

## ПРИРОДА ЕЛЕКТРОПРОВІДНОСТІ ДОДЕКАБОРИДІВ РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ МЕТАЛІВ ЗІ СТРУКТУРОЮ ТИПУ $UB_{12}$

**Одінцов В.В.,**

*Херсонський державний університет*

*В роботі на однофазних додекаборидах різноземельних матеріалів  $YB_{12}$ ,  $TbB_{12}$ ,  $TuB_{12}$ ,  $HoB_{12}$ ,  $ErB_{12}$ ,  $TuB_{12}$ ,  $LuB_{12}$ ,  $ZrB_{12}$  досліджено температурну залежність питомого опору вказаних фаз і проведено теоретичний розрахунок енергетичного спектру електронів методом ГО-ЛКАО. Зроблено висновок, що додекабориди вказаних металів металоподібні сполуки, електропровідність в яких обумовлена направленим рухом електронів.*

*Ключові слова: рідкоземельні метали, питомий опір, електропровідність*

**Постановка проблеми.** Сучасна техніка, виробництво відчувають дефіцит традиційних тугоплавних матеріалів типу вольфрама, молібдена тощо, що мають високу температуру плавлення поруч з високою теплопровідністю та електропровідністю ( $\approx 27 \times 10^{-8} \text{ Ом}\cdot\text{м}$ ,  $\approx 126 \frac{\text{Вт}}{\text{мК}}$  відповідно). В природі їх залишилося не так і багато. Тому науковці-дослідники шукають такі сполуки-замінники вказаним матеріалам, які б мали відповідні фізичні властивості. Серед таких сполук можна виділити додекабориди рідкісноземельних металів зі структурою типу  $UB_{12}$ .

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Однофазні додекаборидні фази нами отримувались боротермічним відновленням за методикою, розробленою авторами робіт [1, 2]. Зразки для досліджень готували методом горячого спікання в тиглях з дибориду цирконія в середовищі очищеного аргона при температурі 0,8 Тпл.

Зразки додекаборидів рідкісноземельних металів  $YB_{12}$ ,  $TbB_{12}$ ,  $TuB_{12}$ ,  $HoB_{12}$ ,  $ErB_{12}$ ,  $TuB_{12}$ ,  $LuB_{12}$ ,  $ZrB_{12}$  та  $UB_{12}$  мали пористість 15-20 %.

Для з'ясування природи електропровідності додекаборидних фаз нами було здійснене експериментальне дослідження температурної залежності питомого опору вказаних фаз та проведено теоретичний розрахунок енергетичного спектру електронів в додекаборидах рідкісноземельних металів.

**Мета роботи** – дослідити температурну залежність питомого опору та провести теоретичний розрахунок енергетичного спектру електронів в додекаборидах рідкісноземельних металів.

**Обговорення експериментальних результатів.** Розрахунки електронного спектра додекаборидів  $YB_{12}$ ,  $YbB_{12}$ ,  $LuB_{12}$  і гіпотетичного кубічного  $AlB_{12}$  здійснили методом ГО-ЛКАО (сильний зв'язок) у одноелектронному наближенні з урахуванням участі електронних станів не тільки атомів бора: 2s-, 2p-, як це зроблено авторами у роботі [2], але й атомів металів ns-, np-, (n – 1)d.

У методі ГО-ЛКАО орбіталі  $\psi_r$  записуються у наступному вигляді:

$$\psi_r = \sum_r c_{ri} \varphi_i,$$

де  $\psi_r$  – групові орбіталі,  $\varphi_i$  – атомні орбіталі. Загальне секулярне рівняння має вигляд:

$$(\alpha(i) - E)c_{ri} + \sum (\beta(i, j) - Es(i, j))c_{ri} = 0.$$

Матричні елементи виражаються через ефективний одноелектронний гамільтоніан  $\hat{H}$ :

– кулонівський інтеграл

$$\alpha(i) = \langle \varphi_i | \hat{H} | \varphi_i \rangle;$$

– резонансний інтеграл

$$\beta(i, j) = \langle \varphi_i | \hat{H} | \varphi_j \rangle;$$

– інтеграл перекриття

$$s(i, j) = \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle.$$

Для складання групових орбіталей був взятий фрагмент кристалічної ґратки додекаборидів (Рис.1).

Повне секулярне рівняння отрималось 102 порядку.

$$\begin{aligned} \psi = & \sum_{i=1}^{12} c_i^{(1)} \varphi_{2s} + \sum_{i=1}^{12} c_i^{(2)} \varphi_{2p_x} + \sum_{i=1}^{12} c_i^{(3)} \varphi_{2p_y} + \sum_{i=1}^{12} c_i^{(4)} \varphi_{2p_z} + \sum_{i=1}^6 c_i^{(5)} \varphi_{ns} + \\ & + \sum_{i=1}^6 c_i^{(6)} \varphi_{p_x} + \sum_{i=1}^6 c_i^{(7)} \varphi_{p_y} + \sum_{i=1}^6 c_i^{(8)} \varphi_{p_z} + \sum_{i=1}^6 c_i^{(9)} \varphi_{md_{xy}} + \sum_{i=1}^6 c_i^{(10)} \varphi_{md_{xz}} + \\ & + \sum_{i=1}^6 c_i^{(11)} \varphi_{md_{yz}} + \sum_{i=1}^6 c_i^{(12)} \varphi_{md_z} + \sum_{i=1}^6 c_i^{(13)} \varphi_{md(x^2-y^2)}. \end{aligned}$$

Для спрощення і для можливості розв'язати рівняння у відповідності до групи симетрії вибраного фрагмента структури  $O_h$  вікове рівняння було розбито на частинні секулярні рівняння:

– для кубооктаедра бора:

$$12 \times 2s \rightarrow A_{1g} + E_g + T_{1u} + T_{2g} + T_{2u};$$

$$12 \times 2p \rightarrow A_{1g} + A_{2g} + A_{2u} + 2E_g + 2T_{1g} + 3T_{1u} + 2T_{2g} + 2T_{2u};$$

– для октаедра метала:

$$6 \times ns \rightarrow A_{1g} + E_u + T_{1u};$$

$$18 \times np \rightarrow A_{1g} + E_g + T_{1g} + 2T_{1u} + T_{2g} + T_{2u};$$

$$12 \times ((n-1)dz^2, (x^2 - y^2)) \rightarrow A_{1g} + A_{2g} + 2E_g + T_{1u} + T_{2u};$$

$$18 \times (n-1)d_{xy, xz, yz} \rightarrow A_{2u} + E_u + T_{1g} + 2T_{2g} + T_{2u}$$

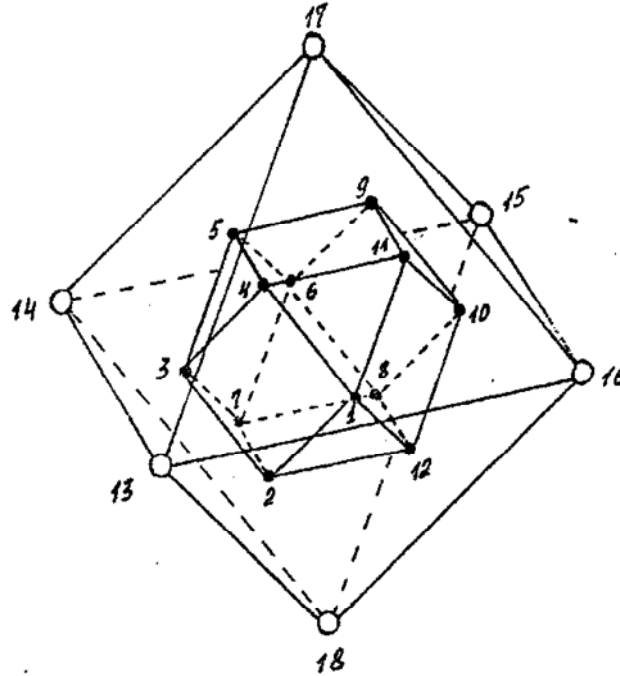


Рисунок 1 – Фрагмент структури кубічного додекаборида: о – метал, • – бор

Матричні елементи секулярного рівняння визначаються у наближенні Малікена [3].

Потенціали іонізації бралися згідно [4 – 6]. Чисельні значення інтегралів розраховувались за методикою, викладеною у роботі [3]. З отриманих матричних елементів склалися матриці 2 – 9 порядку, розв'язання яких на ЕВМ дозволило отримати власні числа і значення векторів матриць, що дали змогу оцінити значення енергетичних рівнів і коефіцієнтів при базисних функціях молекулярних орбіталей. Значення енергій і заповнення окремих рівнів представлено у вигляді спектра на рис.2.

На основі розрахунків встановлено, що додекаборидні фази, крім  $YbB_{12}$ , повинні бути з'єднаннями з типовою металічною провідністю. Це саме слідує з теоретичного розрахунку і пов'язане, згідно зонної теорії, з частковим заповненням електронами енергетичних рівнів  $(2t_{2g})^2$ ,  $(4t_{1u})^4$ ,  $(1t_{1g})^2$  відповідно.

У  $YbB_{12}$  за розрахунками (рис. 2) рівень  $(3l_g)^4$  повністю заповнений електронами і знаходиться на відстані 0,120eВ і 0,121eВ від рівнів  $1a_{2u}$  і  $2t_{2g}$ . Це, за уявленнями зонної теорії провідності, відповідає властивостям вузькозонних напівпровідників.

Проведені нами дослідження температурної залежності електричного опору додекаборидів, крім  $YbB_{12}$  рис. 3. вказують на металічний характер

провідності в додекаборидах рідкісноземельних металів. Питомий опір додекаборидів  $YB_{12}$ ,  $TbV_{12}$ ,  $TuV_{12}$ ,  $HoV_{12}$ ,  $ErV_{12}$ ,  $TuV_{12}$ ,  $LuV_{12}$ ,  $ZrV_{12}$  менший ніж у чистих рідкісноземельних металів  $(60 \div 90) \times 10^{-8} \text{ Ом}\cdot\text{м}$  [8] і становить 17, 12, 14, 15, 16, 17, 14,  $22 \times 10^{-8} \text{ Ом}\cdot\text{м}$  відповідно.

Додекаборидні фази характеризуються малими значеннями коефіцієнтів термічного розширення  $(5 \times 10^{-6}) \text{ K}^{-1}$ , високими температурами плавлення (2800 – 3200) К, значними характеристичними температурами (800 – 1000) К, підвищеними значеннями мікротвердості (20 - 30) ГПа, низькими величинами середньоквадратичних коливань комплексів з атомів у кристалічній ґратці. Все це вказує на наявність жорсткого каркасу структури додекаборидів рідкісноземельних металів

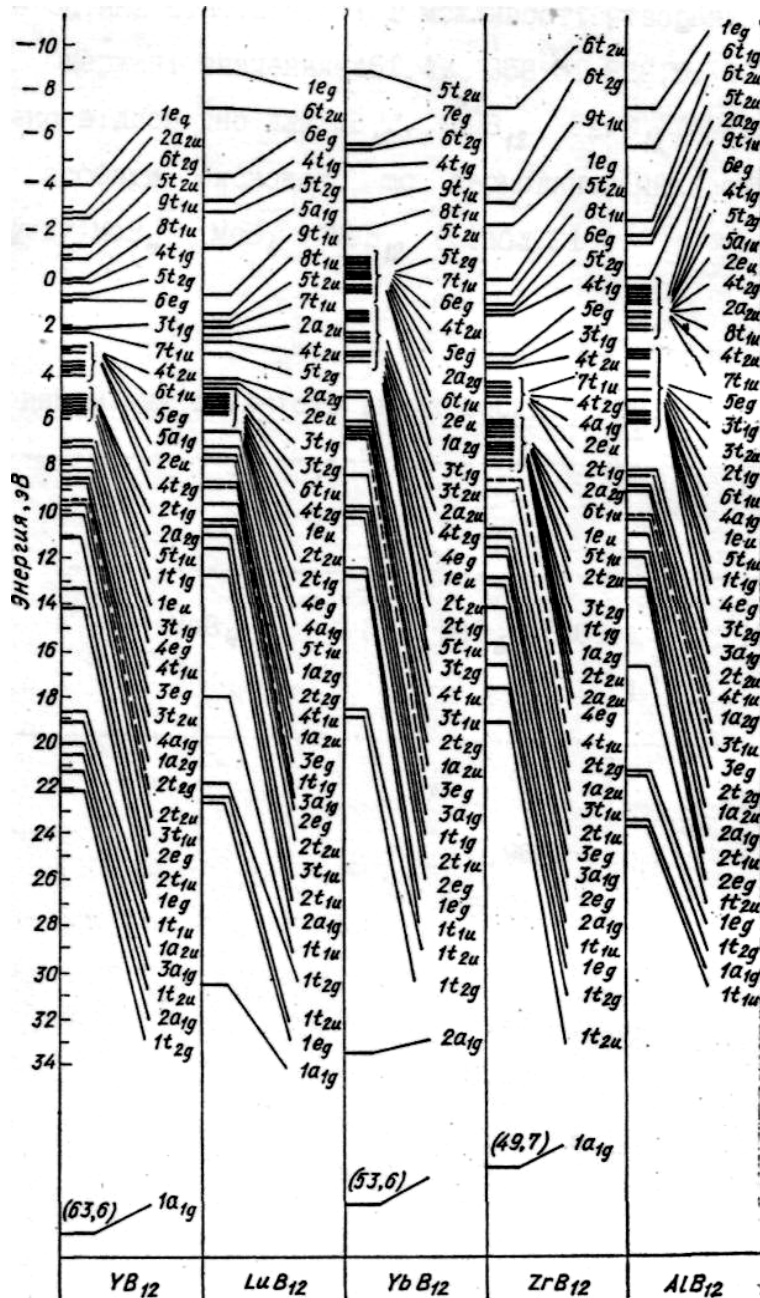


Рисунок 2 – Енергетичний спектр додекаборидів металів (пунктиром вказано положення останнього рівня, що заповнюється електронами)

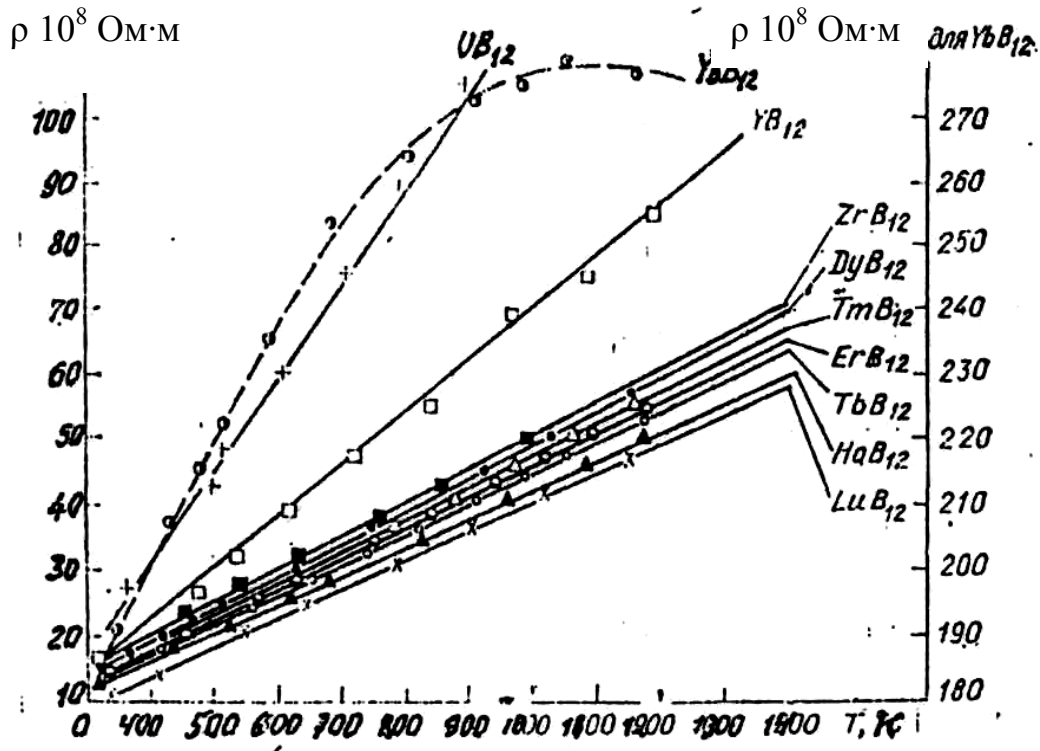


Рисунок 3 – Залежність електроопору додекаборидів РЗМ від температури

**Висновки:** Згідно теоретичних розрахунків розподілу електронів виконаного методом ГО-ЛКАО (сильний зв'язок) і зонної теорії провідності провідників у співставленні з експериментальними дослідженнями температурної залежності електричного питомого опору додекаборидів можна зробити висновок, що додекаборидні фази рідкісноземельних металів зі структурою типу  $UB_{12}$  є металічними провідниками, електропровідність в яких пов'язана з направленим рухом основних носіїв-електронів тобто провідність має електронну природу.

Висока електропровідність додекаборидів тривалентних рідкісноземельних металів пояснюється підвищеною рухливістю носіїв струму (при концентрації електронів  $10^{28} \text{ м}^{-3}$ ) та незначним розсіянням останніх на фонах (жорстка ґратка) у досліджуваних додекаборидах.

### СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Падерно Ю. Б. Исследование условий получения и электрофизические свойства додекаборидов металлов / Ю. Б. Падерно, В. В. Одинцов // VII Всесоюзный симпозиум по физическим свойствам и электронному строению окислов металлов, их сплавов и соединений – Киев. : ИПМ АН Украины, 1964. – С. 113-114.
2. Падерно Ю. Б. Получение додекаборидов металлов боротермическим восстановлением окислов металлов. / Ю. Б. Падерно, В. В. Одинцов // Металлотермические процессы в химии и металлургии. – Новосибирск, 1971. – С. 39-43.
3. W. Lipscomb, D. Britton, J. Chem. – Phys., 1960. – 33. – p. 275

4. Бацанов В. С. Интегралы перекрытия и проблема эффективных зарядов / В. С. Бацанов, Р. А. Звячина. – Т. 1. – Новосибирск : Наука, 1966.
5. Зоммерфельд А. Строение атома и спектры / А. Зоммерфельд. – Т. 1, 2. – М. : ГИТТЛ, 1956.
6. Ельяшевич М. А. Спектры редких металлов / М. А. Ельяшевич – М. : ГИТТЛ, 1956.
7. Herman F. Skillman. Atomic structure calculations // Prentice-Hall. Inc. Englewood Cliffs. – New Jersey, 1948, 1952.
8. Физико-химические свойства элементов : справочник / [Под редакцией Самсонова Г. В.] – К. : Наук. думка, 1965. – 505 с.

**Одинцов В.В.** ПРИРОДА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ДОДЕКАБОРИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ СО СТРУКТУРОЙ ТИПА UB12

*В работе на однофазных додекаборидах редкоземельных материалов YB12, TbB12, TyB12, HoB12, ErB12, TuB12, LuB12, ZrB12 исследована температурную зависимость удельного сопротивления указанных фаз и проведен теоретический расчет энергетического спектра электронов методом ГО-ЛКАО. Сделан вывод, что додекабориды указанных металлов металлоподобные соединения, электропроводность в которых обусловлена направленным движением электронов.*

*Ключевые слова: редкоземельные металлы, удельное сопротивление, электропроводность.*

**Odintsov V.V.** ELECTROCONDUCTIVITY NATURE OF DODECABORIDS OF RARE-EARTH METALS OF UB12 STRUCTURE TYPE

*On single-phase dodecaborids of rare-earth metals YB12, TbB12, TyB12, HoB12, ErB12, TuB12, LuB12, ZrB12, temperature dependence the specified phases resistivity is researched and theoretical calculation of electrons energy spectrum with GO-LKAO method is done. Dodecaborids of the specified metals are concluded to be metal-like compounds which conductivity is due to directed motion of electrons.*

*Keywords: rare-earth metals, resistivity, conductivity.*