

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ УКРАЇНИ  
Херсонський індустріальний інститут

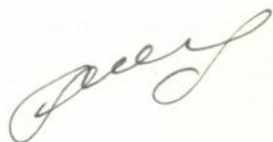
На правах рукопису

ОДИНЦОВ Валентин Володимирович

МЕХАНІЗМ ЕЛЕКТРО- ТА ТЕПЛОПЕРЕНОСУ  
В ТУГОПЛАВКИХ БОРИДАХ  
РІДКІШНОЗЕМЕЛЬНИХ МЕТАЛІВ  
З КАРКАСНОЮ СТРУКТУРОЮ

Спеціальність 01.04.07. — Фізика твердого тіла

А в т о р е ф е р а т  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
доктора фізико-математичних наук



Робота виконана на кафедрі фізики Херсонського педагогічного інституту ім. Н. К. К

ЛНБ України ім. В. Стефаника



00756153 (R)

Офіційні опоненти:

доктор технічних наук Рудь Б. М.,

доктор хімічних наук, професор Тодоровський А. Т.,

доктор фізико-математичних наук, професор Хомченко А. М.

Провідна установа: Київський політехнічний інститут, кафедра високотемпературних матеріалів і порошкової металургії.

Захист відбудеться « 2 » грудня 1994 року о 13 год. на засіданні спеціалізованої ради Д 19.01.02 при Херсонському індустріальному інституті.

З дисертацією можна ознайомитися в науковій бібліотеці Херсонського індустріального інституту (Бериславське шосе, 24).

ЛНБ ім. В. Стефаника  
АН України

Автореферат розіслано « 31 » гесовтня 1994 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої ради

доктор хімічних наук, професор  
НОВИКОВ О. О.

Загальна характеристика роботи.

Актуальність роботи полягає в новому підході пояснення кінетичних явищ (електро - і теплопереносу) в тугоплавких боридих рідкісноземельних металів з структурою типу  $MeB_4$ ,  $MeB_6$ ,  $MeB_{12}$ .

Можливість реалізації нового підходу визначається такими факторами:

- порівняння особливостей кристалічної будови бору, рідкісноземельних металів (РЗМ) та вищих боридів РЗМ з структурою типу  $MeB_4$ ,  $MeB_6$ ,  $MeB_{12}$ ;

- особливостями електронної будови бору, РЗМ та окремих ізоморфних груп вищих боридів РЗМ типу  $MeB_4$ ,  $MeB_6$ ,  $MeB_{12}$ , одержаних методом ГО-ЛКАО (сильний зв'язок);

- металічним характером явищ переносу в тугоплавких вищих боридих трьохвалентних рідкісноземельних металів;

- наявність інформації та наслідків експериментів, розрахункових даних щодо пружньо-динамічних характеристик та параметрів електро - та теплопереносу вищих боридів РЗМ з структурою типу  $MeB_4$ ,  $MeB_6$ ,  $MeB_{12}$ .

Мета роботи вивчення кристало - структурних, пружньо - динамічних характеристик та параметрів електро - та теплопереносу вищих боридів РЗМ з каркасною структурою; виявлення впливу реальної структури фаз  $MeB_4$ ,  $MeB_6$ ,  $MeB_{12}$  на явища електро - та теплопереносу; встановлення механізму електро - та теплопереносу, пояснення особливостей вказаних параметрів у фазах  $MeB_4$ ,  $MeB_6$ ,  $MeB_{12}$ .

Встановлення причин особливостей фізико - хімічних властивостей фази  $YbB_{12}$ : доведення що ітербий у цій сполуці виявляє зміну, флукуючу валентність, відмінну від трьох.

Кінцева мета дослідження показати, що в тугоплавких вищих боридих РЗМ з структурою типу  $MeB_4$ ,  $MeB_6$ ,  $MeB_{12}$  особливість явищ електро - та теплопереносу обумовлюється кристалічною будовою цих фаз, стабілізацією структури вищих боридів атомами металу, середніми міжатомними відстанями Me-Me, Me-B, B-B; можливістю зв'язків Me-Me через комплекси  $B_6$ ,  $B_{12}$ ; наявністю жорстких кристалічних каркасів і міцних ковалентних зв'язків бор - бор,

що зростають в ряду  $MeB_4 \rightarrow MeB_6 \rightarrow MeB_{12}$ .

Завдання дослідження.

1. Провести узагальнюючий аналіз кристалічних структур бору, рідкісноземельних металів, тугоплавких вищих боридів РЗМ з структурою типу  $MeB_4$ ,  $MeB_6$ ,  $MeB_{12}$ , розрахувати середні міжатомні відстані Me-Me, Me-B, B-B, довжини зв'язків у решітках вищих боридів та відношення цих довжин до атомних радіусів, одержати основні пружньо - динамічні та міцнісні характеристики вищих боридів РЗМ.

2. Провести експериментальні дослідження явищ електро - та теплопереносу додекаборидів рідкісноземельних металів у широкому інтервалі температур, розрахувати основні кінетичні параметри для них, здійснити порівняльний аналіз вивчених властивостей для фаз  $MeB_4$ ,  $MeB_6$ ,  $MeB_{12}$ .

3. З наслідків експериментів та літературних даних обчислити пружньо - динамічні характеристики для вищих боридів РЗМ зі структурою типу  $MeB_4$ ,  $MeB_6$ ,  $MeB_{12}$ , встановити основні закономірності щодо кристалічної будови цих боридних фаз.

4. Провести теоретичний розрахунок енергетичного спектру електронів для додекаборидів РЗМ методом ГО - ЛКАО (сильний зв'язок), співставити наслідки розрахунків з аналогічними для фаз  $MeB_4$ ,  $MeB_6$  та з експериментально одержаними і літературними даними фізичних властивостей вищих боридів РЗМ.

5. На основі експериментальних результатів електро - та теплопровідності, теоретичних уявлень і аналізу одержаних пружньо - динамічних параметрів кристалічних решіток вищих боридів РЗМ зі структурами типу  $MeB_4$ ,  $MeB_6$ ,  $MeB_{12}$  зробити висновки відносно механізму явищ електро - та теплопереносу в вказаних тугоплавких сполуках.

6. Розкрити особливості фізико - хімічних властивостей додекабориду ітербію.

Наукова новизна роботи.

1. Вперше проведені комплексні дослідження фізико -

хімічних, пружно - динамічних властивостей додекаборидів рідкісноземельних металів (занесені до довідників, монографій) та здійснено співставлення одержаних результатів з подібними для фаз  $\text{MeB}_4$  і  $\text{MeB}_6$ .

2. Вперше вичнано теоретичний розрахунок методом ГО - ЛКАО (сильний зв'язок) енергетичного спектру електронів з урахуванням електронних станів не тільки атомів бору, але й атомів металу (основних і збуджених) у фазах  $\text{MeB}_{12}$ ; наслідки розрахунків уперше співставлено з результатами електрофізичних властивостей фаз  $\text{MeB}_{12}$ , підтверджено металічні властивості додекаборидів трьохвалентних РЗМ та напівпровідникові властивості додекабориду ітербію, підвищену термодинамічну стійкість  $\text{MeB}_{12}$  по відношенню до фаз  $\text{MeB}_4$ ,  $\text{MeB}_6$ .

3. Вперше на основі експериментально одержаних, розрахованих та узагальнених пружно - динамічних параметрів вищих боридів РЗМ зроблено висновок про стабілізацію кристалічних решіток вказаних сполук атомами металу, про можливість зв'язків Me-Me через комплекси  $\text{B}_{12}$  або подібні Ім у фазах  $\text{MeB}_4$ ,  $\text{MeB}_6$ ,  $\text{MeB}_{12}$ , та існування жорсткого каркасу в вищих боридах і переважання міцних ковалентних зв'язків B-B у цих сполуках.

4. Встановлено, що явища електропереносу у фазах  $\text{MeB}_4$ ,  $\text{MeB}_6$ ,  $\text{MeB}_{12}$  (Me - трьохвалентний рідкісноземельний елемент) здійснюється в основному електронами і для цих сполук можливе застосування однозонних уявлень. Для вищих боридів двовалентних РЗМ більш прийнятні двозонні уявлення.

5. Теплопровідність вищих боридів РЗМ обумовлена фононами та електронами і знаходиться у повній залежності від жорсткого каркасу кристалічної решітки та міцних ковалентних зв'язків бор-бор.

6. На основі експериментів, вивчення зміщень рентгенівських ліній  $K_{\alpha}$  серії I, рентгенівських фотоемісійних спектрів для валентних зв'язків 4f - мультиплетів та теоретичного розрахунку енергетичного спектру електронів методом ГО - ЛКАО доведено, що у фазі  $\text{YbB}_{12}$  ітербій виявляє відмінну від трьох валентність і ця сполука може бути віднесена до рідкошкільових напівпровідників.

На захист вносяться такі основні положення:

1. Стабілізація кристалічної решітки вищих боридів РЗМ ато-

мами рідкісноземельних металів, можливість зв'язків Me-Me у вищих боридах через комплекси  $B_{12}$  або подібні до них. Зріст жорсткості кристалічної решітки у ряду  $MeB_4 - MeB_6 - MeB_{12}$ .

2. Пояснення явищ електро - та теплопереносу в прямій залежності від жорсткості кристалічної решітки та наявності у структурах вищих боридів РЗМ міцних ковалентних зв'язків бор-бор.

3. Новий підхід у теоретичному розрахунку методом ГО - ЛКАО (сильний зв'язок) енергетичного спектру електронів у фазах  $MeB_{12}$  з урахуванням електронних станів не тільки атомів бору, але і атомів металу (основних і збуджених).

4. Напівпровідникові властивості додекабориду ітербію та флукутуючу, змінну, відмінну від трьох валентність ітербію у цій сполуці.

#### Практичне значення роботи.

1. Узагальнення і систематизація кристало - структурних та пружньо - динамічних параметрів та характеристик електро - та теплопереносу тугоплавких вищих боридів РЗМ з структурою типу  $MeB_4$ ,  $MeB_6$ ,  $MeB_{12}$ .

2. Підтвердження доцільності виконання теоретичного розрахунку енергетичного спектру електронів методом ГО - ЛКАО (сильний зв'язок) з урахуванням електронних станів не тільки атомів бору, але і металічних атомів (основних та збуджених) для вищих боридів РЗМ та подібних до них сполук.

3. Комплексний підхід щодо одержання набору параметрів та величин, що характеризують тугоплавкі сполуки.

4. Використання методик оцінки і одержання характеристик тугоплавких сполук.

5. Одержані в дисертації результати про вищі бориди РЗМ знайшли відображення в довідниках і монографіях:

1. Самсонов Г.В., Серебрякова Т.И., Неронов В.А. Бориди. - М.: Атомиздат. - 1975. - 376с.

2. Самсонов Г.В., Биницкий И.М. Тугоплавкие соединения. - Справочник. - М.: Металлургия. - 1976. - 558с.

3. Доменко В.С. Эмиссионные свойства материалов. - Справоч-

Жик.- Киев: Наук. думка.- 1981.- 338с.

4. Одинцов В.В. Додекабориди рідкісноземельних металів.- Київ.- 1992.- 56с.

Апробація роботи здійснювалася на:

1. Всесоюзная конференция по бору (Тбилиси, 1969г.)
2. VII симпозиум з фізичних властивостей та електронної будови перехідних металів, їх сплавів та сполук (Київ, 1969р.).
3. III наукова сесія ІПМ АН УРСР, присвячена 100-річчю з народження В.І. Леніна (Київ, 1970р.).
4. Симпозиум з електронної структури перехідних металів та їх сплавів (Київ, 1970р.).
5. IV Всесоюзная конференция по химической связи в полупроводниках и металлах (Минск, 1971г.).
6. Металлотермические процессы в химии и металлургии (Новосибирск, 1971г.).
7. Всесоюзная конференция по кристаллохимии интерметаллических соединений (Львов, 1971г.).
8. Международный симпозиум по бору (Тбилиси, 1972г.).
9. Всесоюзный симпозиум по электронному строению переходных металлов, соединений и сплавов на их основе (Киев, 1974г.).
10. Всесоюзная конференция. Методы получения и физико - химические свойства боридов (Тбилиси, 1975г.).
11. Второй научный семинар "Конфигурационная модель вещества" (Львов, 1976г.).
12. Всесоюзная конференция по редкоземельным металлам (Новосибирск, 1977г.).
13. Всесоюзная конференция "Тугоплавкие соединения, свойства, применение." (Киев, 1978г.).
14. Международный симпозиум по бору (Варна, 1979г.).
15. Научный семинар "Методы получения, физико - химические свойства боридов, силицидов и сплавов на их основе." (Киев, 1980г.).
16. VIII Международный симпозиум по бору, боридам, карбидам, нитридам и родственным соединениям" (Тбилиси, 1984г.).
17. IV Всесоюзный семинар по боридам (Черкассы, 1985г.).

16. V семинар "Электронное строение тугоплавких соединений." (Донецк, 1986г.).

19. VI семинар "Теория и электронное строение тугоплавких соединений." (Херсон, 1987г.).

20. I Українська конференція "Матеріалознавство та фізика надпровідних фаз змінного складу" (Ніжин, 1991р.).

21. Научный семинар "Методы получения, физико - химические свойства и применение боридов и сплавов на их основе" (Киев-Черкассы, 1993г.).

22. II Українська конференція "Матеріалознавство та фізика напівпровідникових фаз змінного складу" (Ніжин, 1993р.).

23. XII семинар "Теория электронного строения и свойства тугоплавких соединений и металлов." (Херсон, 1993г.).

24. Міжнародний симпозіум Україна - Франція. Конденсована речовина, : Наука і індустрія. (Львів, 1993р.).

Публікації по роботі вміщені у 51 статтях журналів та наукових збірників провідних видавництв, науково-методичному посібнику "Додекабориди рідкісноземельних металів." - Київ.-1992.- 56с.

#### Об'єм роботи.

Дисертаційна робота складається з вступу, чотирьох глав, які містять виклад роботи, закінчення, висновки, список літературних джерел. Дисертація викладена на 187 сторінках, містить 30 таблиць, 49 рисунків. Список використаних літературних джерел нараховує 87 назв.

#### Основний зміст роботи.

##### Вступ.

Сучасний рівень розвитку техніки висуває все нові складні вимоги до матеріалів, що працюють в умовах високих температур і тисків, високого вакууму, в різних агресивних середовищах.

Матеріалами, що мають комплекс перелічених властивостей є

тугоплавкі сполуки елементів періодичної системи Д.І. Менделєєва з такими неметалами як бор, вуглець, кремній, азот тощо. Ці сполуки називаються відповідно боридами, карбідами, силіцидами, нітридами.

Серед цих сполук окремо виділяються бориди. Особливої уваги серед боридів заслуговують ізоморфні ряди вищих боридів рідкісноземельних металів зі структурою типу  $MeB_4$ ,  $MeB_6$ ,  $MeB_{12}$  - тугоплавкі сполуки з каркасною структурою.

Специфічні фізико - хімічні властивості вищих боридів РЗМ уявляють інтерес для фізики твердого тіла, тому що розглядаючи ізоморфні ряди боридів одного класу рідкісноземельних металів, за умов зберігання кристалічних структур можна з'ясувати роль складових елементів при утворенні сполук, залежність властивостей від реальної структури з'єднань, вмісту складових елементів, застосування певних теоретичних уявлень.

Викликає інтерес і той факт, що бор - напівпровідник, рідкісноземельні метали - класичні f-перехідні елементи з достатньо високою електро - та теплопровідностями, а у вищих боридів РЗМ з структурою типу  $MeB_4$ ,  $MeB_6$ ,  $MeB_{12}$  ці параметри значно вищі ніж, навіть, у чистих металів при значних температурах плавлення, міцнісних параметрах.

Розуміння природи фізичних властивостей боридів з метою їх подальшої цілеспрямованої зміни можливо тільки при розробці теоретичних уявлень про їх електронну будову і зіставлення з експериментальними результатами.

У вступі обґрунтовується актуальність теми, мета, наукова та практична цінність роботи.

У першій главі зроблено аналіз особливостей кристалічної будови бору, рідкісноземельних металів та кристалічних структур вищих боридів РЗМ типу  $MeB_4$ ,  $MeB_6$ ,  $MeB_{12}$ .

Виявлено, що бор схильний до утворення кубічних структур з наявністю незначних кількостей атомів другого сорту, домішок - атомів металу та збереженням комплексів з атомів бору  $B_6$ ,  $B_{12}$ , що характерно для чистого кристалічного бору.

Звернуто увагу, що при температурах 1000 - 1100 K, як правило, кристалічна решітка РЗМ церієвої підгрупи ОЦК, а для РЗМ ітрієвої підгрупи ОЦК решітка утворюється при більш високих тем-

пературах 1560 - 1700 К. Поліморфізм кристалічної будови РЗМ використано при встановленні критеріїв одержання вищих боридів РЗМ.

Аналіз кристалічних структур вищих боридів РЗМ, вивчення параметрів кристалічної решітки (Рис. 1,2), довжин зв'язків та їх відношень до атомних радіусів, визначення пружно - динамічних характеристик вищих боридів РЗМ (коефіцієнтів термічного розширення, характеристичних температур, середньоквадратичних амплітуд теплових коливань комплексів, мікротвердість, температура плавлення, стійкість проти окислення, стійкість проти дії кислот та їх сумішей табл.1,5) дозволили дійти до висновку, що зі збільшенням вмісту бору структурні елементи в бориді ускладнюються, зростає доля ковалентних зв'язків бор - бор, жорсткість кристалічних структур збільшується в ряду  $MeB_4 \rightarrow MeB_6 \rightarrow MeB_{12}$ .

Встановлено, що в цьому ж напрямку підвищується і термодинамічна стабільність вищих боридів з каркасною структурою.

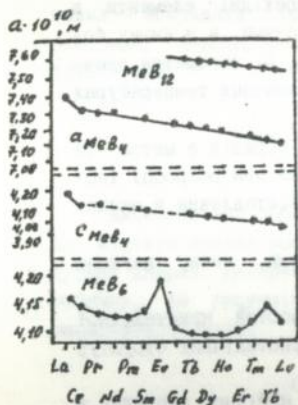


Рис.1 Зміна періодів кристалічної решітки у бінарних боридів РЗМ.

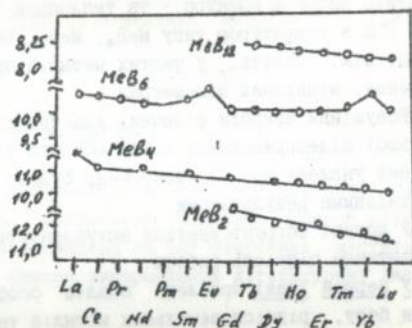


Рис.2 Зміна питомих атомних об'ємів у бінарних боридів РЗМ.

Вивчення особливостей кристалічної структури вищих боридів РЗМ, легкість бору утворювати структури з малим вмістом атомів другого сорту - металів, поліморфізм рідкісноземельних металів дозволили допустити, гіпотезу, що в кристалічних решітках вищих боридів РЗМ відбувається стабілізація структури бору металічними атомами.

Виголошена концепція підтверджується:

1. При температурах синтезу кристалічні структури бору і металів дуже близькі (спостерігається "концентраційна алотропія", що полегшується близькістю ентальпій та ентропій ОЦВ, ГЦК і гексагональної решіток). На прикладі фаз  $MeB_{12}$  табл.6.

2. Вищі бориди базуються на великих ікосаедрах, що створюють великі щілини для атомів металу. Атоми бору "огортають" металічні атоми. Атоми металу розташовуються всередині великих кубооктаєдрів з атомів бору і стягують, ущільнюють весь каркас решітки вищого бориду.

Атоми металу відіграють роль центрів кубооктаєдрів. Так як це у додекаборидів, де кожний атом бору зв'язаний з двома атомами металу і 5 атомами бору. Подібно тому як і в  $NaCl$  (Рис.3).

3. Якщо вважати, що між іонами РЗМ в  $MeB_{12}$  обмінний зв'язок обумовлений механізмом Рудемана - Кітеля - Касуї - Іосіди (РККІ) можна показати, що обмінна взаємодія здійснюється в додекаборидних фазах через комплекси  $B_{12}$ , в інших вищих боридах, можливо, через подібні комплекси  $B_6$  тощо (Рис. 4).

Комплекси з атомів бору стягуються атомами металу і навпаки атоми металу стягуються комплексами з атомів бору створюючи жорсткий каркас вищого бориду.

4. Стабілізацію кристалічних решіток вищих боридів можна пояснити і електронною будовою рідкісноземельних металів за рахунок можливих f-d електронних переходів і участі f-електронів в утворенні хімічних зв'язків.

У другій главі розглянуті особливості електронної будови бору та рідкісноземельних металів, представлено результати теоретичних розрахунків енергетичного спектру електронів та ряду параметрів електронної структури вищих боридів РЗМ типу  $MeB_4$ ,  $MeB_6$ ,  $MeB_{12}$  методом ГО - ЛКАО (сильний зв'язок).

Таблиця 1.

Значення коефіцієнтів теплового розширення вищих  
боридів РЗМ.

Борид	Коефіцієнт теплового розширення $\times 10^6, \text{K}^{-1}$
YB <sub>4</sub>	7,6
YB <sub>6</sub>	6,2
YB <sub>12</sub>	5,7
TbB <sub>4</sub>	6,6
TbB <sub>6</sub>	7,8
TbB <sub>12</sub>	5,6
DyB <sub>4</sub>	5,9
DyB <sub>6</sub>	-
DyB <sub>12</sub>	5,5
HoB <sub>4</sub>	7,8
HoB <sub>6</sub>	-
HoB <sub>12</sub>	5,2
ErB <sub>4</sub>	7,6
ErB <sub>6</sub>	-
ErB <sub>12</sub>	7,2
TmB <sub>4</sub>	6,5
TmB <sub>6</sub>	-
TmB <sub>12</sub>	5,2
YbB <sub>4</sub>	-
YbB <sub>6</sub>	5,9
YbB <sub>12</sub>	5,7

Таблиця 2.

Характеристичні температури  
та середньоквадратичні амплітуди пружних коливань  
вищих боридів РЗМ та відповідних металів

Еле- мент	Метал		Борид					
	θ, К	$\sqrt{u^2} \cdot 10^{-10}, \text{м}$	MeB <sub>4</sub>		MeB <sub>6</sub>		MeB <sub>12</sub>	
			θ, К	$\sqrt{u^2} \cdot 10^{-10}, \text{м}$	θ, К	$\sqrt{u^2} \cdot 10^{-10}, \text{м}$	θ, К	$\sqrt{u^2} \cdot 10^{-10}, \text{м}$
Y	218	0,142	922	0,028	1052	0,047	1064	0,043
Tb	158	0,147	690	0,023	900	0,047	810	0,042
Dy	158	0,145	-	0,024	850	-	920	0,047
Ho	161	0,142	-	0,029	872	-	870	0,042
Er	163	0,139	-	0,027	872	-	1000	0,043
Tm	167	0,135	-	0,023	868	-	790	0,043
Yb	94	0,237	763	-	845	0,043	-	0,043
Lu	166	0,133	-	-	878	-	830	0,041
Zr	310	0,100	-	0,081	976	-	-	0,043
U	200	0,095	-	-	758	-	740	0,044

Примітка: характеристична температура бору 1200 К.

## Мікротвердість вищих боридів РЗМ

Елемент	Мікротвердість, $H_{100}$ , ГПа		
	MeB <sub>4</sub>	MeB <sub>6</sub>	MeB <sub>12</sub>
Y	28,5	29,0	32,0
La	-	26,6	-
Ce	-	24,7	-
Pr	19,3	24,7	-
Nd	19,5	24,7	-
Sm	-	23,0	-
Eu	-	26,6	-
Gd	19,0	23,0	-
Tb	19,0	23,0	26,0
Dy	19,0	-	24,0
Ho	16,8	-	27,0
Er	17,5	-	28,0
Tm	17,7	-	30,0
Yb	-	26,6	33,0 (навант.30г)
Lu	-	-	29,0
Zr	-	-	30,0
U	25,0	-	20,0

Мікротвердість  $\beta$  - ромбоєдричного бору 29,4 ГПа.

## Температура плавлення вищих боридів рЗМ

Елемент	Температура плавлення, К			
	Метал	MeB <sub>4</sub>	MeB <sub>6</sub>	MeB <sub>12</sub>
Y	1773	3073	2873	2950
La	1193	-	2803	-
Ce	1077	-	2563	-
Pr	1208	-	2523	-
Nd	1297	-	2723	-
Sm	1345	-	2813	-
Gd	1585	2773	2773	-
Tb	1629	>2373	>2373	2400
Dy	1680	>2363	>2473	2550
Ho	1734	-	-	2750
Er	1770	-	-	2600
Tm	1818	-	-	2750
Yb	1097	-	>2273	-
Lu	1928	-	>2273	2650
Zr	2128	-	-	2450

Таблиця 5.

Стійкість додекаборидів металів у кислотах \*

В о р и д	HCl(1:1)		HNO <sub>3</sub> (1:1)		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1:1)		Царська водка		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> конц.		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> конц. + HNO <sub>3</sub>		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1:1) + HNO <sub>3</sub>	
	у холоді	у кип'ятку	у холоді	у кип'ятку	у холоді	у кип'ятку	у холоді	у кип'ятку	у холоді	у кип'ятку	у холоді	у кип'ятку	у холоді	у кип'ятку
YB <sub>12</sub>	100	99,5	12	11,5	100	99,3	11	10	100	99,5	-	0	11	0
DyB <sub>12</sub>	100	99,5	0	2-3	99,8	99,8	0	1,2	-	-	-	-	11	0
HoB <sub>12</sub>	100	98,0	0	0	100	99,0	0	0	-	-	-	-	0	0
ErB <sub>12</sub>	99,8	99,3	0	0	100	99,1	0	0	-	-	-	-	2	0
TmB <sub>12</sub>	99,5	95,5	0	0	100	99,3	0	0	100	95,9	-	81	0	0
YbB <sub>12</sub>	100	99,4	17	6-7	100	40,0	17	1-2	-	-	-	-	15	0
LuB <sub>12</sub>	100	99,0	0	0	-	99,5	0	0	-	-	-	-	2	0
ZrB <sub>12</sub>	100	90,0	-	2-3	95,0	95,0	0	3	-	91,0	-	0	-	0
UB <sub>12</sub>	100	95,5	0	0	-	-	0	0	-	-	-	-	2	0

\* нерозчинений залишок в %

Таблиця 6.

Температури поліморфічних переходів РЗМ,  
можливі температури одержання фаз  $MeB_{12}$ .

Елемент	Температура	Температура	Можлива температура
	переходу	синтезу	утворення
	ГШУ у ОПК, К	$MeB_{12}$ , К	$MeB_{12}$ , К
Sc	-	1600-1800	1800-2000
Y	1752-1799	1970	
La	1134-1193	1800 (домішки $LaB_6$ )	< 1200
Ce	1000-1071	< 1100	< 1100
Pr	1068-1204	< 1200	< 1200
Nd	1128-1289	< 1300	< 1300
Sm	1197-1346	< 1400	< 1400
Eu	-	-	-
Gd	1533-1585	1600	1600 *
Tb	1533-1585	1600	1900 *
Dy	1667-1677	1723	1750 *
Ho	1701-1743	1723	1750 *
Er	-	-	1750 *
Tm	-	-	1750 *
Yb	1065-1089	< 1100	1900 *
Lu	-	-	1750 *
Zr	-	-	1850 *

\* Температури, при яких нами одержані фази  $MeB_{12}$ .

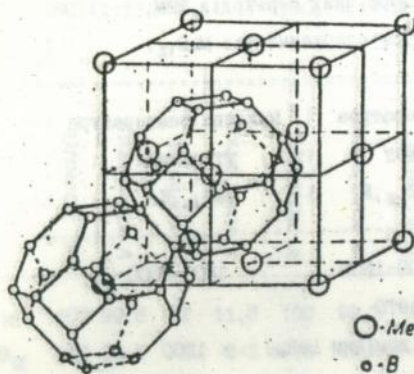


Рис.3 Оточення атомами бору  
двох атомів металу в  $MeB_{12}$ .

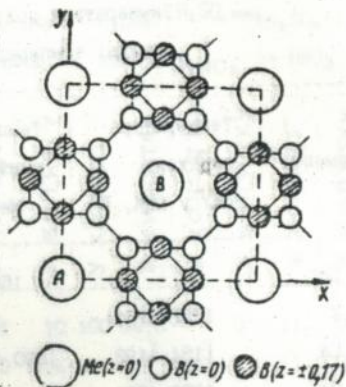


Рис.4 Зв'язок атомів металу  
комплексами  $B_{12}$  в  $MeB_{12}$ .

На відміну від попередніх розрахунків нами вперше враховувалися при комплектуванні групових орбіталей фаз  $MeB_{12}$  електронні стани не тільки атомів бору, але й металічні (основні і збудженні); виконувалась не просто якісна оцінка розташування рівней, але зроблено кількісний розрахунок енергетичного спектру електронів; в розрахунків детермінантів одержані значення векторів, величини яких дозволили дати оцінку зарядності атомів металу і бору; внесок електронів у смугу провідності від атомів металу і бору.

Розрахунок проведений для  $YB_{12}$ ,  $YbB_{12}$ ,  $LuB_{12}$ ,  $ZrB_{12}$  та гіпотетичного кубічного  $AlB_{12}$ .

Вихідні атомні орбіталі для додекаборидів бралися:

для бору -  $2s$ ,  $2p$  - (всього 48 станів)

для металів -  $n s$ ,  $n p$ ,  $(n-1)d$  - (всього 54 стани).

Фрагмент додекаборидів РЗМ включав 6 атомів металу та групи  $B_{12}$ .

Проведені розрахунки та літературні джерела відносно електронної структури фаз  $MeB_4$ ,  $MeB_6$ ,  $MeB_{12}$  дозволили підтвердити металічний характер провідності вищих боридів трьохвалентних РЗМ (Рис.5, часткове заповнення рівнів  $(2t_{2g})^2$ ,  $(1t_{1g})^4$ ,  $(4t_{1g})^4$  відповідно для  $YB_{12}$ ,  $LuB_{12}$ ,  $ZrB_{12}$ ), напізпровідникові або напівметалічні - для двовалентних РЗМ або РЗМ зі змінною, флюктуючою валентністю (повне заповнення рівнів  $(3a_{1g})^2$  для гексаборидів та  $(3e_g)^4$  для  $YbB_{12}$ ).

Смуга провідності для вищих боридів складається з електронних станів як атомів металу, так і бору: у всіх станах підмішані електронні стани, не має жодного стану чисто борного походження. Навіть у найбільш низькому стані  $(1a_{1g})$  для гексаборидів присутні до 10 % металічних станів. З підвищенням енергії електронних станів внесок металічних станів в гексаборидах збільшується. Для додекаборидів РЗМ цей внесок майже однаковий що від атомів металу, що від атомів бору (виключення для  $YbB_{12}$ ) табл.7.

Таблиця 7.

Внесок у смугу провідності атомів металу і бору в фазах  $MeB_{12}$

Борид	Атоми металу	Атоми бору	Зарядність атому Me, e/ат
$YB_{12}$	4,041 (52%)	3,961 (48%)	- 0,66
$YbB_{12}$	1,348 (36%)	2,650 (64%)	- 0,58
$LuB_{12}$	3,480 (58%)	2,520 (42%)	+ 0,12
$ZrB_{12}$	7,673 (64%)	4,319 (36%)	- 1,28

З розрахунків методом ГО - ЛКАО для вищих боридів РЗМ витікає, що термодинамічна стабільність їх зростає в ряду  $MeB_4 \rightarrow MeB_6 \rightarrow MeB_{12}$ .

ЛНБ ім. В. Стефаника  
АН України



У третій главі узагальнено літературні та власні результати дослідження явищ електро- та теплопереносу вищих боридів РЗМ (табл. 8).

Встановлено, що вищі бориди трьохвалентних РЗМ - металічні: сполуки з електропровідністю значно вищою ніж у відповідних металів з характерною для металів температурною залежністю

$\rho(T)$  Рис.6.

Аналіз експериментальних даних явищ електропереносу (провідність, температурна залежність та знак коефіцієнтів термо-ерс (Рис.7) і Хола, коефіцієнт Етинггаузена - Нернста, критерій  $\delta$  тощо) надали можливість для пояснення механізму електропровідності для вищих боридів РЗМ, застосувати теоретичні уявлення і моделі (для вищих боридів трьохвалентних РЗМ - однозонні, двовалентних та РЗМ змінної валентності - двозонні), одержати основні параметри, що характеризують електропровідність фаз  $MeV_6$ ,  $MeV_4$ ,  $MeV_{12}$  (табл.9), підтвердити електронний механізм провідності, зв'язати її з великою рухомістю носіїв з-за малих значень  $N(E)$ .

В результаті аналізу експериментальних, літературних даних теплопровідності вищих боридів РЗМ доведено справедливості для цих фаз закону Відермана - Франца - Лоренца, на основі уявлень Аісаки і Шіміцу розглянута температурна залежність електропровідності, коефіцієнту теплопровідності і через них - характер залежності числа Лоренца  $L$  (Рис.8,9, табл. 10).

Підвищена теплопровідність вищих боридів (Рис.10) пояснюється жорсткими структурними каркасами цих сполук, забезпечується фононами та електронами ( $\lambda_{\phi}/\lambda_e \gg 2$ ), пов'язана з великою рухомістю носіїв.

Велика жорсткість кристалічних решіток вищих боридів РЗМ (зріст у ряду  $MeV_4 - MeV_6 - MeV_{12}$ ), зменшення середньоквадратичних амплітуд теплових коливань атомів і їх комплексів призводять до зниження розсіювання електронів провідності і веде до збільшення як електропровідності так і електронної та фононої складових теплопровідності у порівнянні з такими для металів.

Таблиця 8.

Експериментальні параметри  
електропереносу вищих боридів при  $T = 300$  К.

Борид	$\rho \cdot 10^8$ ,   Ом·м, РЗМ	$\rho \cdot 10^8$ , Ом·м	$\alpha \cdot 10^6$ , В/К	$R \cdot 10^{10}$ ,   м <sup>2</sup> /Кл	$Q \cdot 10^8$ , В/КлГл
YB <sub>4</sub>	85,0	28,5	-7,2	-21,30	-
YB <sub>6</sub>	85,0	40,0	-0,5	-4,56	-
YB <sub>12</sub>	85,0	17,0	-3,8	-4,90	2,17
TbB <sub>4</sub>	116,0	32,0	-6,5	-	-
TbB <sub>6</sub>	116,0	37,0	-1,1	-4,57	-
TbB <sub>12</sub>	116,0	12,0	-4,5	-4,20	2,09
DyB <sub>4</sub>	90,0	35,0	-12,0	-	-
DyB <sub>6</sub>	90,0	-	-	-	-
DyB <sub>12</sub>	90,0	14,4	-2,2	-4,60	1,88
HoB <sub>4</sub>	90,0	30,0	-10,0	-	-
HoB <sub>6</sub>	90,0	-	-	-	-
HoB <sub>12</sub>	90,0	14,7	-2,7	-5,50	1,73
ErB <sub>4</sub>	85,0	49,5	-8,1	-	-
ErB <sub>6</sub>	85,0	-	-	-	-
ErB <sub>12</sub>	85,0	16,1	-0,1	-4,50	1,74
TmB <sub>4</sub>	90,0	34,7	-10,0	-	-
TmB <sub>6</sub>	90,0	-	-	-	-
TmB <sub>12</sub>	90,0	17,0	-0,5	-4,70	1,82
YbB <sub>4</sub>	27,0	-	-	-	-
YbB <sub>6</sub>	27,0	46,6	-25,5	-83,6	-
YbB <sub>12</sub>	27,0	185,0	-3,8	-6,40	2,30
LuB <sub>4</sub>	68,0	-	-	-	-
LuB <sub>6</sub>	68,0	-	-	-	-
LuB <sub>12</sub>	68,0	13,6	-3,6	-4,80	2,08
ZrB <sub>2</sub>	50,0	9,0	-1,2	-19,0	-
ZrB <sub>12</sub>	50,0	22,0	-0,9	-2,60	-

Зріст модуля жорсткості кристалічної решітки та заповнення f - шарів атомів РЗМ з ростом порядкового номеру металічного компонента в вищих борідах відіграє визначаючий вплив та зниження електроопору та підвищення теплопровідності цих сполук.

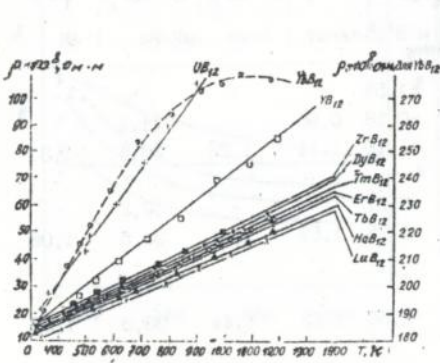


Рис.6 Залежність питомого опору додекаборидів від температури.

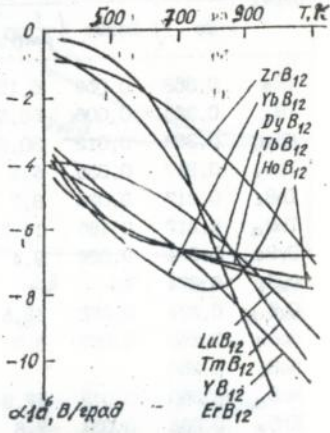


Рис.7 Температурна залежність коефіцієнту термо - ерс додекаборидів.

У четвертій главі проаналізовані літературні дані про рідкісноземельні елементи, що виявляють змінну, флюктууючу валентність у вищих борідах.

На основі експериментально встановлених властивостей (Рис.6,7), теоретичних розрахунків (Рис.5), значення хімічного зсуву рентгенівської  $K\alpha_1$  лінії для пари  $YbF_3$  ( $Yb^{3+}$ ) і  $YbB_{12}$ , рентгенівських фотоemisійних спектрів, 4f - мультиплетів і валентних зв'язків для  $YbB_6$ ,  $YbB_{12}$  зроблено висновок, що валентність ітербію в додекаборидній фазі відмінна від трьох і ця сполука може бути віднесена до вузькощільових напівпровідників.

Таблиця 9.

Деякі розрахункові параметри  
електропереносу вищих боридів РЗМ.

Борид	$\frac{1}{\rho \cdot M \Theta^2} \cdot 10^8$		$\left(\frac{1}{\rho M \Theta^2}\right)_{MeB} \cdot 10^{23}$		$n^*$	$n \cdot 10^{-28}$	$U \cdot 10^4$	$\xi_0$
	Me	Борид	$\left(\frac{1}{\rho M \Theta^2}\right)_{борид}$	м/В <sup>2</sup> с <sup>2</sup> ел./ат.				
YB <sub>4</sub>	0,363	0,059	6,15	-1,58	-	-	-	-
YB <sub>6</sub>	0,363	0,006	60,5	-0,18	0,96	-	11,4	-
YB <sub>12</sub>	0,363	0,012	30,0	-1,10	1,11	1,23	28,6	1,31
TbB <sub>4</sub>	0,217	0,035	6,2	-	-	-	-	-
TbB <sub>6</sub>	0,217	0,025	8,7	-0,21	-	-	12,2	-
TbB <sub>12</sub>	0,217	0,186	11,7	-1,75	1,59	1,41	34,6	1,08
DyB <sub>4</sub>	0,274	0,029	9,4	-	-	-	-	-
DyB <sub>6</sub>	0,274	-	-	-	-	-	-	-
DyB <sub>12</sub>	0,274	0,022	12,5	-1,66	1,22	1,44	33,0	1,35
HoB <sub>4</sub>	0,260	0,067	3,9	-	-	-	-	-
HoB <sub>6</sub>	0,260	-	-	-	-	-	-	-
HoB <sub>12</sub>	0,260	0,015	17,6	-1,54	1,18	1,43	36,6	1,32
ErB <sub>4</sub>	0,265	0,034	7,8	-	-	-	-	-
ErB <sub>6</sub>	0,265	-	-	-	-	-	-	-
ErB <sub>12</sub>	0,265	0,015	17,4	-1,25	1,22	1,45	28,8	1,61
TmB <sub>4</sub>	0,235	0,031	7,6	-	-	-	-	-
TmB <sub>6</sub>	0,235	-	-	-	-	-	-	-
TmB <sub>12</sub>	0,235	0,017	13,7	-1,30	1,17	1,38	27,7	1,37
YbB <sub>4</sub>	2,440	-	-	-	-	-	-	-
YbB <sub>6</sub>	2,440	0,118	20,7	-0,23	2,3	30,0	179,4	-
YbB <sub>12</sub>	2,440	0,00127	1921	-0,016	0,61	1,72	4,5	0,13
LuB <sub>4</sub>	0,305	-	-	-	-	-	-	-
LuB <sub>6</sub>	0,305	-	-	-	-	-	-	-
LuB <sub>12</sub>	0,305	0,019	16,0	-2,08	1,13	1,28	37,0	1,31
ZrB <sub>12</sub>	0,230	0,014	16,5	-0,60	2,07	3,62	11,8	-

\* Для металів цей параметр -  $[-4 + (-8) \cdot 10^{23}] \text{ м/В}^2\text{с}^2$

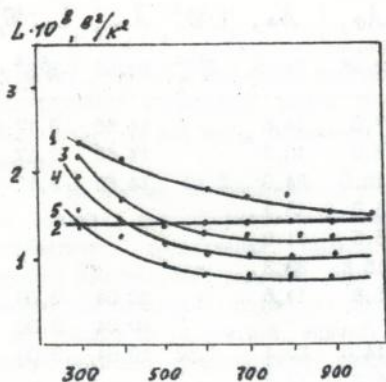


Рис.8 Температурна залежність числа Лоренца для додеборидів РЗМ (1-YB<sub>12</sub>; 2-DyB<sub>12</sub>; 3-TmB<sub>12</sub>; 4-ErB<sub>12</sub>; 5-NbB<sub>12</sub>)

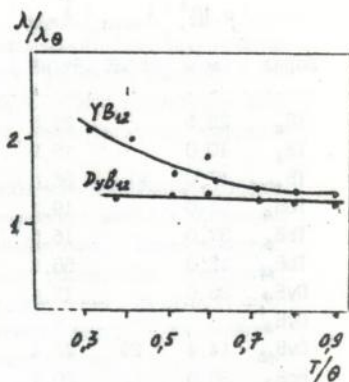


Рис.9 залежність відношення коефіцієнту теплопровідності  $\lambda$  до коефіцієнту  $\lambda_0$  при температурі Дебая від відносної температури  $T/\theta$  для YB<sub>12</sub>, DyB<sub>12</sub>.

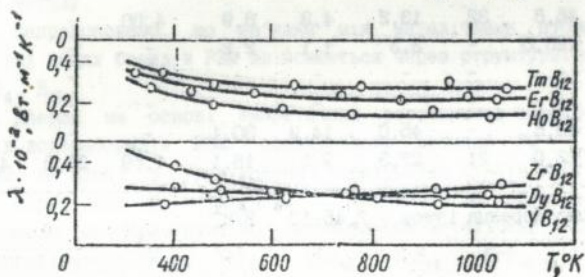


Рис.10 Температурна залежність коефіцієнту теплопровідності додекаборидів металів.

Таблиця 10.

Параметри теплопровідності вищих боридів РЗМ.

Борид	$\rho \cdot 10^9$	$\lambda_{\text{експ.}}$	$\lambda_{\text{теор.}}$	$\lambda_e$	$\lambda_\phi$	$L \cdot 10^8$	$\lambda_{\text{те}}$	$L_{\text{те}} \cdot 10^8$
	Ом·м	Вт/мК	Вт/мК	Вт/мК	Вт/мК	$\text{В}^2/\text{К}^2$	Вт/мК	$\text{В}^2/\text{К}^2$
YB <sub>4</sub>	28,5	-	21,5	7,0	14,5	-	14,66	3,17
YB <sub>6</sub>	40,0	-	15,2	5,0	10,2	-	14,66	3,17
YB <sub>12</sub>	17,0	40	36,0	12,0	24,0	2,49	14,66	3,17
TbB <sub>4</sub>	32,0	-	19,1	6,0	13,1	-	-	-
TbB <sub>6</sub>	37,0	-	16,5	5,5	11,0	-	-	-
TbB <sub>12</sub>	12,0	-	50,1	16,8	33,3	-	-	-
DyB <sub>4</sub>	35,0	-	17,4	5,8	11,6	-	10,04	3,00
DyB <sub>6</sub>	-	-	-	-	-	-	10,04	3,00
DyB <sub>12</sub>	14,4	29	42,4	14,0	28,4	1,53	10,04	3,00
HoB <sub>4</sub>	30,0	-	20,4	6,7	13,7	-	-	-
HoB <sub>6</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-
HoB <sub>12</sub>	14,7	32	41,0	13,7	27,3	1,72	-	-
ErB <sub>4</sub>	49,5	-	12,4	4,1	8,3	-	9,63	2,7
ErB <sub>6</sub>	-	-	-	-	-	-	9,63	2,7
ErB <sub>12</sub>	16,1	38	37,9	12,5	25,4	2,24	9,63	2,7
TmB <sub>4</sub>	34,7	-	17,6	5,8	11,8	-	-	-
TmB <sub>6</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-
TmB <sub>12</sub>	17,0	40	36,0	11,9	24,1	2,49	-	-
YbB <sub>4</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-
YbB <sub>6</sub>	46,6	32	13,2	4,3	8,9	4,00	-	-
YbB <sub>12</sub>	185,0	-	3,3	1,1	2,2	-	-	-
LuB <sub>4</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-
LuB <sub>6</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-
LuB <sub>12</sub>	13,6	-	45,0	14,9	30,1	-	-	-
ZrB <sub>12</sub>	22,0	21	27,3	9,2	18,1	1,69	26,5	4,9

\*) Число Лоренца  $L_{\text{теор.}} = 2,45 \cdot 10^{-8} \text{ В}^2/\text{К}^2$ .

Висновки.

1. В роботі узагальнені експериментальні дані про кристалохімічні, пружньо-динамічні властивості та явища електро - та теплопереносу ізоморфних рядів боридів РЗМ з структурою типу  $MeB_4$ ,  $MeB_6$ , а для  $MeB_{12}$  більшість цих характеристик одержана вперше.

2. На вперше синтезованих за розробленою методикою однофазних зразках додекаборидів рідкісноземельних металів проведені систематичні дослідження пружньо-динамічних характеристик: періодів кристалічної решітки, термічного розширення, твердості, температури плавлення, стійкості проти окислення, стійкості проти дії кислот та їх сумішей, вивчені явища електро - та теплопереносу, магнітні, термоемісійні властивості тощо.

3. Встановлено, що надлишковий бор необхідний у вихідній сировині при одержанні однофазних додекаборидів РЗМ методом відновлення окислів металів бором у зв'язку з різною швидкістю випаровування бору і окислів рідкісноземельних металів. Швидкість випаровування бору при температурах синтезу на 2 - 4 порядки більша ніж окислів РЗМ.

4. Висунута і підтверджена на основі експериментальних даних і розрахованих параметрів кристалічних решіток вищих боридів РЗМ гіпотеза про стабілізацію кристалічної решітки вищих боридів атомами металу.

5. Запропоновано, що зв'язки між металічними атомами в структурах вищих боридів РЗМ здійснюється через структурні комплекси  $B_6$ ,  $B_{12}$ .

6. Вперше на основі теоретичних розрахунків електронних спектрів додекаборидів РЗМ, проведеного методом ГО - ЛКАО (сильний зв'язок) з урахуванням електронних станів не тільки атомів бору, але й металічних (основних та збуджених) підтверджено експериментально встановлений металічний характер електропровідності  $YB_{12}$ ,  $TbB_{12}$ ,  $DyB_{12}$ ,  $HoB_{12}$ ,  $ErB_{12}$ ,  $TmB_{12}$ ,  $LuB_{12}$ ,  $ZrB_{12}$ ,  $UB_{12}$ .

7. Узагальнюючи літературні дані теоретичних розрахунків методом ГО - ЛКАО (сильний зв'язок) для фаз  $MeB_4$ ,  $MeB_6$  та ви-

користовуючи одержані цим методом результати для фаз  $\text{MeB}_{12}$ , на основі експериментальних даних та розрахунків міцнісних характеристик встановлено, що термодинамічна стійкість, жорсткість кристалічної решітки і зростання ковалентних зв'язків бор - бор у вищих боридів РЗМ відбувається у напрямку  $\text{MeB}_4 \rightarrow \text{MeB}_6 \rightarrow \text{MeB}_{12}$ .

8. Доведено, що висока електропровідність вищих боридів трьохвалентних РЗМ обумовлена електронами провідності і безперечно пов'язана з жорстким структурним каркасом цих фаз та наявністю сильних ковалентних зв'язків бор - бор, чим пояснюється і зріст електропровідності в ряду  $\text{MeB}_4 \rightarrow \text{MeB}_6 \rightarrow \text{MeB}_{12}$  та відносно чистих РЗМ. Смуга провідності у вищих боридів РЗМ складається з електронів як атомів металу, так і бору.

9. Встановлено, що для вищих боридів трьохвалентних РЗМ, питомий опір яких значно менший ніж у відповідних металів, можливо застосування однозонних уявлень, а для фаз з участю двовалентних РЗМ або рідкісноземельних металів зі змінною (флюктуючою) валентністю більш допустимі двозонні. Розраховані концентрації носіїв струму - електронів ( $n = 10^{28} \text{ м}^{-3}$ ) та їх рухомості ( $U = 10^5 \text{ м}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ ) при наявності жорсткої кристалічної структури і сильних ковалентних зв'язків бор - бор підтверджують експериментально встановлені високі електропровідності вищих боридів трьохвалентних РЗМ, та напівметалічні, напівпровідникові властивості досліджуваних фаз двовалентних РЗМ.

10. Доведено, що механізм теплопровідності вищих боридів РЗМ обумовлений електронами і фононами ( $\lambda_{\text{ф}}/\lambda_{\text{е}} \gg 2$ ). Значна теплопровідність вищих боридів РЗМ зв'язана з кристалічними особливостями цих фаз: жорстким каркасом структур та сильними ковалентними зв'язками бор - бор.

11. Встановлено, що для вищих боридів РЗМ виконується закон Відемана - Франца - Лоренца, але функція Лоренца для вказаних сполук (залишаючись сталою для кожної сполуки) суттєво відрізняється від теоретичного значення  $L_0$ .

12. Вперше на основі експериментальних даних та результатів теоретичних розрахунків електронної структури додекабориду ітербію встановлено відмінність валентності ітербію в цій фазі від трьох, належність  $\text{YbB}_{12}$  до вузькощілевих напівпровідників.

Основний зміст роботи викладений:

у наступних публікаціях:

1. Падерно Ю.Б., Одинцов В.В. Исследование условий получения и электрофизические свойства додекаборидов металлов // VII Всесоюзный симпозиум по физическим свойствам и электронному строению переходных металлов, их сплавов и соединений. - - Киев.- 1969.- С.113-114.
2. Одинцов В.В. Получение додекаборидов редкоземельных металлов иттриевой подгруппы // III научная конференция аспирантов и молодых исследователей ИПМ АН УССР, посвященная 50-летию Академии наук УССР.- Киев.- 1969.- С.26.
3. Одинцов В.В. Некоторые физические свойства изоморфных додекаборидов со структурой типа  $UB_{12}$  // IV научная конференция аспирантов ИПМ АН УССР.- Киев.- 1970.- С.12-13.
4. Одинцов В.В. Расчет электронного спектра некоторых кубических додекаборидов металлов со структурой типа  $UB_{12}$  //IV научная конференция аспирантов ИПМ АН УССР.- Киев.- 1970.- С.12.
5. Одинцов В.В., Падерно Ю.Б. Физические свойства додекаборида урана // Атомная энергия.- 1971.т.30.- С.453.
6. Падерно Ю.Б., Одинцов В.В., Тимофеева И.И., Клочков Л.Л. Термическое расширение додекаборидов металлов.// Теплофизика высоких температур. N 9.- 1971.- С.200-201.
7. Одинцов В.В., Падерно Ю.Б., Горячев Ю.М. Структура энергетических полос в кубических додекаборидах металлов // Структурная химия.-1971.№12.- С. 344-346.
8. Одинцов В.В., Падерно Ю.В. Додекаборид иттербия //Неорганические материалы.-1971.т.7.№2.-С.343.
9. Одинцов В.В., Падерно Ю.Б., Горячев Ю.М. Додекабориды металлов. // IV Всесоюзная конференция по химической связи в полупроводниках и полуметаллах.- Минск.- 1971.- С.76-77.
10. Падерно Ю.Б., Одинцов В.В. Получение додекаборидов металлов боротермическим восстановлением окислов металлов. В кн.: Металлотермические процессы в химии и металлургии. - Новосибирск. - 1971. - С.39-43.

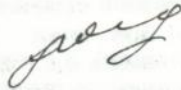
11. Odintsov V.V., Paderno Yu.B., Gorjachev Yu.M. Metal Dodecaborides. // IV Conference on the Chemical Bond in Semiconductors and Semimetals. - Minsk. - June 1971. - 114-115.
12. Хименко Е.В., Одинцов В.В., Котляр Е.Е., Падерно Ю.Б. Химическая устойчивость додекаборидов со структурой типа  $UB_{12}$ . // Порошковая металлургия. - 1971. т.107. №11. - С.52-55.
13. Горячев Ю.М., Одинцов В.В., Падерно Ю.Б. Электронный спектр и физические свойства додекаборидов. // Металлофизика. - Киев: Наук. думка. - 1971. т.37. - С.29-36.
14. Одинцов В.В., Костецкий И.И., Львов С.Н. Магнитные свойства кубических додекаборидов металлов. // XII научная сессия Совета АН СССР "Огнеупоры, тугоплавкие материалы и покрытия". - Свердловск - Первоуральск. - 1972. - С.92.
15. Падерно Ю.Б., Одинцов В.В. Исследование условий получения и электрофизические свойства додекаборидов. // Электронное строение и физические свойства твердого тела. - Киев: Наук. думка. - 1972. - С.112-119.
16. Одинцов В.В. Получение додекаборидов редкоземельных металлов иттриевой подгруппы. // Технология получения новых материалов. - Киев: Наук. думка. - 1972. - С.85-87.
17. Одинцов В.В., Падерно Ю.Б., Горячев Ю.М. Додекабориды металлов. // Химическая связь в кристаллах полупроводников и полуметаллов. - Минск. - 1973. - С.177-183.
18. Самсонов Г.В., Охремчук Л.Н., Подчерняева И.А., Фоменко В.С., Одинцов В.В. Работа выхода додекаборидов редкоземельных металлов. // Международный симпозиум по бору. - Тбилиси. - 1972. - С.40.
19. Одинцов В.В., Костецкий И.И., Львов С.Н. Магнитная восприимчивость додекаборидов металлов. // Неорганические материалы. - 1973. т.9. №6. - С.944-947.
20. Одинцов В.В., Лесная М.И., Львов С.М. Теплопроводность додекаборидов металлов со структурой типа  $UB_{12}$ . // Атомная энергия. - 1973. №35. - с.194.
21. Костецкий И.И., Львов С.Н., Одинцов В.В. Получение бори-

- дов марганца и металлов группы железа. // Теория и технология металлотермических процессов.- Новосибирск.-1974.- С.113-117.
- 22.Одинцов В.В. Твердость додекаборидов металлов со структурой типа  $UB_{12}$ . // Неорган. материалы.- 1974.т.10.№2.- с.366-367.
- 23.Дудчак Я.И., Федьшин Я.И., Падерно Ю.Б., Вадец Я.И., Одинцов В.В. Характеристические температуры и динамика кристаллических решеток гекса- и додекаборидов. // II Всесоюзная конференция по кристаллохимии интерметаллических соединений.- Львов.-1974.- С.149.
- 24.Самсонов Г.В., Охремчук Л.Н., Подчерняева И.А., Фоменко В.С., Одинцов В.В. Термоэмиссия додекаборидов переходных металлов. // Неорган. материалы.- 1974.т.10 №2.- С.270-273.
- 25.Одинцов В.В., Мойсеенко Л.Л. Магнитные свойства додекаборидов редкоземельных металлов в интервале температур 86-1200 К. В кн. Электронное строение и физико-химические свойства сплавов и соединений на основе переходных металлов.-Киев: Наук. думка.- 1976.- С.107-111.
- 26.Одинцов В.В., Жураковский Е.А., Падерно Ю.Б., Василенко Н.Н., Горячев Ю.М. Электронное строение додекаборидов металлов. // Конфигурационные представления электронного строения в физическом материаловедении.- Львов.- 1977.-С.76-81.
- 27.Мойсеенко Л.Л., Одинцов В.В., Ищенко Г.Н. Природа магнетизма додекаборидов некоторых редкоземельных металлов.// Изв. Вузов. Физика.- 1977.№12. С.96-101.
- 28.Мойсеенко Л.Л., Одинцов В.В., Ивашина Г.А. Особенности получения додекаборидов. // Изв. Вузов. Физика. №5. Деп. N 859-77.
- 29.Одинцов В.В., Мойсеенко Л.Л. Зависимость полноты реакции от времени боротермического восстановления от плотности заготовок при получении додекаборидов металлов. // Порошковая металлургия - 1977.т.178.№10.- С.33-34.
- 30.Мойсеенко Л.Л., Одинцов В.В., Грушко Ю.С., Мишин К.Я., Молконов Л.И. Валентность иттербия в додекабориде //

- Укр. физ. журнал. - 1978. т.23. №5. - С.856-858.
31. Мойсеенко Л.Л., Одинцов В.В. Особенности получения однофазных кубических додекаборидов редкоземельных металлов. // Изв. Бузов. Химия. - 1978. №12. - С.48-50.
  32. Мойсеенко Л.Л., Одинцов В.В., Грушко Ю.С. и др. Валентное состояние иттербия в додекабориде. // Неорган. материалы. - 1979. т.15. №4. - С.695-697.
  33. Мойсеенко Л.Л., Одинцов В.В. Магнитные свойства додекаборидов иттрия и лютеция. // Неорган. материалы. - 1979. т.15. №4. - С.698-699.
  34. Мойсеенко Л.Л., Одинцов В.В. Зависимость полноты реакции и времени боротермического восстановления от плотности заготовок при получении додекаборидов редкоземельных металлов. // Тугоплавкие соединения редкоземельных металлов. - Новосибирск. - 1979. - С.34-36.
  35. Moiseenko L.L., Odintsov V.V. The magnetic properties of rare earth dodecaborides. // Journal of the Less-Common Metals. - 1979. v.67. - p.237-243.
  36. Мойсеенко Л.Л., Одинцов В.В., Ищенко Г.Н. Парамагнитная восприимчивость додекаборидов редкоземельных металлов. // Тугоплавкие соединения редкоземельных металлов. - Новосибирск: Наука. - 1979. - С.55-59.
  37. Одинцов В.В., Яковенко С.Н. Окисление додекаборидов металлов со структурой типа  $UB_{12}$ . // Порошковая металлургия. - 1984. - №1. - С.71-73.
  38. Одинцов В.В. Физические свойства додекаборидов редкоземельных металлов. // VIII Международный симпозиум по бору, боридам, карбидам, нитридам и родственным соединениям. - Тбилиси. - 1984. - С.72-73.
  39. Одинцов В.В. Получение заготовок додекаборидов иттрия методом горячего прессования с использованием прессформ из диборида циркония и некоторые электрофизические свойства этого соединения. // XV Всесоюзная конференция по порошковой металлургии. - Киев. - 1985. - С.389-390.
  40. Одинцов В.В., Затхей В.Т. Кристаллическая структура и физические свойства кубических додекаборидов металлов. // Творчество молодых ученых и специалистов ускорению

- научно-технического прогресса. -Херсон, 1987. -С.88-89.
- 41.Одинцов В.В. К вопросу о валентности иттербия в додекаборидной фазе. // Всесоюзная конференция по физике и химии редкоземельных полупроводников. -Саратов.-1990.С.28.
  - 42.Одинцов В.В. Природа электро- и теплопроводности боридов редкоземельных металлов с каркасной структурой. // Электронное строение и свойства тугоплавких соединений и металлов.- Киев: Наук. думка.- 1991.-С.92-97.
  - 43.Коваленко А.В., Одинцов В.В. Эффект зміни властивостей додекаборидів з часом. // Українська студентська фізична конференція.- Львів.- 1991.-С.79.
  - 44.Одинцов В.В. Возможная модель промежуточной валентности иттербия в додекаборидной фазе. // Теория электронного строения и свойства переходных металлов и их сплавов.- Киев: Наук. думка.-1991.-С.3-6.
  - 45.Одинцов В.В. Электронное строение и свойства электропереноса в додекаборидах редкоземельных металлов. // X Всесоюзный семинар "Теория электронного строения и свойства тугоплавких соединений."- Наманган.-1991.-С.18-19.
  - 46.Одинцов В.В. Зависимость физико - химических свойств от фазового состава додекаборидов редкоземельных элементов. // I межвузовская конференция "Материаловедение и физика полупроводниковых фаз переменного состава.- Нехин.-1991.-С.38.
  - 47.Одинцов В.В. Додекабориди рідкісноземельних металів.- Львів.- 1992.- 57 С.
  - 48.Одинцов В.В. Додекаборид ітербію - вузькощілевий напівпровідник. // XV Пекарівська конференція з теорії напівпровідників.- Донецьк.- 1992.-С.92.
  - 49.Nemchenko V.P., Odintsov V.V. Refractory Compounds: The Receipt and Study of their Physical and Chemical Properties.// Ukrainian - French symposium Condensed matter: Science and industry.- Lviv.-1993.-p.167.
  - 50.Одинцов В.В. Высшие бориды РЗМ - перспективные материалы для промышленности.// Научно - практическая конференция "Эффективность научных исследований в промышленности и

сельськохояйственном производстве".-Херсон.-1993.-С.153.  
51.Одинцов В.В. Додекабориди рідкісноземельних металів -  
ковалентні сполуки.// II Українська конференція "Ма-  
теріалознавство та фізика напівпровідникових фаз змінного  
складу".- Ніжин.-1993.-С.334.



**Одинцов В. В.** Механизм электро- и теплопереноса в тугоплавких бориды редкоземельных металлов с каркасной структурой.

Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07. — физика твердого тела, Херсонский индустриальный институт, Херсон, 1994.

Защищается учебное пособие для преподавателей и студентов технических вузов по курсу материаловедение, 50 научных работ, которые содержат экспериментальные и теоретические исследования в области тугоплавких боридов редкоземельных металлов (РЗМ) с каркасной структурой.

Установлено, что:

1. Кристаллическая решетка высших боридов стабилизируется атомами РЗМ; возможны связи Me-Me в высших бориды через комплексы  $B_{12}$  или подобные им; возрастает жесткость кристаллической решетки в ряду  $MeB_4 \rightarrow MeB_6 \rightarrow MeB_{12}$ .

2. Явления электро- и теплопереноса объясняются в прямой зависимости от жесткости кристаллической решетки и наличия в структурах высших боридов РЗМ сильных ковалентных связей бор-бор.

Электропроводность в высших бориды трехвалентных металлов обусловлена электронами, в двухвалентных — электронами и дырками.

Теплопроводность в высших бориды РЗМ связана с переносом тепла фононами и электронами.

Полученные в диссертации результаты нашли отображение в справочниках и монографиях; используются как практическими, так и научными работниками в области тугоплавких соединений.

Ключові слова: вищі бориди, рідкісноземельні метали, міцність, ковалентні зв'язки, явища електро- та теплопереносу, каркасна структура.

**Odintsov V. V.** The mechanism of electricity and heat transference in refractory borides of rare-earth metals with frame structure.

Thesis for competition of the scientific degree of the Doctor of Physico-Mathematical sciences (speciality 01.04.07. — the physics of hard body), the Kherson Industrial Institute, Kherson, 1994.

A text-book for teachers and students of higher technical institutes in the course of material study, 50 scientific works, including the experimental and theoretical research in the field of refractory borides of rare-earth metals (REM) with frame structure are defended.

It is stated that:

1. Crystalline grate of the highest borides is stabilised by the REM atoms; the relations  $M-Me$  are possible in the highest borides through the complexes  $B_{12}$  or like them; the crystalline grate stiffness increases in the series  $MeB_4 \rightarrow MeB_5 \rightarrow MeB_{12}$ .

2. The phenomena of electricity and heat transference are accounted for direct dependence from the crystalline grate stiffness and the presence of strong co-valent relations boron-boron in the structure of the highest REM borides.

Electroconductivity in the highest borides of trivalent metals is conditioned by electrons, in two-valent metals — by electrons and holes.

Heatconductivity in the highest REM borides is connected with heat transference with the help of phonons and electrons.

The received results in the thesis are mentioned in reference-books and monographs; they are used both practical and research workss in the fields of refractory combinations.



AB 31.163

**AB 31.163**