерном приборостроении (ряда легированных кристаллов молибдата стронция, монокристаллов вольфраматов натрия и цинка, монокристалла фторида эрбия с переменной валентностью ионов эрбия, лазерных кристаллов тройных гетеровалентных твердых растворов фторидов, витлокитоподобных кристаллов ванадатов, монокристаллов тербий-скандий-алюминиевого граната) в зависимости от матричного и легирующего составов.

## 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 // 12<sup>th</sup> Symposium on Thermochemistry & Thermophysics of Nuclear Materials/ 30<sup>th</sup> Aug.- 3<sup>rd</sup> 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 TbB<sub>2</sub> // *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. Novikov V.V., Morozov A.V., Matovnikov A.V., Avdashenko D.V., Poleskaya Y.N., Sahoshko N.V., Kornev B.I., Solomennik V.D., Novikova V.V. Low-temperature heat capacity of RE-tetraborides. *Physics of the Solid State*. 2011; 53: 1839-1844.
13. Novikov VV. Components of the low-temperature heat capacity of rare-earth hexaborides. *Phys Solid State*. 2001;43:300–4.
14. Montroll, E. W. Frequency Spectrum of Crystalline Solids, *Journal of Chemical Physics*. – 1942. – V. 10. – P. 218.
15. К.П.Белов. Магнитные явления в редкоземельных магнетиках. М.: Наука.-1990.-95 с.
16. В.В. Новиков, А.В. Матовников, Д.В. Авдащенко, Б.И. Корнев, В. Д. Соломенник, В. В. Новикова, О. А. Марахина, Особенности фононных подсистем диборидов редкоземельных элементов. *ФТТ* 1–5 (2010).
17. Новикова С.И. Тепловое расширение твердых тел. – М.: Наука, 1974.– 292 с.
18. M. Hortal, A.J. Leadbetter. The low temperature thermal expansion and Gruneisen function of tellurium. *J. of Physics C: Solid State physics*, 1972, v.5? p. 2129-2137.
19. E. Deligoz, H. Ozisik, K. Colakoglu, G. Surucu, Y.O. Ciftci, Mechanical and phonon properties of the superhard LuB<sub>2</sub>, LuB<sub>4</sub>, and LuB<sub>12</sub> compounds, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 1711–1715. doi:10.1016/j.jallcom.2010.10.015.
20. Barron, T. H. K. & Munn, R. W. Analysis of the thermal expansion of anisotropic solids: Application to zinc. *Philos. Mag.* 15, 85–103 (1967).

21. Stout J. W., Catalano E. Heat Capacity of Zinc Fluoride from 11 to 300 K. Entropy and Heat Capacity Associated with the Antiferromagnetic Ordering of Manganous Fluoride, Ferrous Fluoride, Cobaltus Fluoride and Nickelous Fluoride // Journal of Chemical Physics. - 1955. - v. 23, №11. - P. 2013-2022
22. С.А.Альтшулер, Б.М.Козырев, Электронный парамагнитный резонанс. М.: Физматиз, 1961
23. С.Kittel, Introduction to Solid State Physics, John Wiley and Sons, Inc., New York, London, Sydney, Toronto, 1976.
24. I.S. Blakemore. Semiconductor and other major properties of gallium arsenide. J. Appl. Phys., v. 53, №53, (1982), p. R123-R181.
25. Карлин Р. Магнетохимия.-М.: Мир. - 1989. - 399 с.
26. Н.Н. Сирота, А.М. Антюхов, В.В. Новиков, А.А. Сидоров. Температурная зависимость теплоемкости и характеристических термодинамических функций твердых растворов арсенида галлия и фосфида индия в области температур 5-300 К., Доклады академии наук. 1982. Т. 266. №1. с. 105.
27. N.N. Sirota, V.V. Novilov, A.M. Antyukhov. Heat capacity and thermodynamic functions of  $(\text{GaAs})_x(\text{InAs})_{1-x}$  solid solutions in the temperature range 5-300 K., Доклады Академии наук. 1982. Т. 263. №1. С. 96.
28. N.N. Sirota, A.M. Antyukhov, V.V. Novilov, V.A. Fjoderov. Thermodynamic functions of  $(\text{GaAs})_x(\text{InAs})_{1-x}$  from 5 to 300 K., Crystal Research and Technology. 1982. Т. 17, №3. с. 279.
29. Н.Н. Сирота, В.В. Новиков, А.М. Антюхов. Термодинамические свойства твердых растворов арсенид галлия - арсенид индия в области 5-300 К., Журнал физической химии. 1983. Т. 57. №3. с. 542.
30. В.В.Новиков. Температурная зависимость теплоемкости твердых растворов системы арсенид галлия-фосфид индия-арсенид индия в области 5-300 К. Диссертация на соискание учетной степени кандидата физико-математических наук. Брянск, 1984 г.

31. A.P. Ramirez, G.R. Kowach. Large Low Temperature Specific Heat in Negative Thermal Expansion Compound  $ZrW_2O_8$ . *Phys. Rev. Lett.*, v. 80, p. 4903 (1998)
32. А.А. Сидоров. Тепловое расширение, среднеквадратичные смещения и ангармонизм колебаний атомов Si,  $BN_\beta$ , GaP и твердых полупроводниковых растворов систем  $(InP)_x(InAs)_{1-x}$ ,  $(GaAs)_x(GaAs)_{1-x}$  в области 7-300 К по рентгеновским данным. Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Брянск, 1967.
33. S.I. Novikova. *Thermal Expansion / Physics of III-V Compounds*. New York: Reprinted from Academic Press inc., 1966, v. 2, p. 33-48.
34. P.W. Sparks, C.A. Swenson. Thermal expansions 2 to 40 K of Ga, Si, and four III-V Compounds. *Physical Review*, 1967, v. 163, №3, p. 779-790.
35. I.S. Blakemore. Semiconductor and other major properties of gallium arsenide. *J. Appl. Phys.*, v. 53, №53, (1982), p. R123-R181.
36. O.L. Lazarenkova, P.V. Allmen, F. Oyafuso, S.Lee, G. L. Kimeck. An atomistic model for the simulation of acoustic phonons, strain distribution, and Grüneisen coefficients in zinc-blend semiconductors. *Superlattices and Microstructures*, 2003, v. 34, Is. 3-6, p.p. 553-536
37. Weber M.J. *Handbook of optical materials*. Berkeley: CRC Press, 2003. 499 с.
38. Li Z. *Growth And Properties Of SrMoO<sub>4</sub> Stimulated Raman Scattering Crystals*: Master... Materials science. Shandong University. China. 2011. 157 p.
39. Загуменный А.И., Заварцев Ю.Д., Студеникин П.А., Власов В.И., Щербаков И.А., Висс Х., Люти В., Вебер Х.П., Попов П.А. Теплопроводность кристалла  $GdVO_4$ :  $Tm^{3+}$  и генерационные характеристики микрочип-лазера на его основе // *Квантовая электроника*. 1999. Т. 27. № 1. С. 16-18.
40. Mostafa A.T.M.G., Eakman J.M., Yarbrow S.L. *Prediction of Heat Capacities of Solid Inorganic Salts from Group Contributions*. United States. 1997. 47 p.
41. Perry R.H., Green D.W., Maloney J.O. *PERRY'S CHEMICAL ENGINEERS' HANDBOOK. SEVENTH EDITION*. New York: The McGraw-Hill Companies. 1997. 2471 p.

42. Debye P. Zur Theorie der spezifischen Warmen // Leipzig. Annalen der Physik. 1912. V.39. S.789-839.
43. Deshpande V.T., Suryanarayana S.V. Thermal expansion of strontium molybdate // Acta Crystallographica Section A. 1972. T. 28, № 1. P. 94-95.
44. Bass M., Li G., Stryland E.V. HANDBOOK OF OPTICS. Volume IV. Optical Properties of Materials, Nonlinear Optics, Quantum Optics. THIRD EDITION. New York: The McGraw-Hill Companies. 2010. 1153 p.
45. Воронина И.С. Выращивание и исследование монокристаллов молибдатов и вольфраматов кальция, стронция и бария для ВКР-лазеров / Дисс. к.т.н. Москва. 2006. 149 с.
46. Басиев Т.Т., Осико В.В. Новые материалы для ВКР-лазеров // Успехи химии. 2006. Т. 75. № 10. С. 939-955.
47. Берман Р. Теплопроводность твердых тел. М.: Мир, 1979. 286 с. [R. Berman. Thermal Conduction in Solids // Clarendon Press, Oxford, 1976].
48. 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. Vol. 27, № 4. P. 535-543.
49. Weller W.W., Kelley K.K. US Bur. Mines Report № 6191. (1961).
50. Liu Sh., Chen Q., Zhang P. Thermodynamic properties of  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7(\text{s})$  and  $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}(\text{s})$  in the temperature range 298.15 – 1000 K // Thermochemica Acta. Vol. 371. P. 7-11 (2001).
51. Попов П.А., Федоров П.П., Конюшкин В.А., Накладов А.Н., Кузнецов С.В., Осико В.В., Басиев Т.Т. Теплопроводность монокристаллов твердого раствора  $\text{Sr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$  // Докл. РАН, 2008. Т. 421, № 5. С. 614-616.
52. Оскотский В.С., Смирнов И.А. Дефекты в кристаллах и теплопроводность. Л.: Наука, 1972. 160 с.
53. Попов П.А., Федоров П.П. Теплопроводность фторидных оптических материалов, Брянск: Группа компаний «Десяточка», 2012. 210 с.
54. Axe J.D., Pettit G.D. Lattice spectrum and dielectric properties of  $\text{EuF}_2$  // J. Phys. Chem. Solids. 1966. Vol. 27, Iss. 4. P. 621-624.

55. Begun G.M., Haire R.G., Wilmarth W.R., Peterson J.R. Raman spectra of some actinide dioxides and of  $\text{EuF}_2$  // *J. Less-Common Metals*. 1990. Vol. 162, Iss. 1. P. 129-123.
56. Сирота Н.Н., Попов П.А., Иванов И.А. Теплопроводность и длина свободного пробега фононов в некоторых галлиевых гранатах // Докл. АН СССР, 1991. Т. 317. № 5. С. 1119-1123.
57. Белик А.А., Морозов В.А., Хасанов С.С., Лазорьяк Б.И. Кристаллические структуры двойных ванадатов  $\text{Ca}_9\text{R}(\text{VO}_4)_7$ . I. R- La, Pr, Eu // *Кристаллография*. - 1997. - Т.42, №5. - С.818-824.
58. Леонидов И.А., Фотиев А.А., Серкало А.А.. Фазовые равновесия в системе  $\text{Na}_3\text{VO}_4\text{-Ca}_3(\text{VO}_4)_2\text{-EuVO}_4$  // *Журнал неорганической химии*. - 1987. - Т.32, №7. - С.1784-1786.
59. Li L., Wang G., Huang Y., Zhang L., Lin Zh. Crystal growth and spectral properties of  $\text{Nd}^{3+}:\text{Ca}_9\text{Gd}(\text{VO}_4)_7$  // *J. Crystal Growth*. - 2011. - V.314. № 1. - P. 331-335.
60. Пузиков В.М., Космына М.Б., Шеховцов А.Н., Назаренко Б.П., Коваленко Н.О., Комарь В.К., Загоруйко Ю.А. Новые материалы для фотоники на основе кристаллов сложных оксидов и соединений  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$  // *Кристаллические материалы для оптики и электроники*. ИМК: Харьков. – 2012. – С.476-543.
61. Леонидов И.А., Белик А.А., Леонидова О.Н., Лазорьяк Б.И. Структурные аспекты переносов иона кальция в  $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$  и твердых растворах  $\text{Ca}_{3-x}\text{Nd}_{2x/3}(\text{VO}_4)_2$ . // *Журнал неорганической химии*. 2002. Т.47, №3. С.357-364.
62. Slack G.A., Oliver D.W., Horn F.H. Thermal conductivity of boron and some boron compounds // *Phys. Rev*. 1971. Vol. 4. № 6. P. 1714-1720.
63. Петров А.В., Гермаидзе М.С., Голикова О.А., Кискачи А.Ю., Матвеев В.Н. Связь теплопроводности и кристаллической структуры  $\beta$ -ромбоэдрического бора // *Физ. тв. тела*.-1969.-Т.11.-С. 907-910.
64. Medwick P.A., Cahill D.G., Raychaudhuri A.K., Pohl R.O., Gompf F., Nücker N., Tanaka T. Specific heat and thermal conductivity of amorphous boron // *AIP Conf. Proc.* 231, 363 (1991);

65. Hultgren R., Desai R.D., Hawkins D.T., Gleiser M., Kelley K.K., Wagman D.D. Selected values of the thermodynamic properties of the elements Metals Park (Ohio). Amer. Soc. for Metals. 1973. 636 p.
66. Mrázková Z., Hrabovský D., Postava K., Pištora J., Turczynski S., Kolodziejak, K., Pawlak D.A. Far-infrared spectroscopy of terbium-scandium-aluminium garnet and terbium-scandium perovskite, Proc. SPIE 7746, 17th Slovak-Czech-Polish Optical Conference on Wave and Quantum Aspects of Contemporary Optics, 774617 (December 14, 2010).

**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 DyB<sub>66</sub>.

<b>T, K</b>	<b>a, Å</b>	<b>T, K</b>	<b>a, Å</b>	<b>T, K</b>	<b>a, Å</b>
<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>
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 HoB<sub>66</sub>.

<b>T, K</b>	<b>a, Å</b>	<b>T, K</b>	<b>a, Å</b>	<b>T, K</b>	<b>a, Å</b>
<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>
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 лутеция  $\text{LuB}_{66}$ .

<b>T, K</b>	<b>a, Å</b>	<b>T, K</b>	<b>a, Å</b>	<b>T, K</b>	<b>a, Å</b>
<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>
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