

Температурная зависимость теплоемкости и постоянной решетки гексаборидов лантана и самария

© Н.Н. Сирота, В.В. Новиков, В.А. Винокуров, Ю.Б. Падерно

Брянский педагогический институт,
241036 Брянск, Россия

(Поступила в Редакцию 21 апреля 1998 г.)

Экспериментально определены температурные изменения изобарной теплоемкости и межплоскостного расстояния [411] гексаборидов лантана и самария в области температур 5–300 К. Рассчитаны температурные зависимости параметров кристаллической решетки и коэффициентов термического расширения $\alpha(T)$.

В настоящей работе сообщаются результаты экспериментального изучения температурной зависимости теплоемкости и периодов идентичности гексаборидов лантана и самария в области температур от гелиевых до комнатных (4.2–300 К).

Температурные зависимости теплоемкости и электросопротивления гексаборида лантана были изучены ранее (см., например, [1,2]).

Данные о температурной зависимости физических свойств SmB_6 приводятся в работах [3–5] (см. также ссылки там).

Систематических низкотемпературных рентгенографических исследований межатомных расстояний в LaB_6 и SmB_6 ранее не производилось.

В области низких температур в SmB_6 имеют место своеобразные изменения валентного состояния ионов самария, характера межатомного взаимодействия (в частности, переход от полупроводниковой к металлической проводимости), обуславливающие появление аномалий температурной зависимости ряда его физических характеристик. Перечисленные обстоятельства придают особый интерес и актуальность изучению его свойств.

Для проведения низкотемпературных калориметрических и рентгенографических измерений были приготовлены монокристаллические и порошкообразные образцы.

Кусочками монокристалла SmB_6 заполнялась медная ампула калориметра при определении теплоемкости $C_p(T)$. Из растертого в порошок монокристалла приготовлялся образец для рентгенографических измерений.

Измерения температурной зависимости теплоемкости SmB_6 производились в низкотемпературном калориметре типа Нернста–Стрелкова, описанном в работе [6]. Измерения осуществлялись адиабатическим методом с периодическим вводом тепла по описанной ранее методике. В интервале температур 5–20 К измерения проводились через каждые 0.5–1 К, в интервале 20–300 К — через 2–5 К. Погрешность измерений при 5–20 К составила около 1% при более высоких температурах (20–300 К) она не превышала 0.3%.

На рис. 1 приведена кривая температурной зависимости теплоемкости SmB_6 , на которой указаны экспериментальные точки. Разброс экспериментальных точек по отношению к сглаженной кривой меньше, чем ве-

личина расчетной погрешности. На этом же рисунке представлена температурная зависимость теплоемкости гексаборида лантана по данным нашей работы [1].

К абсолютному нулю зависимость молярной теплоемкости SmB_6 $C_p(T)$ экстраполирована по соотношению $C_p \simeq C_v = 3.6 \cdot 10^{-2}T + 2.61 \cdot 10^{-4}T^3$, что соответствует значению характеристической температуры при абсолютном нуле $\Theta_0 = 374$ К. В работе [7] для гексаборида самария из ультразвуковых измерений получено значение $\Theta_0 = 373$ К. В отличие от кривых $C_p(T)$ гексаборидов празеодима [7], неодима [8] и большинства других редкоземельных элементов в интервале 5–20 К у SmB_6 не отмечается достаточно четко выраженного магнитного перехода.

Рентгенографические измерения проводились в низкотемпературной камере по описанной ранее методике [9]. Исследуемые образцы предварительно проверены на однофазность и отсутствие текстуры. Измерения межатомного расстояния производились по положению центра тяжести рефлекса (411). Во всем температурном интервале 4.2–320 К погрешность измерений не превышала $6 \cdot 10^{-5}$ Å. Разброс экспериментальных точек по отношению к сглаженной кривой $d_{411}(T)$ для LaB_6 и SmB_6 был меньше расчетной погрешности. Каждое значение $d_{411}(T)$ определено в Å до шестого знака после запятой.

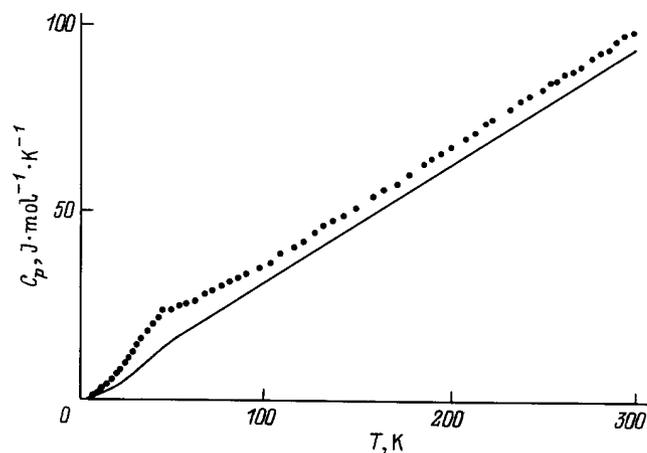


Рис. 1. Теплоемкость SmB_6 (точки) и LaB_6 (сплошная линия).

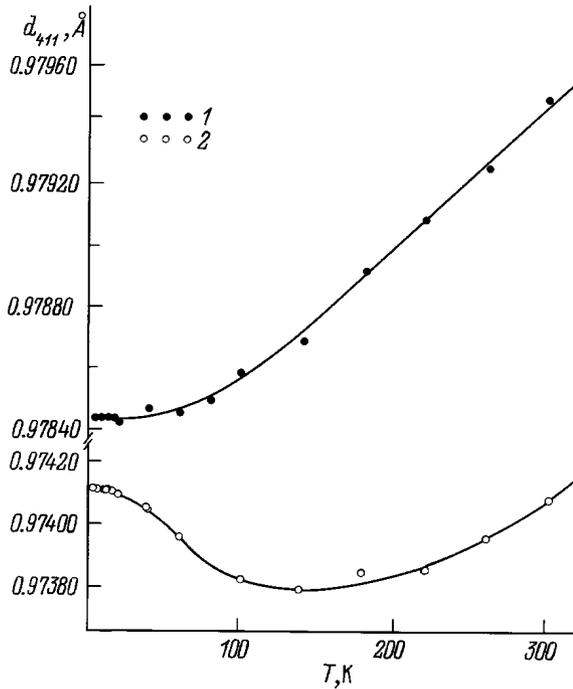


Рис. 2. Межплоскостное расстояние d_{411} . 1 — LaB_6 , 2 — SmB_6 .

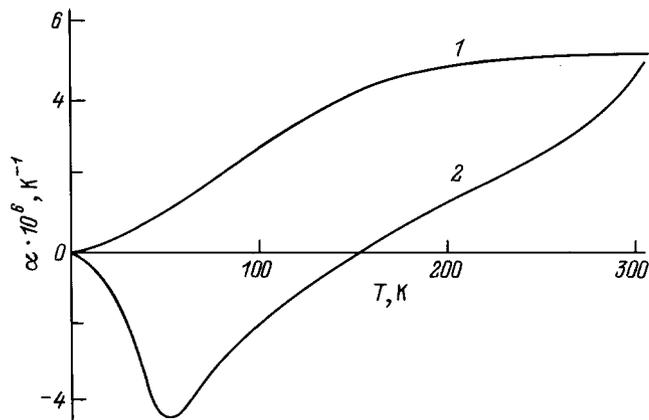


Рис. 3. Коэффициент линейного термического расширения. 1 — LaB_6 , 2 — SmB_6 .

На рис. 2 представлены экспериментальные величины $d_{411}(T)$ для LaB_6 и SmB_6 в области температур 4.2–320 К.

В таблице приведены расчетные величины периода решетки a LaB_6 и SmB_6 и объемные коэффициенты теплового расширения в изученном интервале температур.

LaB_6 и SmB_6 имеют сходные кристаллические структуры с кубической элементарной ячейкой типа CzCl , тензорная поверхность их коэффициента линейного теплового расширения имеет форму сферы, радиус которой не зависит от направления.

На рис. 3 показаны кривые температурной зависимости коэффициента линейного теплового расширения $\alpha(T)$ изученных гексаборидов, определенные по рефлексу (411). Как видно из рисунков, межплоскостное расстояние d_{411} и термический коэффициент линейного теплового расширения LaB_6 плавно возрастают во всем температурном интервале 4.2–320 К, при этом при всех температурах $\alpha > 0$. При температурах выше 250 К кривая $\alpha(T)$ сравнительно медленно возрастает с увеличением температуры.

В отличие от гексаборида лантана у SmB_6 , начиная с 8 К, межатомное расстояние d_{411} и соответственно постоянная решетки a уменьшаются; происходит сжатие решетки и уменьшение удельного объема вплоть до температуры 150 К, выше которой начинается увеличение d_{411} . Лишь вблизи 300 К величина d_{411} становится равной значению d_{411} при $T \rightarrow 0$.

Коэффициент линейного теплового расширения SmB_6 , начиная с 4 К, приобретает отрицательное значение, достигая минимума при 55 К. Величина $\alpha(T)$ при 145 К достигает нулевого значения, изменяет знак и при температурах около 300 К становится близкой значению $\alpha(T)$ LaB_6 .

Существенное различие в температурной зависимости коэффициентов линейного теплового расширения α_{LaB_6} и α_{SmB_6} обусловлено в первую очередь различием в характере межатомной химической связи этих гексаборидов.

Параметры кристаллической решетки a и объемные коэффициенты термического расширения β гексаборидов лантана и самария

T, K	LaB ₆		SmB ₆	
	a, Å	β · 10 ⁶ , K ⁻¹	a, Å	β · 10 ⁶ , K ⁻¹
4.2	4.15112	0.15	4.13281	-0.24
10	4.15112	0.27	4.13280	-1.50
20	4.15114	0.72	4.13276	-3.15
30	4.15116	1.44	4.13267	-7.98
40	4.15118	2.16	4.13254	-11.13
50	4.15121	3.21	4.13237	-13.44
60	4.15127	4.26	4.13216	-13.80
70	4.15134	5.43	4.13199	-11.88
80	4.15143	6.75	4.13187	-9.60
90	4.15153	7.92	4.13174	-7.38
100	4.15168	9.09	4.13165	-5.91
120	4.15193	10.89	4.13155	-3.30
140	4.15228	12.66	4.13148	-0.93
160	4.15265	13.77	4.13149	0.99
180	4.15305	14.43	4.13153	2.76
200	4.15345	14.70	4.13163	4.53
220	4.15384	14.85	4.13178	5.91
240	4.15427	15.00	4.13195	6.78
260	4.15471	15.12	4.13216	8.37
280	4.15510	15.30	4.13240	10.08
300	4.15553	15.54	4.13284	13.44
320	4.15597	15.72	4.13305	

Как видно из сопоставления температурной зависимости электропроводности LaB_6 и SmB_6 , гексаборид лантана обладает электропроводностью металлического типа, в то время как гексаборид самария при низких температурах является донорным полупроводником [2].

Уменьшение удельного объема при повышении температуры и отрицательный коэффициент теплового расширения при низких температурах, проявляющийся у SmB_6 , являются типичными особенностями веществ с ковалентной связью, в том числе полупроводников типа алмаза: Si, Ge, $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$, $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{IV}}$ и др. [10].

Работа поддержана Министерством общего и профессионального образования Российской Федерации (грант № 97-5-1.1-25).

Список литературы

- [1] Н.Н. Сирота, В.В. Новиков, В.А. Винокуров, Ю.Б. Падерно. ЖФХ, в печати.
- [2] Ю.Б. Падерно, В.В. Новиков, Е.С. Гарф. Порошковая металлургия, *11* (83), 70 (1969).
- [3] Е.С. Коновалова, Ю.Б. Падерно, В.Е. Ячменёв, Е.М. Дудник. Неорган. материалы **14**, *12*, 2191 (1978).
- [4] A. Tamaki, T. Goto, S. Kunii, M. Kasaya, T. Suzuki, T. Fujimura, T. Kasuya. *J. Magn. Magn. Mater.* **47&48**, 496 (1985).
- [5] S. Nakamura, T. Goto, S. Kunii, M. Kasaya, T. Suzuki, T. Fujimura, T. Kasuya. *J. Magn. Magn. Mater.* **76&77**, 312 (1988).
- [6] N.N. Sirota, A.M. Antjiuchov, V.V. Novikov, V.A. Fjodorov. *Cryst. Res. Technol.* **17**, *3*, 279 (1982).
- [7] T. Kasuya, M. Kasaya, T. Kagehara, T. Fujuta, T. Goto, A. Tamaki, M. Taciigawa, H. Yasuoka. *J. Magn. Magn. Mater.* **31–34**, 447 (1983).
- [8] Н.Н. Сирота, В.В. Новиков, С.В. Антипов. ФТТ **39**, *5*, 913 (1997).
- [9] Н.Н. Сирота, А.А. Сидоров. ДАН СССР. **284**, *5*, 1111 (1985).
- [10] С.И. Новикова. Тепловое расширение твердых тел. Наука, М. (1974). С. 292.