

АНАЛИЗ НЕСТАБИЛЬНОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ КАРКАСНО-КЛАСТЕРНЫХ СИСТЕМ С ПОМОЩЬЮ МОДЕЛИ СУПЕРАТОМА

Д. А. Серебренников^{a*}, Е. С. Клементьев^{a,b}, П. А. Алексеев^{c,d}

^a Научно-образовательный центр «Функциональные наноматериалы»,
Балтийский федеральный университет им. И. Канта
236016, Калининград, Россия

^b Институт ядерных исследований Российской академии наук
117312, Москва, Россия

^c Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»
123182, Москва, Россия

^d Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»
115409, Москва, Россия

Поступила в редакцию 16 марта 2016 г.

Динамика решетки ряда гексаборидов редкоземельных элементов исследована на основе модели суператома, в рамках которой борный октаэдр заменяется на один суператом с массой, равной массе шести атомов бора. Для акустических и низкоэнергетических оптических фононных мод в соединениях RB_6 ($R = La, Gd, Tb, Dy$) построены феноменологические модели. На примере DyB_6 изучен эффект аномального смягчения продольных акустических фононов в нескольких кристаллографических направлениях, характерный также для GdB_6 и TbB_6 . Показано, что смягчение акустических ветвей достигается за счет введения отрицательных констант силового межатомного взаимодействия между редкоземельными ионами. Обсуждаются структурная неустойчивость гексаборидов на основе $4f$ -элементов, роль валентной неустойчивости в динамике решетки, влияние числа f -электронов на степень смягчения фононных мод.

DOI: 10.7868/S0044451016090108

1. ВВЕДЕНИЕ

Каркасано-кластерные структуры на основе бора представляют особый интерес в физике конденсированного состояния и в науках о материалах ввиду многообразия их физических свойств [1, 2]. Электронная оболочка атома бора близка по своему строению к электронной оболочке соседнего углерода, известного наличием множества аллотропных модификаций. Бор содержит на один электрон меньше, что делает его электронно-дефицитным для образования структур, аналогичных углеродным. Иная физическая картина наблюдается в соединениях бора с металлическими элементами, в которых вклад

последних компенсирует недостаток электронной плотности, что приводит к образованию сильных ковалентных борных связей, формирующих всевозможные кластеры и каркасы. В качестве примера рассмотрим гексабориды со структурой типа CaB_6 (рис. 1).

Шесть атомов бора образуют в центре кубической ячейки один из пяти правильных многогранников, а именно, октаэдр. Каждый атом бора в октаэдре имеет пять ближайших соседей, из которых четыре принадлежат данному октаэдру, а последний — соседнему октаэдру. При этом расстояние между двумя ближайшими атомами бора соседних октаэдров оказывается незначительно меньше расстояния между атомами бора, образующих грани октаэдра. Тем не менее большое количество связей позволяет нам выделять октаэдры как борные кластеры и говорить о них как о структурных единицах. По-

* E-mail: dserebrennikov@innopark.kantiana.ru, dimafania@mail.ru

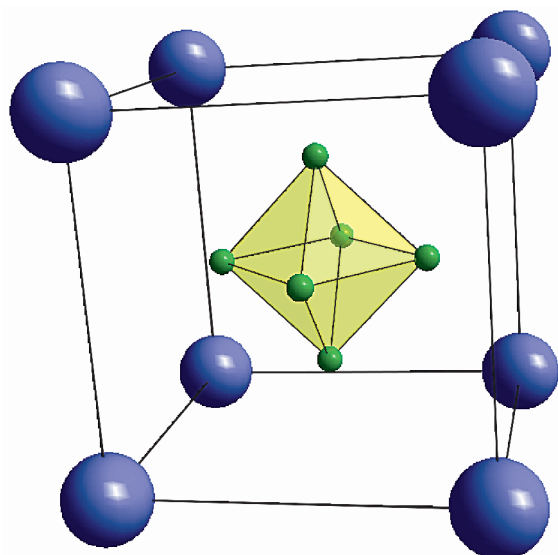


Рис. 1. Кристаллическая структура типа CaB_6 . В углах элементарной ячейки расположены атомы металла, в центре расположен борный октаэдр

добные кластеры можно выделить и в других высших боридах: так, в случае додекаборидов, атомы бора образуют кубооктаэдры (рис. 2), а структуры с большим содержанием бора (например YB_{66}) формируют цепи икосаэдров.

Ковалентно-связанный борный каркас придает материалам повышенную твердость и стабильность к внешним воздействиям, в то время как металлические ионы определяют электронные, магнитные и термоэлектрические свойства материала [1]. Особое внимание привлекают соединения бора с атомами редкоземельных (РЗ) элементов, известные своими уникальными физическими свойствами, такими как промежуточная валентность, эффект Кондо, высокая эмиссионная способность и отрицательный коэффициент теплового расширения. Эти системы имеют специфическое строение: металлический ион оказывается «запертым» внутри полостей в борном каркасе, что позволяет провести аналогию с энштейновским осциллятором. На самом деле на дисперсионных кривых это сильнее всего проявляется в поведении акустических фононных мод, демонстрирующих постоянство энергии в большом объеме волнового пространства, а это, в свою очередь, приводит к появлению узкого пика в плотности фононных состояний (см. работу [2] и ссылки в ней). Данный факт позволяет утверждать, что физические свойства боридов редкоземельных ионов в низкотемпературном диапазоне определяются в основном имен-

но атомами металла. В свою очередь, высокочастотные колебания атомов бора определяют распределение высокоэнергетических оптических фононных ветвей, а также граничную частоту системы.

Недавние исследования гексаборидов тяжелых РЗ-ионов, таких как GdB_6 , TbB_6 и DyB_6 , являющихся металлами с антиферромагнитным основным состоянием, выявили еще одну интересную особенность данных материалов — аномальное смягчение фононных мод в нескольких направлениях зоны Бриллюэна [3–5]. Подобное смягчение проявляется в виде значительного уменьшения энергии акустической моды при определенных волновых векторах. Схожую аномалию можно также наблюдать в сплавах Гейслера и прочих соединениях с мартенситным фазовым превращением, где наблюдается смягчение поперечной акустической фононной TA_2 -моды в направлении $[110]$ при волновом векторе $\mathbf{q}/(2\pi/a) \approx 0.33$, где a — постоянная решетки [6]. Аномальная дисперсия фононов продольных акустических ветвей в GdB_6 , TbB_6 и DyB_6 наблюдается в кристаллографических направлениях $[100]$ и $[110]$ при волновых векторах соответственно $\mathbf{q}/(2\pi/a) \approx (0.5, 0, 0)$ и $\mathbf{q}/(2\pi/a) = (0.38, 0.38, 0)$ [5]. В направлении $[100]$ имеется смягчение акустической моды, не характерное для структурных аналогов (таких как LaB_6 , SmB_6 , YbB_6) (рис. 3). В направлении $[110]$ наблюдаются две точки перегиба акустической кривой.

Аномальное смягчение в перечисленных выше соединениях можно также обнаружить и в температурной зависимости модулей упругости. Так, во многих материалах с мартенситным фазовым переходом наблюдается значительное смягчение сдвиговых модулей C_{44} и $C' = (C_{11} - C_{12})/2$ в области фазового перехода, в ряде редкоземельных гексаборидов — смягчение модулей C_{44} и $C_L = (C_{11} + C_{12} + 2C_{44})/2$ [8]. Согласно критерию Борна, определяющему устойчивость кристаллической решетки относительно малых однородных деформаций сжатия и сдвига, подобное аномальное смягчение может быть интерпретировано как проявление неустойчивости кристаллической решетки.

Как известно, значительное уменьшение одной или нескольких упругих постоянных, тем более их обращение в нуль, создает низкий энергетический барьер для смещений в определенном направлении, что может привести к структурному фазовому переходу. Таким образом, аномальное смягчение фононов, наряду со смягчением некоторых модулей упругости (связь фононных мод и модулей упругости в кубическом кристалле приведена в табл. 1),

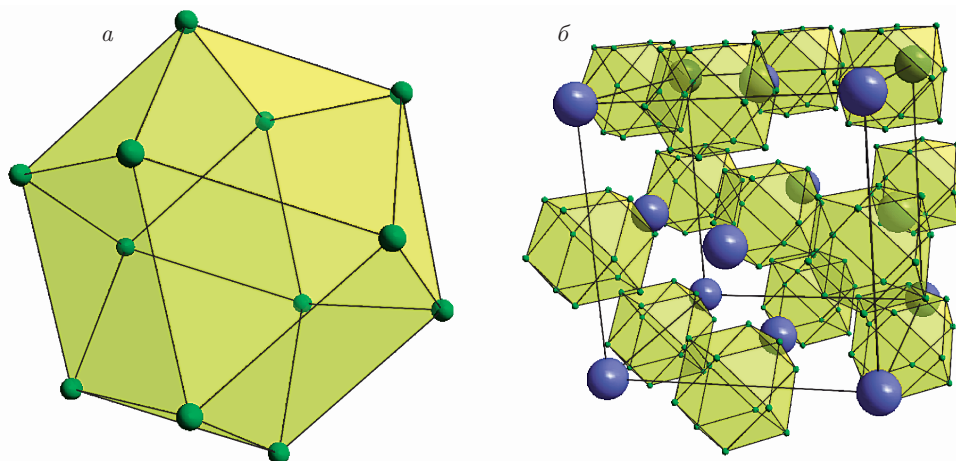


Рис. 2. Кристаллическая структура типа UB_{12} : *a* — кластер из атомов бора, формирующий кубоктаэдр; *b* — кристаллическая решетка данной структуры: две смещенные друг относительно друга ГЦК-решетки; первая ГЦК-решетка состоит из борных кубоктаэдров, вторая — из атомов металла

Таблица 1. Связь модулей упругости и фононных мод в кубическом кристалле [9]

Мода	[100]	[110]	[111]
L	C_{11}	$(C_{11} + C_{12} + 2C_{44})/2$	$(C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44})/3$
T1	C_{44}	C_{44}	$(C_{11} - C_{12} + C_{44})/3$
T2	C_{44}	$(C_{11} - C_{12})/2$	$(C_{11} - C_{12} + C_{44})/3$

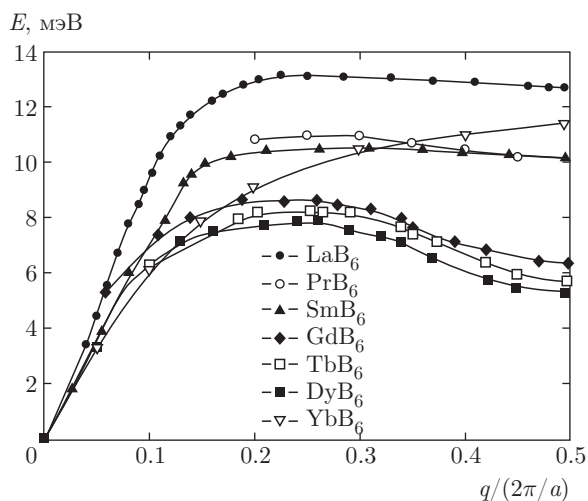


Рис. 3. Измеренная при комнатной температуре дисперсия продольных акустических фононов в различных гексаборидах в кристаллографическом направлении [100]. Символами обозначены экспериментальные данные [2, 5, 7], линии — сплайн-аппроксимация экспериментальных данных

позволяет сделать предположение о неустойчивости кристаллической структуры рассматриваемых систем, а сам факт уменьшения энергии фонона можно

рассматривать как некий предвестник структурного фазового перехода.

В данной работе динамика решетки нескольких гексаборидов в низкоэнергетическом диапазоне проанализирована с помощью модели суператома. Эта модель позволяет пренебречь высокоэнергетическими фононными ветвями и значительно сократить количество степеней свободы в системе. Исследуется возможность количественного описания эффекта аномального смягчения акустических фононных ветвей, подобного смягчению в GdB_6 , TbB_6 и DyB_6 , с помощью силовых констант межатомного взаимодействия. На основе результатов моделирования анализируется характер неустойчивости решетки.

2. ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

Суть модели суператома заключается в виртуальной замене борного кластера одним суператомом, по массе равным сумме масс атомов бора, входящих в состав кластера. В случае гексаборидов сильные ковалентные связи атомов бора позволяют воспользоваться данным приближением и рассматривать группу из шести атомов бора, расположенных в вершинах октаэдра, в качестве едино-

го суператома. В итоге кристаллическая структура CaV_6 (см. рис. 1) упрощается до структуры, аналогичной CsCl . Концепция суператома многократно применялась для описания металлических кластеров, состоящих из группы атомов (до нескольких десятков). Например, суператомы-нанокластеры из атомов золота исследуются в рамках работ по созданию мемристоров.

Очевидно, что данная модель значительно сокращает количество оптических фононных ветвей и не учитывает внутренние степени свободы суператома. Если высокоэнергетические колебания не представляют интереса в рамках поставленной задачи, данный подход позволяет описывать акустические и низкоэнергетические оптические фононные ветви путем рассмотрения только взаимодействия редкоземельных атомов между собой, их взаимодействия с суператомами, а также взаимодействия суператомов между собой. Эффективные параметры взаимодействий можно задавать феноменологически при помощи модели Борна – фон Кармана. Суть этой модели заключается в том, что каждой межатомной связи присваивается значение силовой константы межатомного взаимодействия, отвечающей за продольную или поперечную жесткость данной связи. При этом значения силовых констант некоторых связей могут принимать отрицательные значения, что можно интерпретировать как проявление кристаллической неустойчивости. Количество связей зависит от типа кристаллической решетки, базиса, а также количества координационных сфер. Регулируемым параметром в данном случае является только количество координационных сфер. Таким образом, увеличение числа сфер влечет за собой увеличение количества степеней свободы системы, что, в частности, позволяет лучше описать экспериментальные данные (см. работу [10] и ссылки в ней).

3. ОСНОВНЫЕ ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

До рассмотрения гексаборидов с аномальным смягчением фононных мод целесообразно построить модель для фононов в изоструктурной системе с «нормальной» динамикой решетки, в которой подобных аномалий не наблюдается, например, в системе LaV_6 . Моделирование фононов в гексабориде лантана проводилось в программной среде UNISOFT [10]. На рис. 4 представлена дисперсия фононов двух различных моделей суператома для LaV_6 в кристаллографических направлениях [100],

[110] и [111]. Ключевые параметры моделей приведены в табл. 2. В табл. 2 и 3 и далее по тексту для суператома введено обозначение V^* .

Построение двух различных моделей обусловлено следующими соображениями: построенная первая модель (в таблицах и на графиках обозначенная цифрой 1), которая, по мнению авторов настоящей работы, наилучшим образом описывает экспериментальные данные, включает в себя отрицательные константы межатомного взаимодействия, что, как отмечалось выше, можно рассматривать как признак кристаллической неустойчивости. При этом каких-либо аномалий в динамике решетки данного соединения не наблюдается. Ввиду этого была построена вторая модель, обозначенная цифрой 2, в которой отрицательные константы межатомного взаимодействия не использовались.

Как видно из рис. 4, обе приведенные модели позволяют с достаточно высокой степенью точности описать акустические и нижние оптические фононные моды. Данный факт подтверждает наличие сильных ковалентных связей между атомами бора, что позволяет рассматривать борный октаэдр в качестве отдельной структурной единицы — суператома. Наличие сильных ковалентных связей между атомами бора косвенно подтверждают также и значения силовых констант взаимодействия типа V^*-V^* (см. табл. 2), отвечающие за связь соседних суператомов. Тем не менее необходимо отметить значительное расхождение результатов моделирования с экспериментальными данными в области оптических фононных мод в направлении [111], особенно для поперечной моды. Очевидно, что здесь проходит граница применимости модели суператома, в рамках которой невозможно в полной мере описывать процессы, происходящие внутри борной подрешетки.

Стоит также отметить, что параметры модели суператома LaV_6 позволяют сделать вывод о сильной иерархии межатомного взаимодействия, ранее установленной в других каркасно-кластерных боридах — YbV_{12} и LuV_{12} [11]. Так, самой жесткой оказывается связь внутри борной подрешетки, превосходя на порядок (в некоторых случаях и более чем на один порядок) константы взаимодействия РЗ-атомов между собой и с ближайшим окружением из атомов бора. РЗ-атомы при этом оказываются очень слабо связаны друг с другом, практически на грани применимости приближения локальных (квазилокальных) мод.

В качестве примера применения модели суператома для гексаборидов с аномальным смягчением

Таблица 2. Параметры межатомного взаимодействия, используемые при построении моделей суператома для LaB₆

Пространственная группа	№ 221 <i>Pm3m</i>					
Параметр решетки	4.1485 Å [7]					
Типы позиций и координаты атомов La и суператомов B*	La — 6 <i>f</i> -(0; 0; 0) B* — 1 <i>a</i> -(0.5; 0.5; 0.5)					
Силловые константы						
Взаимодействующие атомы	Расстояние между атомами, Å	Номер координационной сферы	Продольная константа, Н/м		Поперечная константа, Н/м	
			Модель 1	Модель 2	Модель 1	Модель 2
La-La	4.15	1	0.1	0.1	0.1	0.1
	5.87	2	-2.1	0.0	0.5	0.0
	7.19	3	0.0	0.0	0.0	0.0
La-B*	3.60	1	29.0	25.0	2.0	0.0
	6.89	2	3.0	3.0	-1.0	0.0
B*-B*	4.15	1	170.0	170.0	38.0	38.0

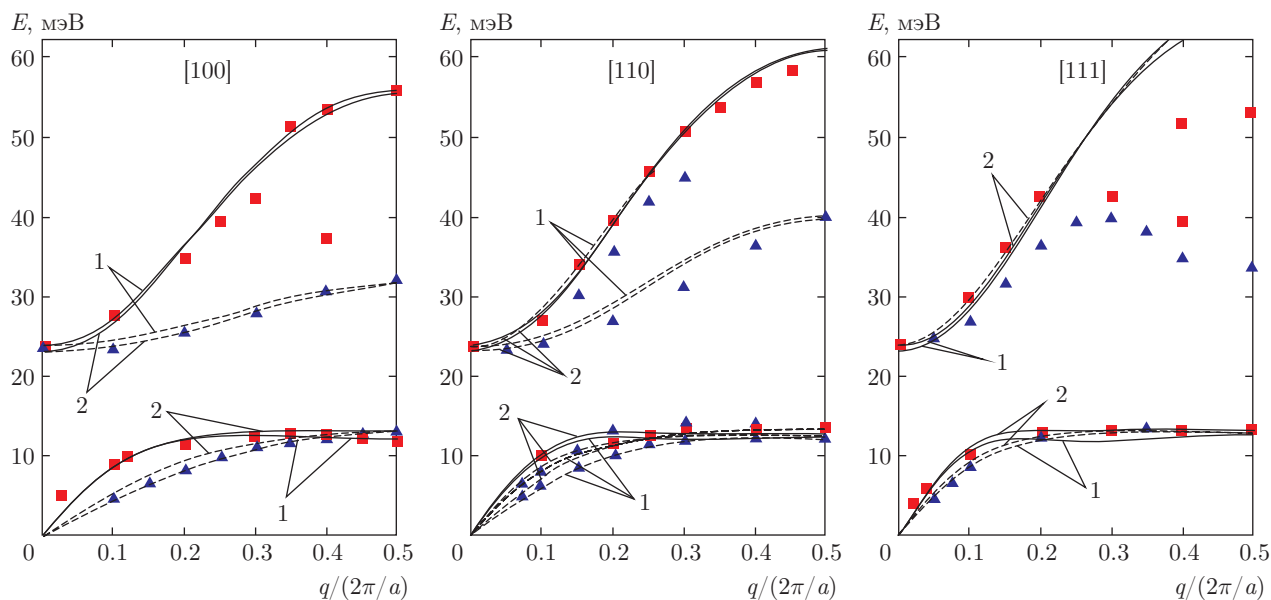


Рис. 4. Дисперсия фононов моделей суператома LaB₆ в направлениях [100], [110] и [111], построенная на основе силловых констант, приведенных в табл. 2 (цифры относятся к номерам моделей): сплошные линии — продольные моды; штриховые — поперечные моды; символы — экспериментальные значения энергии продольных (квадраты) и поперечных (треугольники) мод, взятые из работы [7]

Таблица 3. Параметры межатомного взаимодействия, используемые при построении модели суператома для DyB_6

Пространственная группа	№ 221 $Pm\bar{3}m$			
Параметр решетки	4.097 Å			
Типы позиций и координаты атомов Dy и суператомов B^*	Dy — $6f-(0; 0; 0)$ B^* — $1a-(0.5; 0.5; 0.5)$			
Силовые константы				
Взаимодействующие атомы	Расстояние между атомами, Å	Номер координационной сферы	Продольная константа, Н/м	Поперечная константа, Н/м
Dy–Dy	4.10	1	0.1	0.1
	5.79	2	–2.1	1.0
	7.10	3	0.0	0.0
Dy– B^*	3.55	1	0.5	0.5
	6.79	2	3.0	0.0
B^* – B^*	4.10	1	30.0	30.0
	5.79	2	40.0	0.0

акустических ветвей рассмотрим динамику решетки одного соединения из ряда GdB_6 , TbB_6 , DyB_6 , например DyB_6 , где обсуждаемые ниже эффекты представлены наиболее ярко. Дисперсия фононов в этой системе в кристаллографических направлениях [100], [110] и [111] представлена на рис. 5, ключевые параметры модели приведены в табл. 3.

К сожалению, среди экспериментальных данных по дисперсии фононов в DyB_6 имеются лишь результаты измерений дисперсии продольной акустической ветви в двух направлениях [4]. Это накладывает определенные ограничения на интерпретацию результатов моделирования. В частности, не приходится говорить о каком-то конкретном значении констант взаимодействий типа $B^*–B^*$, поскольку данный тип связи определяет в основном поведение оптических фононных мод (тем не менее малый атомный вес бора и результаты моделирования LaB_6 позволяют сделать предположение о большом значении данных констант). Очевидно также, что модельное представление поперечных акустических фононных мод может отличаться от истинных дисперсионных кривых в силу неопределенности некоторых констант взаимодействий типа Dy–Dy и Dy–

B^* . Тем не менее имеющиеся данные позволяют оценить вклад каждого типа взаимодействий в аномальное смягчение продольных акустических мод.

Стоит отметить, что в приведенной модели DyB_6 имеется лишь одна отрицательная константа силового межатомного взаимодействия, отвечающая за продольное взаимодействие атомов Dy–Dy второй координационной сферы. При этом построенные ранее модели LaB_6 не позволяют однозначно говорить об их ключевом влиянии на аномальное поведение акустических фононов в DyB_6 . Так, например, в первой модели LaB_6 также присутствует данная отрицательная константа, однако аномалий не наблюдается (причины этого обсуждаются ниже). В связи с этим целесообразно было выяснить, какие именно эффективные константы межатомного взаимодействия в гексабориде DyB_6 в приближении модели суператома приводят (или могут привести) к смягчению продольных акустических мод. При этом необходимо иметь в виду, что ключевую роль играют взаимодействия ближайших соседей, что позволяет нам ограничиться рассмотрением трех ближайших координационных сфер.

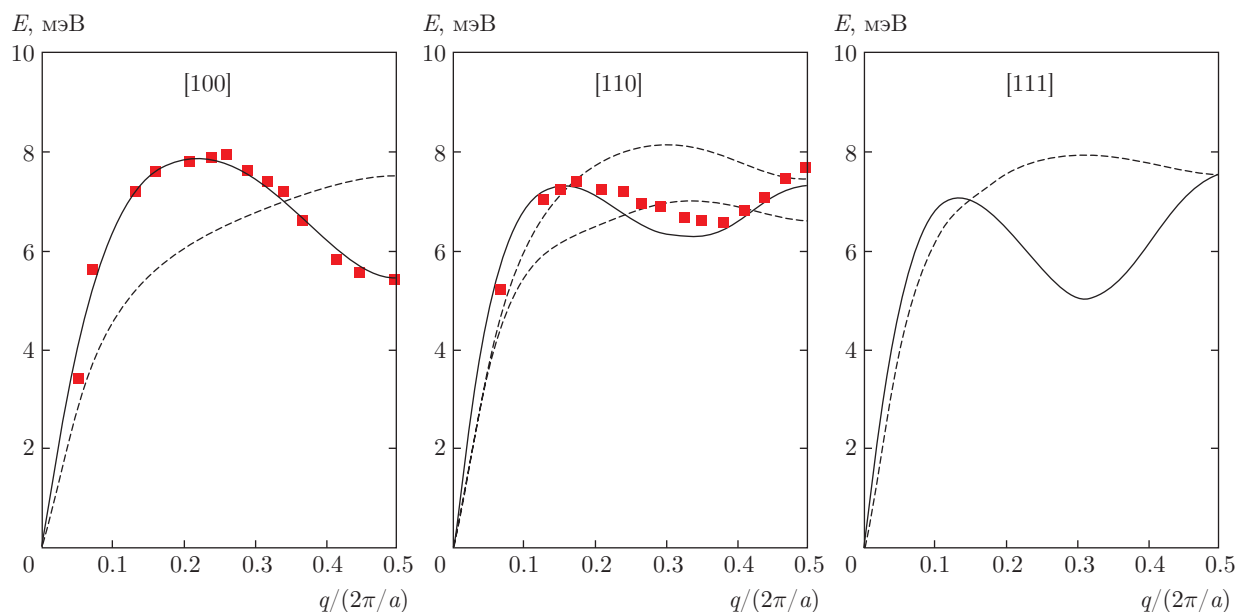


Рис. 5. Дисперсия фононов в модели суператома DyB₆ в направлениях [100], [110] и [111], построенная на основе силовых констант, приведенных в табл. 3: сплошные линии — продольные моды; штриховые — поперечные моды; символы — экспериментальные значения энергии продольных акустических ветвей, взятые из работы [4]

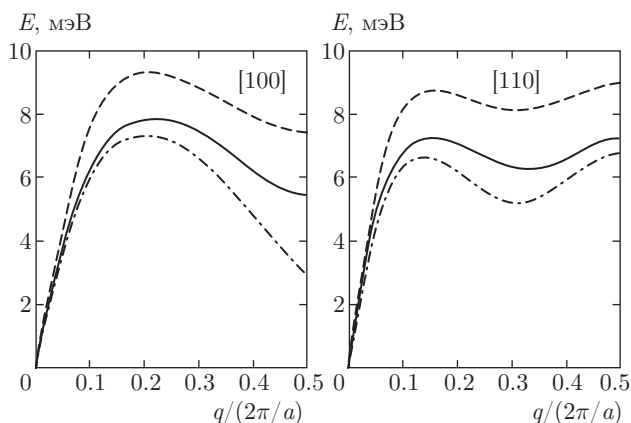


Рис. 6. Изменение дисперсионных кривых при введении (увеличении модуля) различных констант взаимодействия: сплошные линии — исходная модель DyB₆ (табл. 3); штриховые — модель с увеличенной продольной константой взаимодействия второй координационной сферы между борным суператомом и РЗ-ионами (5.0 Н/м против 3.0 Н/м в исходной модели); штрихпунктирные — модель с увеличенным модулем отрицательной продольной константы взаимодействия второй координационной сферы между РЗ-ионами (−3.5 Н/м против −2.1 Н/м в исходной модели). Схожий эффект наблюдается при введении отрицательных констант в поперечном направлении во второй сфере или в обоих направлениях в третьей сфере

Расчет осуществлялся следующим образом: в исходной модели DyB₆ поочередно менялось зна-

чение каждой константы межатомного взаимодействия (как на положительное, так и на отрицательное значение) и анализировалось влияние данного изменения на дисперсионные кривые. В результате моделирования оказалось, что создать эффект смягчения за счет взаимодействия атомов диспрозия с суператомами бора оказалось невозможным. Данный тип взаимодействия уменьшает или увеличивает (в зависимости от знака константы) среднюю энергию системы, а также изменяет величину щели между акустическими и оптическими фононными ветвями (рис. 6). Взаимодействия суператомов бора между собой также не оказывают влияния на величину смягчения акустических фононных мод. Определяющее влияние на форму акустических дисперсионных кривых оказывают взаимодействия РЗ-атомов. Эффект смягчения на границе зоны в направлении [100], а также на половине расстояния до границы зоны в направлении [110] может быть достигнут за счет введения отрицательных констант взаимодействия во второй или третьей координационной сфере по РЗ-ионам (см. рис. 6).

Подобная физическая картина применима также к гексаборидам GdB₆ и TbB₆, для которых наблюдаются аномалии акустических фононных мод, очевидно хорошо описываемые при помощи модели суператома.

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как установлено выше, эффект смягчения продольных акустических мод в исследуемых гексаборидах РЗ-ионов можно объяснить введением отрицательных констант взаимодействия во второй или третьей координационной сфере по РЗ-атомам. При этом стоит отметить, что в простых структурах высокой симметрии координационные сферы в значительной степени привязаны к кристаллографическим направлениям, особенно сферы наименьших радиусов. Так, в случае гексаборидов, РЗ-атомы первой координационной сферы тесно связаны с семейством направлений $\{100\}$, второй координационной сферы — направлений $\{110\}$, третьей — направлений $\{111\}$ и т. д. (с учетом идентичных по симметрии направлений с отрицательными индексами Миллера), рис. 7.

Согласно подходу, в рамках которого отрицательные силовые константы межатомного взаимодействия рассматриваются как признак кристаллической неустойчивости, мы можем полагать, что взаимодействия именно в семействах направлений $\{110\}$ и $\{111\}$ следует считать источником неустойчивости для кристаллической решетки гексаборида DyB_6 и родственных ему гексаборидов тяжелых РЗ-элементов. Под неустойчивостью в данном случае стоит понимать стремление атомов изменить свое среднее положение в данном направлении. Из рис. 7б,в видно, что отрезки, соединяющие атомы диспрозия, представляют собой диагонали квадрата в случае второй координационной сферы и пространственные диагонали куба в случае третьей координационной сферы. Изменение среднего положения атомов в данных направлениях влечет за собой изменение длины диагоналей, при этом отсутствие отрицательных констант взаимодействия РЗ-ионов первой координационной сферы подразумевает, что расстояния между ближайшими соседями остаются неизменными. Подобное искажение кубической решетки соответствует тригональной кристаллической структуре, определяемой тремя базовыми векторами одинаковой длины и тремя равными углами, отличными от 90° . Предположение о возможном тригональном характере искажений кристаллической решетки DyB_6 подтверждается экспериментально в работах [12, 13], которые свидетельствуют о низкотемпературном фазовом переходе DyB_6 из кубической сингонии в тригональную.

Рассмотрим теперь причины, по которым отрицательное значение продольной константы межатомного взаимодействия во второй координацион-

ной сфере по РЗ-ионам не приводит к какому-либо ярко выраженному смягчению продольных мод в первой модели LaB_6 . Связано это, судя по всему, с относительно большим значением продольной константы межатомного взаимодействия типа $La-B^*$ в первой координационной сфере (29 Н/м против 0.5 Н/м в случае DyB_6). Действительно, если в первой модели LaB_6 изменить данную константу, то в дисперсии акустических фононов можно наблюдать эффект аномального смягчения продольных мод аналогично DyB_6 (см. рис. 5). Напомним, что, согласно результатам моделирования, взаимодействия подрешеток бора и РЗ-атома определяют среднюю энергию системы, а также величину щели между акустическими и оптическими ветвями. Рисунок 3 наглядно демонстрирует постепенное уменьшение средней энергии акустических фононов по мере движения по ряду лантаноидов, что соответствует росту числа f -электронов и при моделировании проявляется в виде постепенного уменьшения констант взаимодействия типа РЗ-атом-суператом бора ($РЗ-B^*$). Исключениями становятся системы YbB_6 [14] и EuB_6 с двухвалентными РЗ-ионами, а также система SmB_6 с валентной неустойчивостью. Последнюю систему относят к специфическому классу кондо-изоляторов. Микроскопическая физическая картина особенностей динамики решетки гексаборида самария была установлена в работе [15]. В случае SmB_6 ключевую роль в описании динамики возбуждений играет экситонное представление для промежуточно-валентного иона Sm . Разумеется аномалии, подобные наблюдаемым в SmB_6 , не могут появиться в тех системах, где валентность РЗ-ионов целочисленна. Тем самым для DyB_6 , GdB_6 и TbB_6 требуется применение другого подхода.

Указанные выше факты говорят о значительном влиянии валентности и количества f -электронов в оболочке атома на динамику решетки, на эффект смягчения продольных акустических мод. Так, в случае LaB_6 , отсутствие f -электронов приводит к относительно сильному взаимодействию бора и РЗ-атома, что отчасти компенсирует возможную неустойчивость, вызванную взаимодействиями между РЗ-атомами (как отмечалось ранее, авторы настоящей работы считают, что первая модель LaB_6 описывает экспериментальные данные лучше, нежели вторая). Появление f -электронов на внутренней оболочке РЗ-атома частично изменяет степень экранировки заряда ядра для внешних электронных оболочек, что приводит к уменьшению металлического радиуса РЗ-элемента и изменению потенциала меж-

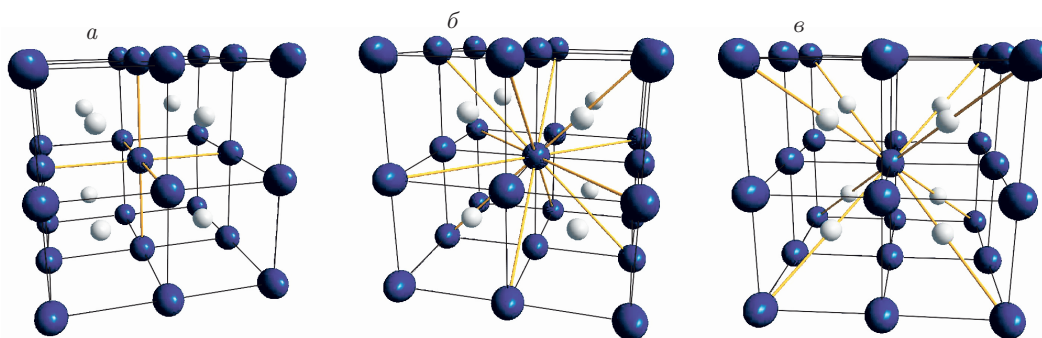


Рис. 7. (В цвете онлайн) Координационные сферы для кристаллической решетки гексаборидов: большие шары — РЗ-атомы, малые — суператомы бора. Показаны линии, соединяющие РЗ-ионы, входящие в состав *a*) первой координационной сферы (6 атомов); *б*) второй координационной сферы (12 атомов); *в*) третьей координационной сферы (8 атомов). Видно, что направление на рис. *a* наименее подвержено влиянию суператома бора, а направление на рис. *в* — максимально, так как проходит через него

ионного взаимодействия. В результате взаимодействия РЗ-ионов с подрешеткой бора ослабевает. При этом начинает проявляться смягчение продольных акустических мод, вызванное нестабильностью, обусловленной взаимодействием РЗ-ионов и «заложное» еще в LaB_6 (модель 1, см. табл. 2). Возвращаясь к рис. 3, можно отметить небольшие смягчения фононов на границе зоны в направлении $[100]$ в PrB_6 и дальнейшее увеличение величины смягчения в случаях GdB_6 , TbB_6 и DyB_6 по сравнению с LaB_6 .

Несмотря на предположение о постепенном ослаблении взаимодействия подрешеток бора и РЗ-атома по мере движения по ряду лантаноидов, стоит отметить, что семейства «нестабильных» направлений $\{111\}$ и $\{110\}$ гексаборида диспрозия в большей или меньшей степени связаны с борным октаэдром. Так, построенная модель суператома DyB_6 предсказывает аномальное смягчение продольной акустической моды также в направлении $[111]$ (см. рис. 5). Данный факт может указывать на возможное влияние борного октаэдра на колебания атомов диспрозия и связанную с этим нестабильность решетки.

Интересно провести сопоставление с прочими каркасно-кластерными боридами. В работе [16] результаты рентгеновских исследований интерпретируются как смещение значительного количества РЗ-атомов из центрального положения в сторону квадратных сегментов усеченного октаэдра B_{24} в LuB_{12} (0.36 \AA или 4.84% от параметра решетки) и в ZrB_{12} (0.388 \AA или 5.24% от параметра решетки). Авторы статьи [17], рассматривая систему LuB_{12} , говорят о значительной концентрации вакансий в подрешетке бора, дефектах октаэдров, влиянии смеси изотопов ^{10}B и ^{11}B . Следствием указанных фак-

торов, по версии авторов работы [17], является смещение части атомов лютетия из своего среднего положения, что приводит к изменению потенциала межионного взаимодействия и формированию двухуровневой системы с двумя минимумами энергии. Однако сколь-нибудь существенных аномалий в экспериментальных дисперсионных кривых фононов не наблюдается [11]. В работе [14] анализируются рамановские спектры гексаборидов Ca , La , Ce , Pr , Sm , Gd , Dy и Yb , измеренные при комнатной температуре, и высказывается предположение об особом электрон-фононном взаимодействии. Авторы работы [4], обнаружившие аномальное смягчение акустических фононных мод в ряде гексаборидов, также склоняются к версии об особой роли электрон-фононного взаимодействия. Таким образом, можно отметить, что микроскопическая природа нестабильности кристаллических решеток боридов РЗ-атомов является по-прежнему открытым вопросом, что требует дальнейших исследований, как экспериментальных, так и расчетно-теоретических.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе исследовался эффект аномального смягчения продольных акустических фононных мод, обнаруженный в GdB_6 , TbB_6 и DyB_6 . Была использована модель суператома, детально описанная для систем DyB_6 и LaB_6 . Суть модели суператома заключается в замене борного кластера (октаэдра в данном случае) одним суператомом, по массе равным сумме масс атомов бора, входящих в состав кластера. При пренебрежении высокоэнергетическими фононными ветвями модель позволя-

ет с достаточно высокой степенью точности описать акустические и нижние оптические фононные моды. В результате моделирования выяснилось, что эффект аномального смягчения акустических мод на границе зоны в направлении [100], а также на половине расстояния до границы зоны в направлении [110] достигается за счет введения отрицательных констант взаимодействия во второй или третьей координационной сфере по РЗ-ионам. Высокая симметрия кубического кристалла позволяет говорить о тесной связи координационных сфер и кристаллических направлений, вследствие чего делается вывод о неустойчивости колебаний РЗ-атомов в семействах направлений {110} и {111} и предполагается тригональный характер искажения кристаллической решетки DyV_6 при определенных внешних условиях.

Эффект аномального смягчения практически не наблюдается в LaV_6 и RuV_6 , но усиливается в дальнейшем по мере движения по ряду лантаноидов, что, согласно результатам моделирования, вызвано снижением эффективности взаимодействия подрешеток бора и РЗ-атома. Исключениями из ряда гексаборидов $4f$ -элементов являются двухвалентные системы YbV_6 и EuV_6 , система SmV_6 с валентной неустойчивостью, которой свойственны аномалии динамики решетки, обусловленные специфическим состоянием $4f$ -электронов самария. На основе данных фактов можно сделать вывод о значительном влиянии валентности и числа f -электронов на внутренней оболочке атома на эффект аномального смягчения продольных акустических фононов. В заключение можно отметить, что семейства неустойчивых направлений {110} и {111} связаны с суператомом бора в большей степени, чем семейство {100}, благодаря чему можно сделать предположение о наличии определенного влияния борного кластера на вид силового взаимодействия РЗ-атомов в GdV_6 , TbV_6 и DyV_6 . Предсказан вид дисперсионных кривых для продольной акустической моды в направлении [111] для рассматриваемых систем.

Авторы выражают благодарность РФФИ за поддержку работы (гранты №№ 14-22-01002-офи_м, 14-02-01096) и РНФ за частичную поддержку работы (проект № 15-12-10038).

ЛИТЕРАТУРА

1. T. Mori, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 38, ed. by K. A. Gschneidner (Jr.), J.-C. Bunzli, and V. Pecharsky, North-Holland, Amsterdam (2008), p. 105.
2. П. А. Алексеев, УФН **185**, 353 (2015).
3. K. Iwasa, R. Igarashi, and K. Saito et al., Phys. Rev. B **84**, 214308 (2011).
4. K. Iwasa, K. Kuwahara, Y. Utsumi et al., J. Phys. Soc. Jpn. **81**, 113601 (2012).
5. K. Iwasa, F. Iga, A. Yonemoto et al., J. Phys. Soc. Jpn. **83**, 094604 (2014).
6. L. Manosa, A. Gonzalez-Comas, E. Obrado, and A. Planes, Phys. Rev. B **55**, 11068 (1997).
7. H. G. Smith, G. Dolling, S. Kunii et al., Sol. St. Comm. **53**, 15 (1985).
8. S. Nakamura, T. Goto, S. Kunii et al., J. Phys. Soc. Jpn. **63**, 623 (1994).
9. G. Grimvall, B. Magyari-Kope, V. Ozolins, and K. A. Persson, Rev. Mod. Phys. **84**, 945 (2012).
10. G. Eckold, M. Stein-Arsic, and H. J. Weber, J. Appl. Cryst. **20**, 134 (1987).
11. K. S. Nemkovski, P. A. Alekseev, J.-M. Mignot et al., J. Sol. St. Chem. **179**, 2895 (2006).
12. K. Takahashi, H. Nojiri, K. Ohoyana et al., J. Magn. Mater. **177-181**, 1097 (1980).
13. T. Goto, Y. Nemoto, Y. Nakano et al., Physica B **281-282**, 586 (2000).
14. N. Ogita, S. Nagai, N. Okamoto, and M. Udagawa, Phys. Rev. B **68**, 224305 (2003).
15. К. А. Кикоин, А. С. Мищенко, ЖЭТФ **104**, 3810 (1993).
16. H. Werheit, Yu. Paderno, V. Filippov et al., J. Sol. St. Chem. **179**, 2761 (2006).
17. N. E. Sluchanko, A. N. Azarevich, A. V. Bogach et al., JETP **113**, 468 (2011).