

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта

На правах рукописи

СЕРЕБРЕННИКОВ ДМИТРИЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ

**ДИНАМИЧЕСКИЕ, ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И
ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАРКАСНО-КЛАСТЕРНЫХ
СИСТЕМ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ
ОСНОВЕ**

01.04.15 – Физика и технология наноструктур, атомная и молекулярная
физика

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Калининград

2019

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта» (БФУ им. И. Канта).

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук
Клементьев Евгений Станиславович
(ФГАОУ ВО «БФУ им. И. Канта», лаборатория
сильнокоррелированных электронных систем,
заведующий лабораторией)

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор
Менушенков Алексей Павлович
(Национальный исследовательский ядерный
университет «МИФИ», кафедра физики твёрдого
тела и наносистем, и.о. заведующего кафедрой)

кандидат физико-математических наук
Бугаев Арам Лусегенович
(Южный федеральный университет,
Международный исследовательский
институт интеллектуальных материалов,
старший научный сотрудник)

Защита диссертации состоится «**22**» июля **2019** г. в **12⁰⁰** часов на заседании диссертационного совета ЮФУ01.01 по физико-математическим наукам (*специальность 01.04.15*) при Южном федеральном университете в здании ЮГИНФО ЮФУ по адресу: 344090, Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 200/1, корп.2, к.206.

С диссертацией можно ознакомиться в Зональной научной библиотеке ЮФУ им. Ю. А. Жданова по адресу: г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 21Ж и на сайте: <http://hub.sfedu.ru/diss/announcement/8ac1da5d-4f90-444b-999b-e3f421f86e04/>

Автореферат разослан «___» _____ 2019 года

Отзыв на автореферат (*в нем укажите дату, а также полностью свои фамилию, имя, отчество, учёную степень со специальностью, звание, организацию, подразделение, должность, адрес, телефон, e-mail*) с заверенной подписью рецензента и печатью учреждения просим направлять в 2 экз. учёному секретарю диссертационного совета ЮФУ01.01 при ЮФУ по адресу: 344090, г.Ростов-на-Дону, ул. Андрея Сладкова, 178/24, МИИ ИМ, а также в формате *.pdf* – на e-mail: podkovyrina@sfedu.ru

Учёный секретарь
диссертационного совета _____ Ю.С. Подковырина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Каркасно-кластерные системы (ККС), являющиеся объектами исследования данной работы, представляют значительный интерес для физики конденсированного состояния, как с точки зрения фундаментальных исследований, так и с точки зрения потенциальных приложений. Уникальная кристаллическая и электронная структура обуславливают богатую физику свойств и явлений, присущих данным системам.

Внимание исследователей к ККС приковано уже на протяжении многих десятилетий и вызвано следующим. Как правило, склонность к образованию подобных структур демонстрируют соединения на основе сильной ковалентной связи. Характер данной химической связи, а также гибридизация атомных орбиталей обуславливают тенденцию к образованию жесткого сильносвязанного каркаса, включающего двумерные атомные структуры или трехмерные кластеры. Примерами подобных структур могут служить бориды, различные аллотропные модификации углерода и фуллериды, клатраты и др. Очевидно, перечисленные материалы имеют широкий спектр самых различных приложений, начиная с их использования в качестве абразивных материалов и заканчивая термоэлектриками с высоким фактором мощности, геттерами электронов и материалами для электрических ракетных двигателей малой тяги в космических технологиях.

Важно заметить, что в отличие от большинства кристаллов, где кластерное представление является не более чем структурным мотивом и используется лишь для облегчения визуального восприятия сложных кристаллических структур с большим числом атомов в примитивной ячейке, в ряде указанных выше систем кластеры являются реальными физическими объектами. Имеется в виду, что обоснованием выделения кластеров в решетке является не обычное стремление «упростить» структуру, а детальный анализ количества химических связей, их характера и длины, а также пространственной ориентации. Неординарное строение кристаллической решетки проявляется также и в динамике решетки, для которой характерны очень высокие частоты колебаний легких атомов, формирующих сильносвязанный каркас. Кроме того, для ряда высших боридов и клатратов характерно также наличие квазилокальной или «погремушечной» моды в дисперсии фононов.

Поскольку жесткий ковалентно-связанный каркас придает материалам повышенную устойчивость к механическим и тепловым нагрузкам, а склонность к его образованию демонстрируют легкие элементы Периодической таблицы, становятся очевидными перспективы применения данных материалов в качестве элементов

рентгеновской оптики, к которой предъявляются требования повышенной тепловой устойчивости в связи с появлением новых мощных источников рентгеновского излучения. Изучению оптических свойств ККС в диапазоне рентгеновского излучения посвящена отдельная глава данной работы.

В контексте уникальных физических явлений особый интерес представляют ККС на основе элементов, у которых заполняется f -электронная оболочка. Так, можно выделить системы с тяжелыми фермионами ($U\text{Be}_{13}$), промежуточно-валентные системы (SmB_6 и YbB_{12}), системы, демонстрирующие отрицательное тепловое расширение (SmB_6 , $\text{Sm}_{2.75}\text{B}_{60}$, $\text{Yb}_{2.75}\text{B}_{60}$) и т.д. Многообразие физических свойств в данных системах обусловлено особенностями f -электронной оболочки, характеризующейся высокой степенью локализации в твердом теле и сильными электронными корреляциями. Сложные конкурирующие взаимодействия внутри электронной, спиновой и фононной подсистем определяют основное состояние данных соединений и аномалии физических свойств. Отметим, что классическая зонная теория не учитывает сильные электронные корреляции и потому не способна описать сложную электронную структуру и физические свойства исследуемых систем. Более того, на сегодняшний день не существует единого универсального подхода или теории, которые могли бы с равным успехом описать любое соединение из класса сильнокоррелированных электронных систем. При этом ряд моделей, таких как, например, sf -модель или периодическая модель Андерсона успешно зарекомендовали себя для определенных систем. Тем не менее, можно с уверенностью заявить, что исследование сильнокоррелированных электронных систем является передовым фронтом современной фундаментальной физики и развитие новых методов и подходов, способных описать конкретные свойства хотя бы ограниченного числа соединений из семейства данного класса систем является весомым вкладом в развитие данного направления.

Одним из аномальных свойств, обнаруженных в ряде ККС на основе f -элементов, является отрицательный коэффициент теплового расширения (КТР). Излишне говорить, что в рамках фундаментальной физики данная особенность представляет особый интерес, поскольку напрямую связана с электронными и магнитными степенями свободы. Но стоит отметить также и важную прикладную составляющую исследований в данном направлении. Задача уменьшения большого теплового расширения функциональных материалов путем добавления мелких частиц материала с низким или отрицательным тепловым расширением является актуальной на протяжении многих лет для таких отраслей как приборостроение, радиоэлектроника, авиационная и ракетно-космическая промышленность, лазерная и криогенная техника. Поскольку среди систем с

отрицательным тепловым расширением, наибольшие по модулю значения КТР демонстрируют как раз валентно-нестабильные соединения, это делает их подходящими кандидатами на роль компоненты композита, отвечающей за компенсацию положительного теплового расширения функциональной компоненты. Таким образом, изучение механизмов формирования отрицательного теплового расширения в данных системах и разработка подходов, позволяющих количественно оценивать парциальные вклады в тепловое расширение и их температурные зависимости, приобретают особую значимость.

Целью диссертационной работы являлось качественное и количественное описание особенностей динамики кристаллической решетки ККС, исследование аномального отрицательного теплового расширения в ККС на основе f -элементов с валентной нестабильностью, а также анализ влияния атомных и твердотельных свойств ККС на оптическую производительность устройств рентгеновской оптики, разрабатываемых на их основе.

Для достижения указанной цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Разработать общий подход для количественного описания низкочастотной динамики решетки ККС. Используя данный подход провести анализ особенностей спектров возбуждений кристаллической решетки ККС на основе существующих литературных данных, а также новой экспериментально полученной информации.

2. Выявить причины аномального смягчения продольных акустических фононов в GdV_6 , TbV_6 и DyV_6 в кристаллографических направлениях $[100]$ и $[110]$ при волновых векторах $q \approx (0.5, 0, 0)$ и $(0.38, 0.38, 0)$ r.l.u., соответственно.

3. Оценить аномальный отрицательный вклад в тепловое расширение ККС с валентной нестабильностью $Sm_{0.80}V_6$ и $Sm_{1-x}La_xV_6$ ($x=0, 0.10, 0.22, 0.50$). Описать температурные зависимости данного вклада при помощи феноменологических моделей Вейсса и Аптекаря-Понятовского.

4. Изучить возможность создания композитных материалов с близким к нулю тепловым расширением на базе ККС с отрицательным тепловым расширением. А именно оценить объемную долю ККС в композите согласно таким моделям, как модель Кернера и Тернера, а также выявить влияние размера частиц на коэффициент теплового расширения композита.

5. Провести количественный анализ влияния атомных и твердотельных свойств ККС на их оптическую производительность применительно к их возможному использованию в устройствах преломляющей и отражающей рентгеновской оптики.

Научная новизна

1. Разработан новый подход для количественного описания низкоэнергетической динамики решетки ККС, основанный на концепции «суператома».

2. На базе разработанной модели проанализированы причины аномального смягчения продольных акустических фононов в GdV_6 , TbV_6 и DyV_6 в кристаллографических направлениях [100] и [110] при волновых векторах $q \approx (0.5, 0, 0)$ и $(0.38, 0.38, 0)$ r.l.u., соответственно.

3. Для фаз Лавеса $LaAl_2$ и YNi_2 экспериментально с высоким энергетическим разрешением измерены спектры неупругого рассеяния нейтронов, на основе которых получены обобщенные плотности фононных состояний (ОПФС).

4. Впервые для описания аномального отрицательного вклада в тепловое расширение ККС с валентной нестабильностью $Sm_{0.80}V_6$ и $Sm_{1-x}La_xV_6$ ($x=0, 0.10, 0.22, 0.50$) использованы феноменологические модели Вейсса и Аптекаря-Понятовского.

5. Впервые исследована возможность создания композитных материалов с близким к нулю тепловым расширением на базе ККС с отрицательным тепловым расширением. Проведен качественный анализ влияния размера частиц ККС на коэффициент теплового расширения композита.

6. Впервые произведена оценка оптической производительности ряда ККС на основе бора в контексте их возможного применения в устройствах преломляющей и отражающей рентгеновской оптики.

Практическая и теоретическая значимость

Разработанная модель «суператома» (МС) позволяет применять ее практически к любой ККС, характеризующейся наличием сильной иерархии масс и/или иерархии взаимодействий. С ее помощью мы пренебрегаем высокоэнергетическими колебаниями атомов в пределах кластера «суператома», существенно упрощаем кристаллическую структуру, снижаем количество степеней свободы в системе, но при этом по-прежнему способны описывать характерные особенности низкочастотной динамики решетки данного класса систем. Отметим также, что в рамках развитой модели удастся корректно рассчитать термодинамические свойства ККС в области низких температур.

На основе разработанной модели произведен анализ аномального смягчения продольных акустических фононов в GdV_6 , TbV_6 и DyV_6 в кристаллографических направлениях [100] и [110]. Данная особенность является нехарактерной для данного класса систем, а полученные результаты позволяют качественно и количественно описать

физическую картину происходящего в данной системе, что может представлять интерес для других исследователей.

Полученные в ходе работы данные о спектрах обобщенной ПФС соединений LaAl_2 и YNi_2 могут быть использованы в исследованиях других научных групп, занимающихся изучением фаз Лавеса.

Проведенные в данной работе исследования отрицательного теплового расширения в ККС на основе f -элементов с валентной нестабильностью имеют большую значимость для фундаментальной физики, поскольку данное аномальное свойство напрямую связано с электронными и магнитными степенями свободы в системе. Но стоит отметить также и важную прикладную составляющую исследований в данном направлении, поскольку данные материалы могут быть использованы для разработки композитных материалов с близким к нулю тепловым расширением.

Проведенные расчеты оптической производительности ККС в рентгеновском диапазоне излучения имеют важное значение для прикладных исследований, направленных на разработку устройств преломляющей и отражающей рентгеновской оптики (таких как, например, рентгеновские линзы и монохроматоры) с улучшенными функциональными возможностями.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Для класса каркасно-кластерных соединений разработана модель «суператома», применение которой позволяет вывести из рассмотрения высокоэнергетические оптические фононы, моделировать и анализировать взаимодействия в низкоэнергетической части спектра возбуждений кристаллической решетки, а также рассчитывать низкотемпературные термодинамические свойства.

2. Полученные в рамках моделирования динамики решетки систем DyB_6 , GdB_6 и TbB_6 отрицательные значения силовых констант взаимодействия между атомами редкоземельных элементов во 2-ой или 3-ей координационных сферах указывают на динамическую нестабильность кристаллической решетки в семействе направлений $\{110\}$ и $\{111\}$ и объясняют аномальное смягчение продольных акустических фононов в данных соединениях.

3. Установлено, что отсутствие динамической нестабильности кристаллической решетки в гексаборидах начала ряда лантаноидов обуславливается относительно сильным взаимодействием подрешеток бора и редкоземельного атома, которое ослабевает в дальнейшем по мере движения по ряду лантаноидов.

4. На примере систем $\text{Sm}_{0.80}\text{B}_6$ и $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{B}_6$ ($x=0, 0.10, 0.22, 0.50$) показано, что температурные зависимости аномального отрицательного вклада в коэффициент теплового расширения промежуточно-валентных систем описываются небольшим числом

параметров с помощью феноменологических моделей Вейсса и Аптекаря-Понятовского. При этом полученная в рамках модели Вейсса величина энергетического интервала между двумя атомными состояниями самария $\Delta E \sim 12$ мэВ для SmB_6 хорошо коррелирует с энергией спиновых возбуждений, равной 13-14 мэВ.

5. Выявлено, что кубическая фаза нитрида бора наряду с алмазом является оптимальным материалом для составных преломляющих рентгеновских линз при энергиях свыше 25 кэВ. В случае многослойных рентгеновских зеркал также выявлена перспективная структура на основе MoB_2 (или Mo_2B_5) и B_4C , демонстрирующая высокий коэффициент отражения (до 86%) и энергетическое разрешение (в среднем 1.5%) в диапазоне 1-19 кэВ.

Достоверность научных результатов и обоснованность выводов диссертации обеспечены высоким качеством экспериментальной информации, как полученной в рамках данной работы, так и взятой из научной периодики. Достоверность результатов моделирования и теоретических расчетов обеспечено использованием проверенных программных пакетов и математических моделей, а также широко известных формул. Полученные результаты расчетов и моделирования хорошо согласуются с экспериментальными данными, а сделанные выводы не противоречат известным фактам и наблюдениям.

Личный вклад автора

Автор принимал непосредственное участие в разработке модели для описания динамики решетки ККС. Проведен эксперимент по получению спектров решеточных возбуждений систем LaAl_2 и YNi_2 , относящихся к фазам Лавеса, методом неупругого рассеяния нейтронов. Автор самостоятельно проводил обработку экспериментальных данных и построение моделей динамики решетки ККС систем. Автором выполнены расчеты по разделению парциальных вкладов в КТР соединений $\text{Sm}_{0.80}\text{B}_6$ и $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{B}_6$ ($x=0, 0.10, 0.22, 0.50$) и дальнейшее описание температурных зависимостей аномального отрицательного вклада в КТР с помощью моделей Вейсса и Аптекаря-Понятовского. Также соискателем лично проведены расчеты по оценке объемных долей композита с близким к нулю КТР на основе ККС систем с отрицательным тепловым расширением, зависимости размера частиц на КТР композита, оптической производительности ККС на основе бора в контексте преломляющей рентгеновской оптики и отражающей оптики на базе многослойных рентгеновских зеркал. Проведены эксперименты по исследованию тестового образца на основе $\beta\text{-BN}$ рентгеновскими методами с последующей обработкой данных. Автор лично участвовал в апробации работы и написании публикаций по теме диссертации.

Апробация работы

Результаты работы докладывались на следующих научных конференциях, рабочих совещаниях, конгрессах и научных школах: конференция «Smart Nanomaterials and X-ray Optics 2015: Modeling, Synthesis and Diagnostics» (Ростов на Дону, 2015), рабочее совещание «Спектрина-2015» (Гатчина, 2015), школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния (Зеленогорск, 2016), рабочее совещание «Спектрина-2016» (Гатчина, 2016), конференция «International Conference on X-ray optics, detectors, sources, and their applications» (Йокохама, Япония, 2016), IV-й Всероссийская молодежная школа-конференция «Современные проблемы металловедения» (Севастополь, 2016), конференция «Nanocarbon for Optic and Electronics» (Калининград, 2016), конференция «Smart Nanomaterials and X-ray Optics 2015: Modeling, Synthesis and Diagnostics» (Калининград, 2016), 14ая Курчатовская молодежная научная школа (Москва, 2016), Первый Российский Кристаллографический Конгресс ПРКК (Москва, 2016), молодежная научная школа «RACIRI» (Ронебю/Лунд, Швеция, 2017), конференция «Прикладные проблемы оптики, информатики, радиофизики и физики конденсированного состояния», (Минск, Беларусь, 2017), конференция «SCES 2017» (Прага, Чехия, 2017), конференция «IVCM-2017» (Светлогорск, 2017), рабочее совещание «Спектрина-2018» (Гатчина, 2018).

По результатам диссертации опубликовано 5 статей в рецензируемых журналах, список которых приведен ниже.

Структура диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Работа изложена на 144 стр., содержит 43 рисунка, 15 таблиц и 127 ссылок.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность темы исследования, сформулированы основные цели и задачи работы, а также сформулированы результаты, выносимые автором на защиту.

В первой главе приведен обзор литературных данных. Приведены примеры ККС и описано их кристаллическое строение. Кроме того рассмотрены системы, которые по ряду признаков являются родственными по отношению к ККС. Приведены примеры характерных особенностей динамики кристаллической решетки ККС, а также ее аномалии, наблюдаемые в системах GdV_6 , TbV_6 и DyV_6 . Представлен краткий обзор явлений валентной нестабильности и отрицательного теплового расширения, имеющих место в ряде ККС на основе f -элементов. В заключение данной главы обоснованы

причины, позволяющие считать ККС на основе бора перспективными материалами для изготовления устройств рентгеновской оптики.

Вторая глава посвящена исследованию динамики кристаллической решетки ККС. Представлены детали подхода, разработанного специально для описания колебательного спектра ККС. Суть данного подхода заключается в виртуальной замене кластера сильносвязанных атомов на «суператом» с массой, равной сумме масс атомов, входящих в состав кластера. Применение данной модели значительно упрощает описание кристаллической структуры и позволяет уменьшить количество рассматриваемых высокоэнергетических оптических фононных мод, связанных с внутренними колебательными степенями свободы в пределах кластера «суператома».

МС была применена для ККС на основе бора, а именно LaB_6 , SmB_6 , DyB_6 , YbB_{12} , LuB_{12} и ZrB_{12} . В случае гексаборидов за «суператом» принимался кластер из 6-ти атомов бора, расположенных в вершинах октаэдра. Структурный тип CaB_6 преобразовался в структурный тип CsCl, пространственная группа 221 ($\text{Pm}\bar{3}\text{m}$) осталась неизменной. В случае додекаборидов за «суператом» принимался кластер из 12-ти атомов бора, расположенных в вершинах кубооктаэдра. Структурный тип UB_{12} преобразовался в структурный тип NaCl, пространственная группа 225 ($\text{Fm}\bar{3}\text{m}$) осталась неизменной.

Параметры межатомного взаимодействия задавались на базе модели Борна фон Кармана, т.е. каждой межатомной связи присваивалась эффективная константа силового взаимодействия, отвечающая за продольную или поперечную жесткость данной связи. Если положение любого атома в кристаллической решетке выразить через радиус вектор $r(t) = r(k) + r(N)$, где $r(k)$ – радиус вектор атома k в примитивной ячейке, а радиус-вектор $r(N)$ определяет номер ячейки, тогда силовые константы определяются как:

$$L = \frac{d^2V(kN, k'N')}{dr_0^2} \quad (1)$$

$$T = \frac{1}{r_0} \frac{dV(kN, k'N')}{dr_0} \quad (2)$$

$$r_0 = r_0(k, N) - r_0(k', N') \quad (3)$$

где L – продольная константа; T – поперечная константа; $r_0(k, N)$ и $r_0(k', N')$ – положение равновесия атомов (k, N) и (k', N') соответственно; $V(kN, k'N')$ – потенциал взаимодействия между данными атомами. Возможность учета взаимодействий не только ближайших соседей осуществляется за счет введения дополнительных констант взаимодействия атомов различных координационных сфер, что позволяет более качественно воспроизвести динамику решетки. Непосредственно значения каждой константы для

каждой ККС подбирались таким образом, чтобы получить максимальное соответствие между модельной дисперсией фононов и экспериментальными данными. Моделирование проводилось в программной среде UNISOFT.

Применение МС позволило во всех исследуемых системах с высокой точностью описать дисперсию акустических фононов и с меньшей точностью дисперсию низкоэнергетических оптических фононов. За счет использования МС из рассмотрения были выведены высокоэнергетические колебаниями атомов бора в кластере, при этом удалось качественно и количественно воспроизвести характерные особенности данных ККС, а именно сильную иерархию взаимодействий, где связи бор – бор оказываются на 2 порядка сильнее связей атом металла – атом металла и на порядок сильнее связей бор – атом металла, а также наличие «погремушечной» моды. В качестве примера на рис. 1 приведены результаты расчета дисперсии фононов в системе LaB_6 .

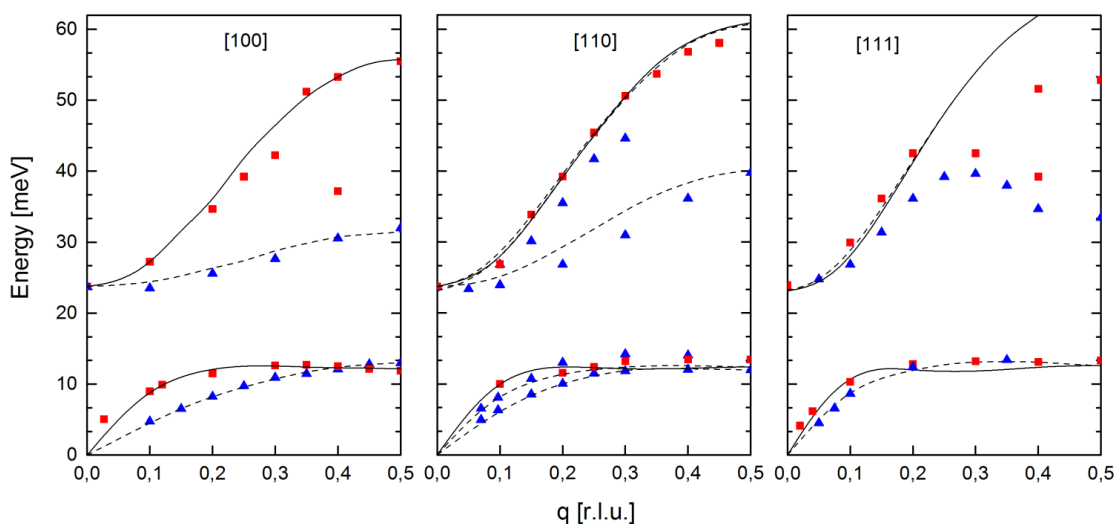


Рисунок 1. Дисперсия фононов, рассчитанная в рамках модели «суператома» для LaB_6 в направлениях $[100]$, $[110]$ и $[111]$. Сплошными линиями обозначены продольные моды, пунктирными линиями – поперечные моды. Символами обозначены экспериментальные значения энергии продольных мод (квадраты) и поперечных мод (треугольники), взятые в работе [1].

Хорошее описание дисперсии акустических фононов, имеющих слабую дисперсию в большей части зоны Бриллюэна, позволило в расчетах качественно воспроизвести узкий низкоэнергетический пик, экспериментально наблюдаемый в ПФС. Показано, что данная особенность спектра возбуждений кристаллической решетки ККС гораздо лучше описывается МС, нежели приближением осциллятора Эйнштейна, которое широко используется при описании динамики решетки данных систем.

МС была также применена для описания атомной динамики соединения LaAl_2 , относящейся к классу фаз Лавеса со структурным типом MgCu_2 (C15). Для этого на спектрометре по времени пролета DIN-2PI импульсного реактора ИБР-2, ОИЯИ, г. Дубна для LaAl_2 , а также для соединения YNi_2 были экспериментально измерены спектры неупругого рассеяния нейтронов, на основе которых получены обобщенные функции плотности фононных состояний GDOS (Рис. 2).

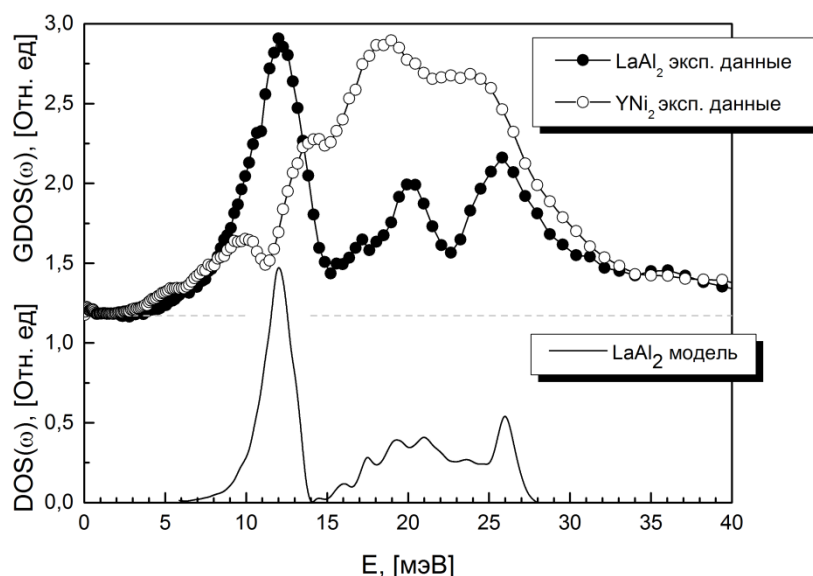


Рисунок 2. Обобщенная плотность фононных состояний соединений LaAl_2 и YNi_2 .

Символами обозначены экспериментальные данные, линиями ниже обозначен расчет, выполненный в рамках МС для LaAl_2 .

Фаза Лавеса LaAl_2 имеет каркасно-кластерное строение, а масса атомов La заметно больше массы атомов Al. Оба этих факта позволяют исследовать возможности МС при описании атомной динамики ККС с сильной иерархией атомных масс. За «суператом» принимался кластер из 4х атомов Al, расположенных в вершинах тетраэдра. Структурный тип MgCu_2 преобразовался в структурный тип NaTl, пространственная группа 227 (Fd3m) осталась неизменной. Расчет по МС ухватывает практически весь спектр ПФС данной системы и удовлетворительно описывает характерные его особенности. В случае соединения YNi_2 , в котором иерархия масс оказывается существенно меньшей, становится невозможным провести условное разделение спектра на высоко- и низкоэнергетические части. Спектр колебаний атомов Y, более легких по сравнению с атомами La, распространяется в область больших энергий, где уже имеется парциальный вклад от колебаний атомов Ni. В этом случае пренебрегать степенями свободы, связанными с

осцилляциями атомов Ni в пределах кластера «суператома», более не видится возможным и МС оказывается неприменимой для данного соединения.

На примере системы LuV₁₂ показано, что в случае идеального описания дисперсионных кривых МС вплоть до 45 мэВ, становится возможным корректно оценить решеточный вклад в теплоемкость в диапазоне температур 0 – 100 К на основе полученной в рамках модели ПФС. Причем данные результаты гораздо лучше описывают экспериментальные данные в области низких температур по сравнению с результатами, полученными в рамках более простой модели Дебая. Так, в зависимости от выбранной температуры Дебая, модель описывает теплоемкость лишь до ≈ 60 К ($\theta_D = 620$ К), либо описывает только высокотемпературную часть теплоемкости ($\theta_D = 1100$ К).

На примере системы DyV₆ изучен эффект аномального смягчения продольных акустических фононов в кристаллографических направлениях [100] и [110] при волновых векторах $q \approx (0.5, 0, 0)$ и $(0.38, 0.38, 0)$ г.л.у., соответственно [2], проявляющийся также для GdV₆ и TbV₆ [3, 4]. На основе расчетов, выполненных в рамках МС, показано, что эффект смягчения акустических ветвей может быть получен только за счет введения отрицательных констант силового межатомного взаимодействия между ионами атомов редкоземельных элементов во 2-й или 3-ей координационных сферах. Высокая симметрия кубического кристалла позволяет говорить о тесной связи координационных сфер и кристаллических направлений, так 2-ю координационную сферу составляют атомы, расположенные вдоль направлений {110}, а в 3-ю входят атомы, расположенные вдоль направлений {111}. Отрицательный характер силовых констант, значительное смягчение модулей упругости C_{44} и $C_L = (C_{11} + C_{12} + 2C_{44})/2$ [5], а также непосредственно само наличие эффекта аномального смягчения продольных акустических фононов позволяет сделать предположение о динамической неустойчивости кристаллической решетки, а источником нестабильности считать колебания редкоземельных атомов в семействе направлений {110} и {111}. Данная нестабильность «заложена» уже в гексаборидах начала ряда лантаноидов, однако нивелируется относительно сильным взаимодействием между двумя подрешетками, одна из которых образована атомами бора, а вторая атомами редкоземельных элементов. Эффект аномального смягчения продольных акустических мод в легкой форме проявляется уже в PrV₆ и усиливается в дальнейшем по мере движения по ряду лантаноидов в результате ослабления взаимодействия борной и редкоземельной подрешеток, согласно результатам моделирования. Исключениями из ряда гексаборидов 4f-элементов оказываются соединения с двухвалентными ионами YbV₆, EuV₆ и система с валентной нестабильностью SmV₆, в которых подобной аномалии не наблюдается.

В третьей главе проведено исследование аномального отрицательного теплового расширения в ККС на основе f -элементов с валентной нестабильностью - $\text{Sm}_{0.80}\text{B}_6$ и $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{B}_6$ ($x=0, 0.10, 0.22, 0.50$). Путем вычитания решеточной составляющей КТР из имеющихся в литературе экспериментальных данных по тепловому расширению для исследованных систем в диапазоне 0-210 К восстановлена температурная зависимость электронного/магнитного вклада в КТР. За решеточный вклад принимался КТР немагнитного изоструктурного аналога LaB_6 , характеризующегося стабильной валентностью ионов лантана La^{3+} и полностью пустой f -электронной оболочкой. При этом массы атомов La и Sm близки. Установлено, что для всех исследуемых соединений имеет место аномальный отрицательный вклад в КТР, связанный с электронными и магнитными возбуждениями. Для количественного описания температурной зависимости аномального отрицательного вклада в КТР систем $\text{Sm}_{0.80}\text{B}_6$ и $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{B}_6$ ($x=0, 0.10, 0.22, 0.50$) были применены модель Вейсса и модель Аптекаря-Понятовского [6, 7]. Модель Вейсса подразумевает существование двух электронных конфигураций ионов Sm: состояния Sm^{2+} и состояния Sm^{3+} , разделенных энергетическим интервалом ΔE . При этом предполагается, что атомный объем высокоэнергетического состояния Sm^{3+} меньше атомного объема низкоэнергетического состояния Sm^{2+} . В этом случае термическое заселение высокоэнергетического уровня приводит к уменьшению атомного объема. Дополнительный к решеточному вклад в КТР определяется как:

$$\alpha_{ad} = \frac{1}{a_{ad}} \frac{da_{ad}}{dT} \quad (4)$$

$$a_{ad} = a_1(1 - n) + a_2n \quad (5)$$

$$n = \frac{1}{1 + (g_1/g_2)e^{(\Delta E/k_B T)}} \quad (6)$$

где n – параметр, определяющий заселенность уровней, g_1, g_2 – кратность вырождения нижнего и верхнего уровней соответственно, a_1 и a_2 – дополнительный вклад в параметр решетки двух атомных состояний, α_{ad} – дополнительный вклад в линейный КТР.

В свою очередь, в рамках модели Аптекаря-Понятовского соединение рассматривается как двухкомпонентный регулярный псевдораствор. Термодинамический потенциал Гиббса подобной системы выражается через соотношение концентрации данных фаз в веществе:

$$G(P, T, c) = (1 - c)G_1(P, T) + cG_2(P, T) + Uc(1 - c) + RT[c \ln c + (1 - c) \ln(1 - c)] \quad (7)$$

здесь G_1 и G_2 термодинамические потенциалы Гиббса «чистых» фаз, $(1-c)$ и c их концентрации, U – энергия смешения двух фаз и $RT[c\ln(c) + (1-c)\ln(1-c)]$ – энтропия смешения.

Аномальный вклад в КТР представляется функцией концентрации двух фаз, которая может быть получена путем минимизации потенциала Гиббса (7). Итоговое выражение для дополнительного вклада в КТР определяется как:

$$\alpha = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta L}{L} \left(\frac{\partial c}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta L}{L} \frac{R \ln\left(\frac{c}{1-c}\right) - \Delta S}{2U - \frac{RT}{c(1-c)}} \quad (8)$$

где ΔS и ΔV – разница энтропии и объемов «чистых» фаз.

Таким образом, задача описания КТР в рамках модели Аптекаря-Понятовского сводится к нахождению параметров модели из уравнения (8) путем минимизации среднеквадратического отклонения от экспериментальных данных. При этом данные параметры должны удовлетворять условиям минимизации потенциала Гиббса (7).

В ходе работы удалось получить хорошее согласие между модельными расчетами и экспериментальными данными для системы $\text{Sm}_{0.78}\text{La}_{0.22}\text{B}_6$ в широком диапазоне температур 0 – 210 К и для других систем в более узких температурных диапазонах (Рис. 3).

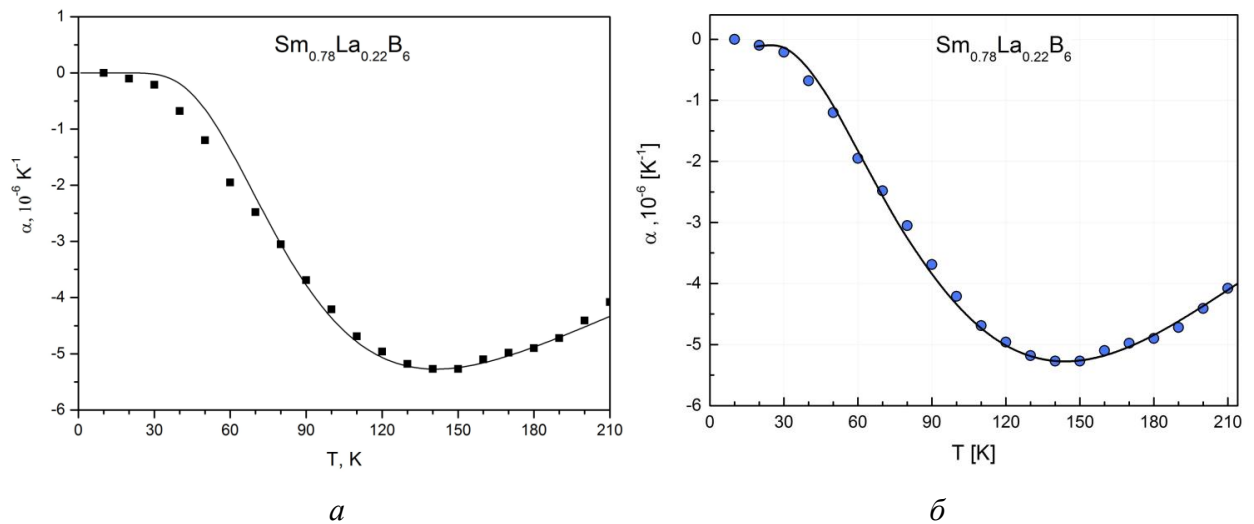


Рисунок 3. Описание аномального отрицательного вклада в КТР системы $\text{Sm}_{0.78}\text{La}_{0.22}\text{B}_6$ при помощи модели Вейсса (а) и модели Аптекаря-Понятовского (б). Символами обозначены экспериментальные данные. Линии – модельные расчеты.

Согласно параметрам модели Вейсса смещение минимума аномального вклада в КТР соединений $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{B}_6$ ($x=0, 0.1, 0.22, 0.5$) в область более высоких температур при

увеличении концентрации атомов La объясняется увеличивающейся разницей энергии между атомными состояниями Sm^{2+} и Sm^{3+} . Отношение атомных объемов, соответствующих данным состояниям, также увеличивается (исключением становится система $\text{Sm}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{B}_6$). Последнее обстоятельство косвенно указывает на наличие дополнительного решеточного вклада в КТР, неучтенного на стадии разделения парциальных вкладов, поскольку в рамках модели разница атомных объемов должна всегда оставаться постоянной.

В случае модели Аптекаря-Понятовского полученные значения параметров ΔS , ΔE и U не характеризуются каким-либо систематическим изменением при разбавлении системы SmB_6 атомами La, что может объясняться полуэмпирическим характером модели. Кроме того, согласно результатам моделирования во всех исследуемых системах эффективная валентность ионов Sm при $T=0$ К оказывается целочисленной, соответствующей конфигурации $4f_6$ (Sm^{2+}). Полученный результат противоречит экспериментальным данным, свидетельствующим о промежуточной валентности ионов самария ~ 2.5 в SmB_6 при $T=0$ К [8, 9].

В заключение данной главы продемонстрирована возможность разработки композитных материалов с близким к нулю тепловым расширением на базе валентно-нестабильных ККС, характеризующихся отрицательным КТР. Показано, что расчетные значения объемных долей компонент подобных композитов значительно варьируются в зависимости от того какая модель используется в расчете (например, модель Кернера или Тернера). Кроме того проведен расчет зависимости КТР композита от размера равномерно распределенных в однородной матрице из функционального материала частиц валентно-нестабильной ККС. При расчетах предполагалось выделение в композите трех принципиально отличающихся областей: области матрицы с отсутствием напряжений, область матрицы с наличием напряжений и область частицы-наполнителя с отсутствием напряжений. Результаты расчета в рамках предложенной модели показали, что рост размера частиц вплоть до определенного значения приводит к существенному увеличению КТР композита. В свою очередь, дальнейшее увеличение размера частиц практически не оказывает влияния на величину теплового расширения композита.

В **четвертой главе** представлены результаты анализа оптической производительности устройств рентгеновской оптики, выполненных на базе каркасно-кластерных соединений бора. А именно рассматриваются преломляющая рентгеновская оптика и отражающая оптика на основе многослойных рентгеновских зеркал. Ковалентный характер химических связей, а также гибридизация атомных орбиталей обуславливают высокую химическую инертность и высокую температуру плавления

каркасно-кластерных соединений бора, что делает их перспективными материалами для изготовления устройств преломляющей и отражающей рентгеновской оптики ввиду возрастающих тепловых нагрузок на данные устройства на источниках синхротронного излучения четвертого поколения, а также на лазерах на свободных электронах.

В контексте преломляющей рентгеновской оптики были исследованы оптические свойства следующих каркасно-кластерных соединений бора: LiB_6 , LaB_6 , AlB_{12} , YB_{66} , $\beta\text{-BN}$, B_4C . Проведено сравнение оптической производительности перечисленных соединений и материалов, нашедших широкое применение в качестве материалов составной преломляющей рентгеновской линзы (СПРЛ): Be, C (в фазе алмаза), Al и Ni. Показано, что каркасно-кластерные соединения бора уступают бериллию по показателю эффективной апертуры D_{eff} в диапазоне энергий 8-25 кэВ. Однако при энергиях свыше 25 кэВ разница значений D_{eff} таких материалов как LiB_6 , B_4C , C, $\beta\text{-BN}$ и Be оказываются незначительной (Рис. 4а).

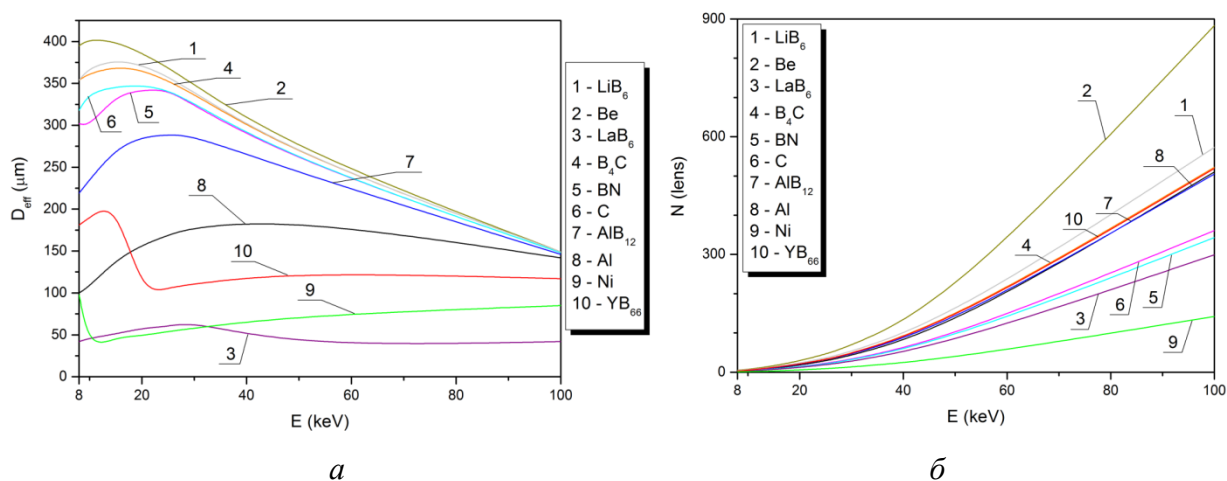


Рисунок 4. Энергетическая зависимость эффективной апертуры (а), а также числа единичных линз, необходимых для достижения фокусного расстояния 1 м (б), исследуемых материалов в диапазоне энергий 8-100 кэВ.

В тоже время показано, что СПРЛ, изготовленная из алмаза и кубической фазы нитрида бора, требует практически в 3 раза меньшее количество единичных элементов в СПРЛ для обеспечения необходимого фокусного расстояния. Данный факт свидетельствует о том, что при энергиях 25-100 кэВ использование Be нецелесообразно и оптимальными материалами для СПРЛ следует считать C и $\beta\text{-BN}$. Другие каркасно-кластерные соединения бора, такие как LiB_6 , AlB_{12} , и B_4C , уступая C и $\beta\text{-BN}$, при этом демонстрируют более высокую оптическую производительность чем широко используемые Al и Ni.

Для более подробного исследования оптической производительности β -BN в контексте преломляющей рентгеновской оптики в ИФВД РАН г. Троицк был синтезирован тестовый образец на основе β -BN методом спекания гексагональной фазы BN и Al, который, в данном случае, является катализатором химической реакции. Была проведена серия экспериментальных работ, целью которых была аттестация данного образца (химический и структурный анализ) и изучение его оптических свойств (эксперимент, выполненный на станции ID06 источника синхротронного излучения ESRF). Было показано, что поликристаллическая внутренняя структура образца с размером зерен порядка десятков мкм формирует на радиографическом изображении паразитный фазовый контраст, вызванный рассеянием на границах между зернами. Таким образом, материал не может быть использован для задач, в рамках которых к элементам оптического тракта предъявляется требование в высокой когерентности РИ (например, рентгеновская микроскопия).

В контексте отражающей рентгеновской оптики на базе многослойных рентгеновских зеркал (МРЗ) были исследованы оптические свойства следующих соединений бора, характеризующихся слоистой структурой с двумерным борным каркасом: MoB_2 , Mo_2B_5 , TaB_2 , WB_2 , W_2B_5 , ReB_2 , LuB_2 . Проведено сравнение оптической производительности перечисленных соединений и материалов, нашедших широкое применение в качестве материалов МРЗ: Mo, W и Pt. Показано, что в качестве «прозрачного» слоя МРЗ можно использовать любые элементы 2 ряда периодической Таблицы или их химические соединения. Ввиду этого при моделировании в качестве материала данного слоя принималось соединение V_4C , полностью удовлетворяющее требованиям высокой температурной устойчивости и химической инертности. С точки зрения коэффициента отражения РИ показано, что МРЗ на основе исследуемых систем практически не уступают МРЗ на основе широко применяемых материалов в диапазоне 1-20 кэВ. На общем фоне выделяются многослойные структуры $\text{Mo}/\text{V}_4\text{C}$ и $\text{MoB}_2(\text{Mo}_2\text{B}_5)/\text{V}_4\text{C}$, характеризующиеся поступательным ростом отражения РИ в широком диапазоне энергий 3-19 кэВ. Максимальный коэффициент отражения РИ структуры $\text{MoB}_2(\text{Mo}_2\text{B}_5)/\text{V}_4\text{C}$ достигает 86% при энергии 19 кэВ, что на 7% меньше отражения структуры $\text{Mo}/\text{V}_4\text{C}$. Помимо высокого отражения РИ, МРЗ на основе $\text{MoB}_2(\text{Mo}_2\text{B}_5)/\text{V}_4\text{C}$ обеспечивает также наилучшее энергетическое разрешение $\delta E/E$ во всем энергетическом диапазоне 1-20 кэВ, составляющее в среднем 1.5%. Немного хуже оказывается разрешение многослойной структуры $\text{LuB}_2/\text{V}_4\text{C}$ (Рис. 5).

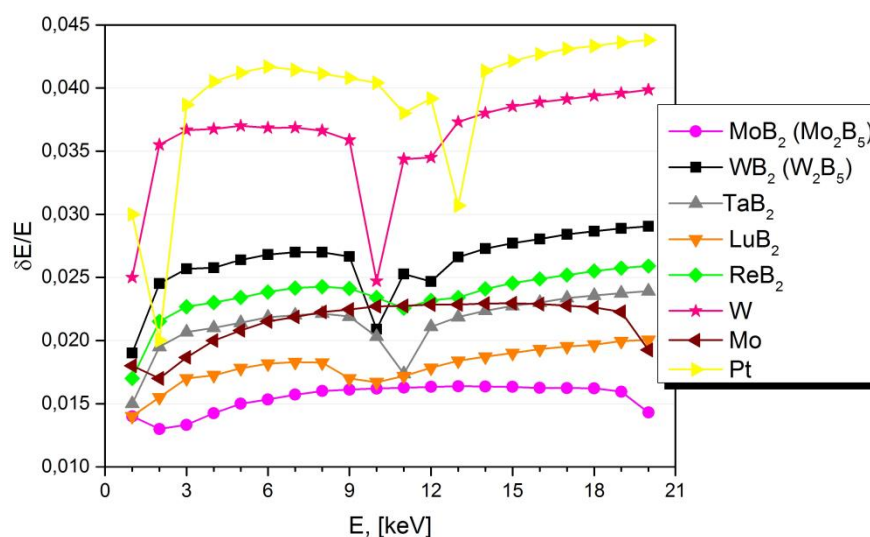


Рисунок 5. Энергетическое разрешение $\delta E/E$ МРЗ на основе исследуемых материалов в диапазоне энергий 1-20 кэВ. Во всех случаях в качестве материала «прозрачного» слоя используется V_4C . Символами обозначены расчетные значения, линии – линейная интерполяция полученных данных.

В заключение данной главы приводится сравнение исследуемых материалов по параметру $R^2\Delta E$, который определяет производительность систем двойной монохроматизации с широкой полосой пропускания. Показано, что наибольшие значения демонстрируют многослойные структуры Pt/V_4C , W/V_4C , а также Mo/V_4C . Следом располагаются структуры $WB_2(W_2B_5)/V_4C$ и ReB_2/V_4C . Последние оказываются предпочтительными по сравнению с Mo/V_4C в области низких энергий 3-9 кэВ. Однако в высокоэнергетической части спектра 10-19 кэВ предпочтительней оказывается уже структура Mo/V_4C за счет отсутствия краев поглощения у молибдена при данных энергиях.

В заключении сформулированы выводы по диссертационной работе:

1. Для описания низкоэнергетической динамики решетки ККС с иерархией масс и/или взаимодействий разработана модель «суператома», основанная на выделении групп сильносвязанных атомов с последующей их заменой на «суператом» с массой, равной сумме масс атомов, входящих в кластер.

2. Модель «суператома» была успешно применена для описания характерных особенностей динамики решетки следующих ККС: LaB_6 , SmB_6 , DyB_6 , ZrB_{12} , YbB_{12} , LuB_{12} и $LaAl_2$. Получены следующие результаты:

- С высокой точностью описаны характерные особенности низкоэнергетической динамики решетки гекса- и додекаборидов, а именно дисперсия «погремушечной» моды, аномальное смягчение продольных акустических фононов в DyB_6 , GdB_6 и

TbV₆. Для систем LaV₆, SmV₆ получено удовлетворительно описание низкоэнергетических оптических фононов.

- В рамках МС проведен расчет решеточного вклада в низкотемпературную теплоемкость ККС LuV₁₂. Установлено, что при температурах до ~ 100 К расчет существенно лучше согласуется с экспериментальными данными по сравнению с результатами, полученными в рамках модели Дебая.
- Полученные в рамках моделирования динамики решетки систем DyV₆, GdV₆ и TbV₆ отрицательные значения силовых констант взаимодействия между атомами редкоземельных элементов во 2-ой или 3-ей координационных сферах, вкупе с фактами аномального смягчения продольных акустических фононов и ряда модулей упругости, указывают на динамическую нестабильность кристаллической решетки данных соединений в семействе направлений {110} и {111}. Предположение частично подтверждается низкотемпературным фазовым переходом немагнитной природы в DyV₆ и отсутствием кристаллических соединений типа RV₆ с трехвалентными ионами редкоземельных элементов, начиная с Er.
- Установлено, что отсутствие динамической нестабильности кристаллической решетки в гексаборидах начала ряда лантаноидов обуславливается относительно сильным взаимодействием борной и редкоземельной подрешеток, которое ослабевает в дальнейшем по мере движения по ряду лантаноидов вероятно из-за эффекта лантаноидного сжатия.
- На примере фаз Лавеса LaAl₂ и YNi₂, для которых были измерены спектры неупругого рассеяния нейтронов и получены обобщенные функции плотности фононных, были изучены границы применимости МС. Для системы LaAl₂ расчетная ПФС хорошо согласуется с экспериментальными данными и удовлетворительно описывает характерные особенности фононного спектра. Сделан вывод, что МС можно применять для расчета динамических свойств ККС, состоящих из атомов с существенной разницей масс, даже при отсутствии сильной иерархии межатомных взаимодействий.

3. На примере систем Sm_{0.80}V₆ и Sm_{1-x}La_xV₆ (x=0, 0.10, 0.22, 0.50) показано, что температурные зависимости аномального отрицательного вклада в КТР промежуточно-валентных систем могут быть описаны небольшим числом параметров в рамках феноменологических моделей Вейсса и Аптекаря-Понятовского.

4. Согласно расчетам в рамках модели Вейсса смещение минимума температурной зависимости аномального вклада в КТР соединений Sm_{1-x}La_xV₆ (x=0, 0.1, 0.22, 0.5) в

область более высоких температур при увеличении концентрации атомов лантана объясняется увеличивающейся разницей энергии между двумя атомными состояниями самария. При этом полученное абсолютное значение энергетического интервала $\Delta E \sim 12$ мэВ для SmB_6 достаточно хорошо коррелирует с энергией спиновых возбуждений в SmB_6 , равной, по данным различных источников, 13-14 мэВ.

5. Исследована возможность создания бинарных композитных материалов с близким к нулю тепловым расширением на базе каркасно-кластерных f -электронных систем с промежуточной валентностью. Показано, что расчетные значения объемных долей компонент подобных композитов значительно варьируются в зависимости от того, какая модель используется в расчете. Установлена качественная зависимость КТР композита от размера частиц валентно-нестабильной ККС.

5. Проведен количественный анализ влияния атомных и твердотельных свойств каркасно-кластерных соединений бора на их оптическую производительность в контексте преломляющей рентгеновской оптики. Получены следующие результаты:

- На примере системы YB_{66} показано, что в соединениях с высокой концентрацией бора наличие элементов 4-го и выше периодов Периодической таблицы критически сказывается на величине эффективной апертуры СПРЛ.
- Кубическая фаза нитрида бора наряду с алмазом является оптимальным материалом для СПРЛ при энергиях свыше 25 кэВ. Данные материалы обеспечивают близкую к бериллию эффективную апертуру, а из-за их высокой плотности для обеспечения необходимого фокусного расстояния требуется практически в 3 раза меньшее количество единичных элементов в СПРЛ.

6. Проведен количественный анализ влияния атомных и твердотельных свойств соединений бора, обладающих двумерным ковалентно-связанным каркасом, на их оптическую производительность в контексте отражающей рентгеновской оптики на базе МРЗ. Получены следующие результаты:

- Структуры $\text{MoB}_2(\text{Mo}_2\text{B}_5)/\text{B}_4\text{C}$ характеризуются высоким коэффициентом отражения РИ (до 86 %) и высоким энергетическим разрешением (в среднем 1.5%) в широком диапазоне энергий 1-19 кэВ.
- Структуры $\text{WB}_2(\text{W}_2\text{B}_5)/\text{B}_4\text{C}$ перспективны для систем двойной монохроматизации с высокой полосой пропускания, обеспечивая высокие значения параметра $R^2\Delta E$ в области низких энергий 3-9 кэВ.

По результатам работы получен патент на изобретение №2676537 с названием «Композитный материал с инварными свойствами».

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Smith H.G. Experimental study of lattice dynamics in LaB_6 and YbB_6 / H.G. Smith, G. Dolling, S. Kunii, et al. // *Solid State Commun.* – 1985. - V. 53 - PP. 15-19.
2. Iwasa K. Renormalized motion of dysprosium atoms filling boron cages of DyB_6 / K. Iwasa, K. Kuwahara, Y. Utsumi, et al. // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 2012. - V. 81. – P. 113601.
3. Iwasa K. Motion of the guest ion as precursor to the first-order phase transition in the cage system GdB_6 / K. Iwasa, R. Igarashi, K. Saito, et al. // *Phys. Rev. B.* – 2011. - V. 84. – P. 214308.
4. Iwasa K. Universality of anharmonic motion of heavy rare-earth atoms in hexaborides / K. Iwasa, F. Iga, A. Yonemoto, et al. // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 2014. - V. 83. – P. 094604.
5. Weiss R.J. The origin of the Invar effect / R.J. Weiss // *Proc. Phys. Soc.* – 1963. - V. 82. – P. 281.
6. Ponyatovsky E.G. The metastable T - P phase diagram and anomalous thermodynamic properties of supercooled water / E.G. Ponyatovsky, V.V. Sinitsyn, T.A. Pozdnyakova // *J. of Chemical Physics.* – 1998. - V. 109, - P. 2413.
7. Mizumaki M. Temperature dependence of Sm valence in SmB_6 studied by X-ray absorption spectroscopy / M. Mizumaki, S. Tsutsui, F. Iga // *Journal of Physics: Conference Series.* – 2009. - V. 176. – P. 012034
8. Gabani S. Investigation of mixed valence state of $\text{Sm}_{1-x}\text{B}_6$ and $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{B}_6$ by XANES / S. Gabani, K. Flachbart, J. Bednarcik, E. Welter, V. Filipov, N. Shitsevalova // *Acta Physica Polonica A.* – 2014. - V. 126. – P. 338.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в журналах, входящих в базы данных международных индексов научного цитирования Scopus и Web of Science

A1. Serebrennikov D.A. Analysis of the crystal lattice instability for cage-cluster systems using the superatom model / D.A. Serebrennikov, E.S. Clementyev, P.A. Alekseev // JETP. – 2016. - V. 3. - PP. 452-460.

A2. Serebrennikov D. Optical performance of materials for X-ray refractive optics in the energy range 8-100 keV / D. Serebrennikov, E. Clementyev, A. Semenov, A. Snigirev // J. Synchr. Rad. – 2016. - V. 23. - PP. 1315-1322.

A3. Serebrennikov D.A. Simple superatom model for lattice dynamics of dodecaborides RB_{12} (R = Zr, Yb, Lu) / D.A. Serebrennikov, E.S. Clementyev, P.A. Alekseev // J. of Alloys and Compounds. – 2017 - V. 726 - PP. 323-329.

A4. Serebrennikov D.A. Analysis of anomalous negative magnetic contribution to thermal expansion in $Sm_{0.80}B_6$ and pseudobinary compounds $Sm_{1-x}La_xB_6$ (x = 0, 0.10, 0.22, 0.50) / D.A. Serebrennikov, E.S. Clementyev, P.A. Alekseev // J. of Magnetism and Magnetic Materials. – 2019. – V. 470. - PP. 131-134.

Статьи, опубликованные в сборниках тезисов и трудах конференций:

A5. Серебренников Д.А. Композитные инвары на основе валентно-нестабильных каркасно-кластерных систем / Д.А. Серебренников, Е.С. Клементьев, П.А. Алексеев // Современные проблемы металловедения: сборник трудов IV Всероссийской молодежной школы-конференции. - Севастополь, Респ. Крым, 2016. - С. 44 – 52.

A6. Серебренников Д.А. Исследование оптимальных материалов для преломляющей рентгеновской оптики в диапазоне энергий 8-100 кэВ / Д.А. Серебренников, Е.С. Клементьев, А.А. Снигирев, Ю.И. Дудчик // Сборник трудов конференции «Прикладные проблемы оптики, информатики, радиофизики и физики конденсированного состояния». - Минск, Беларусь, 2017. - С. 139-141.

A7. Дудчик Ю.И. Фокусировка рентгеновских лучей с использованием короткофокусной преломляющей рентгеновской линзы / Ю.И. Дудчик, Д.А. Серебренников, П.А. Ершов, М.В. Поликарпов, Н.Б. Климова, А.Ю. Гойхман, А.А. Снигирев // Сборник трудов конференции «Прикладные проблемы оптики, информатики, радиофизики и физики конденсированного состояния». - Минск, Беларусь, 2017. - С. 55-57.

A8. Серебренников Д.А. Функциональные нанокластерные материалы на основе бора / Д.А. Серебренников, Е.С. Клементьев, П.А. Алексеев // Сборник тезисов

конференции «Smart Nanomaterials and X-ray Optics 2015: Modeling, Synthesis and Diagnostics». - Ростов-на-Дону, Россия, 2015. - С. 121-122.

A9. Серебренников Д.А. Аномалии динамики решетки гексаборидов редкоземельных металлов / Д.А. Серебренников, Е.С. Клементьев, П.А. Алексеев // Сборник тезисов школы ПИЯФ по физике конденсированного состояния. - Зеленогорск, Россия, 2016 - С. 40.

A10. Serebrennikov D. Optimization of optical performance of refractive X-ray optics / D. Serebrennikov, E. Clementyev, A. Snigirev // Сборник тезисов конференции «International Conference on X-ray optics, detectors, sources, and their applications». - Иокогама, Япония, 2016. - С. 52.

A11. Serebrennikov D. Optical performance of materials based on carbon and boron for refractive X-ray optics / D. Serebrennikov, E. Clementyev // Сборник тезисов конференции «Nanocarbon for Optic and Electronics». - Калининград, Россия, 2016. - С. 108.

A12. Serebrennikov D. Characterization of materials for refractive X-ray optics / D. Serebrennikov, E. Clementyev, A. Snigirev // Сборник тезисов конференции «Smart Nanomaterials and X-ray Optics 2015: Modeling, Synthesis and Diagnostics». - Калининград, Россия, 2016. - С. 48.

A13. Серебренников Д.А. Характеристики материалов для преломляющей рентгеновской оптики / Д.А. Серебренников, Е.С. Клементьев, А.А. Снигирев - Сборник тезисов 14-ой Курчатовской молодежной научной школы. - Москва, Россия, 2016. - С. 286.

A14. Серебренников Д.А. Инвариантный эффект в системах на основе 4f- и 5f-электронных гомологов / Д.А. Серебренников, Е.С. Клементьев, П.А. Алексеев // Сборник тезисов 14-й Курчатовской молодежной научной школы. - Москва, Россия, 2016. - С. 287.

A15. Серебренников Д.А. Исследование динамики решетки и термоэлектрических свойств гекса- и додекаборидов f- и d-элементов / Д.А. Серебренников, Е.С. Клементьев, П.А. Алексеев // Сборник тезисов Первого российского кристаллографического конгресса. - Москва, Россия, 2016. - С. 109.

A16. Serebrennikov D. Investigation of anomalous lattice dynamics of rare earth hexaborides / D. Serebrennikov // Сборник тезисов конференции «RACIRI: Advanced materials design at X-ray and neutron facilities» - Ронебю/Лунд, Швеция, 2017 - С. 69

A17. Serebrennikov D. Analysis of anomalous negative magnetic contribution to thermal expansion in $\text{Sm}_{0.80}\text{B}_6$ and pseudobinary compounds $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{B}_6$ ($x = 0, 0.10, 0.22, 0.50$) / D. Serebrennikov, E. Clementyev, P. Alekseev // Сборник тезисов конференции «IVCM-2017». – Светлогорск, Россия, 2017 - С. 157.