

Температура Дебая и параметр Грюнайзена системы $\text{CaLa}_2\text{S}_4\text{--La}_2\text{S}_3$

© С.М. Лугуев, Н.В. Лугуева, Ш.М. Исмаилов

Институт физики Дагестанского научного центра Российской академии наук,
367003 Махачкала, Россия

E-mail: kamilov@datacom.ru

(Поступила в Редакцию 30 августа 2001 г.)

Выполнено экспериментальное исследование коэффициента теплового расширения (КТР) системы твердых растворов $\text{CaLa}_2\text{S}_4\text{--La}_2\text{S}_3$ при 300 К. По данным КТР определены температура Дебая, параметр Грюнайзена, коэффициент изотермической сжимаемости образцов исследованной системы. Показано, что по мере заполнения в La_2S_3 катионных вакансий ионами кальция температура Дебая снижается, коэффициент изотермической сжимаемости возрастает, а параметр Грюнайзена остается неизменным для всех составов системы $\text{CaLa}_2\text{S}_4\text{--La}_2\text{S}_3$. Установлена корреляция между ионными радиусами Ca^{2+} , La^{3+} , изменением концентрации катионных вакансий, жесткостью решетки и температурой Дебая, параметром Грюнайзена, коэффициентом изотермической сжимаемости исследованных образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 01-02-16283).

Исследование коэффициента теплового расширения α позволяет получить данные о характеристической температуре Дебая Θ и параметре Грюнайзена γ . Температура Дебая, как известно, определяется максимальной частотой колебаний кристаллической решетки. Поскольку $\Theta \sim \sqrt{\beta/M}$, где β — коэффициент квазиупругой связи, M — среднеатомный вес, по величине Θ можно судить о силе химической связи в кристалле [1]. Параметр Грюнайзена характеризует ангармонизм колебаний атомов кристаллической решетки (в гармоническом приближении $\gamma = 0$). Следовательно, Θ и γ являются характеристиками, позволяющими выявить особенности межатомных связей и получить информацию о динамических свойствах кристалла.

Материалы на основе твердых растворов $\text{CaLa}_2\text{S}_4\text{--La}_2\text{S}_3$ перспективны для применения в инфракрасной технике [2], но мало изучены. Данных о Θ и γ этих соединений в известной нам литературе нет, за исключением граничного состава системы $\text{--La}_2\text{S}_3$, для которого имеются сведения о Θ [3,4].

La_2S_3 кристаллизуется в структуре Th_3P_4 с большим числом вакансий в катионной подрешетке: каждый девятый катионный узел вакантен. По электрическим свойствам La_2S_3 — диэлектрик. Катионные вакансии могут заполняться как трехвалентными или двухвалентными ионами редкоземельного металла (РЗМ), так и двухвалентными ионами щелочно-земельных металлов. При заполнении катионных вакансий трехвалентными ионами РЗМ, в частности La^{3+} , в образовании химической связи участвуют два валентных электрона, третий электрон переходит в зону проводимости. В результате состав La_3S_4 , в котором все катионные вакансии заполнены, имеет металлическую проводимость. Если катионные вакансии заполняются двухвалентными ионами, например Ca^{2+} , свободных электронов в соединении нет, и вещество остается диэлектриком. Все составы системы $\text{CaLa}_2\text{S}_4\text{--La}_2\text{S}_3$ сохраняют структуру Th_3P_4 [5]. Соединения со структурой Th_3P_4 имеют ионно-ковалентный

тип межатомной связи [3]. В них сочетается ионно-ковалентная связь металл–сера и ковалентная связь сера–сера. При заполнении катионных вакансий ионами кальция образуются новые ионно-ковалентные связи Ca--S , на которые отвлекаются электроны ковалентной связи S--S , в результате этого химическая связь в соединениях ослабевает.

С целью получения данных о Θ и γ , изучения характера межатомных связей и определения их зависимостей от состава соединения нами были выполнены измерения α образцов системы $\text{CaLa}_2\text{S}_4\text{--La}_2\text{S}_3$. Исследования проводились на образцах, полученных в соответствии с методикой [6]. По данным рентгеноструктурного анализа все исследованные образцы имели структуру Th_3P_4 . Измерения α выполнялись на кварцевом dilatометре с емкостным датчиком [7].

Полученные при 300 К результаты измерения α образцов системы $\text{CaLa}_2\text{S}_4\text{--La}_2\text{S}_3$ приведены на рис. 1. Здесь же представлены имеющиеся в литературе данные для коэффициента теплового расширения La_2S_3 [8] и CaLa_2S_4 [2], которые близки по величине к значениям, найденным в настоящей работе. На этом же рисунке приведены данные о параметре решетки a исследованной нами системы твердых растворов [6]. Из рис. 1 видно, что при уменьшении параметра решетки в системе $\text{CaLa}_2\text{S}_4\text{--La}_2\text{S}_3$ коэффициент теплового расширения растет. Обычно уменьшение a свидетельствует об усилении межатомного взаимодействия, что приводит к уменьшению α . В исследованной системе при добавлении CaS к La_2S_3 ионы Ca^{2+} не только заполняют катионные вакансии, но и частично замещают ионы La^{3+} . Ионный радиус Ca^{2+} значительно меньше ионного радиуса La^{3+} , что обуславливает уменьшение межатомного расстояния. В то же время разность электроотрицательностей кальция и серы больше разности электроотрицательностей лантана и серы; следовательно, связь Ca--S более ионная, чем связь La--S . Таким образом, в системе $\text{CaLa}_2\text{S}_4\text{--La}_2\text{S}_3$ при заполнении катионных вакансий ионами кальция

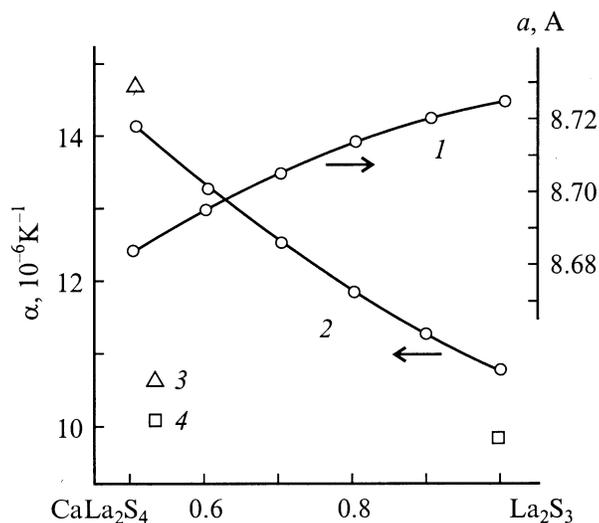


Рис. 1. Зависимости от состава параметра решетки [6] (1) и коэффициента теплового расширения (2) соединений системы $\text{CaLa}_2\text{S}_4\text{-La}_2\text{S}_3$. 3, 4 — данные для коэффициента теплового расширения CaLa_2S_4 [2] и La_2S_3 [8] соответственно.

уменьшается параметр решетки и ослабляется межатомная связь. Этим и объясняется отсутствие корреляции зависимостей от состава α и a соединений исследованной системы.

Температура Дебая CaLa_2S_4 определялась как из экспериментальных данных о α , так и из имеющихся в литературе [9] данных об упругих параметрах этого соединения. Коэффициент теплового расширения и температура Дебая связаны между собой соотношением [10,11]

$$\Theta = \frac{C}{V_a^{1/3} \sqrt{\bar{A}} \alpha}, \quad (1)$$

где C — постоянная для изоструктурных соединений, \bar{A} — среднеквадратичный атомный вес, V_a — объем, приходящийся на один атом. Коэффициент C определен из эмпирической зависимости между α и температурой плавления [12], полученной для полупроводников РЗМ со структурой Th_3P_4 , и из формулы Линдемана [13]. Расчет температуры Дебая для CaLa_2S_4 по формуле (1) с использованием экспериментальных данных для α показал, что $\Theta = 273$ К. С другой стороны, температура Дебая выражается через параметры упругости формулой [14]

$$\Theta = B \chi^{-1/2} \bar{M}^{-1/3} \rho^{-1/6}, \quad (2)$$

где B — постоянная, ρ — плотность. Данные для ρ взяты из [9]. Коэффициент изотермической сжимаемости χ в (2) определен из коэффициента Пуассона ν и модуля Юнга E по формуле [15]

$$\chi = -\frac{3(1-2\nu)}{E}. \quad (3)$$

На основании данных ν и E для CaLa_2S_4 , приведенных в [2], по формулам (3) и (2) найдена температура

Дебая этого соединения: $\Theta = 284$ К, что согласуется с величиной Θ , полученной из экспериментальных значений α . Такое совпадение позволило нам определить по формуле (1) температуру Дебая остальных составов системы $\text{CaLa}_2\text{S}_4\text{-La}_2\text{S}_3$, для которых сведений об упругих параметрах нет.

Полученные для исследованных образцов зависимости Θ от числа вакансий в элементарной ячейке представлены на рис. 2. Как видно из этого рисунка, температура Дебая образцов снижается при заполнении катионных вакансий ионами кальция. Аналогичное снижение Θ при заполнении катионных вакансий наблюдалось также в изоструктурных $\text{CaLa}_2\text{S}_4\text{-La}_2\text{S}_3$ системах $\text{La}_3\text{S}_4\text{-La}_2\text{S}_3$ [4] и $\text{La}_3\text{Te}_4\text{-La}_2\text{Te}_3$ [16]. Необычный на первый взгляд факт снижения Θ с уменьшением дефектности соединения может быть обусловлен уменьшением, как отмечалось выше, ковалентной составляющей связи при заполнении катионных вакансий.

На рис. 2 приведены данные для Θ образцов системы $\text{La}_3\text{S}_4\text{-La}_2\text{S}_3$, определенные из измерений теплоемкости [4]. В системе $\text{La}_3\text{S}_4\text{-La}_2\text{S}_3$ при заполнении катионных вакансий ионами La^{3+} , начиная с состава $\text{La}_{\text{S}1.42}$, наблюдается резкое падение температуры Дебая с уменьшением числа вакансий. Авторы [4] объясняют снижение Θ при переходе от сильно дефектного La_2S_3 к бездефектному La_3S_4 ослаблением химической связи за счет экранирования межатомного взаимодействия свободными электронами, концентрация которых растет с заполнением катионных вакансий ионами La^{3+} . В области, где число вакансий в элементарной ячейке больше 0,8, значения Θ обеих систем близки по величине и изменяются подобным образом при изменении числа вакансий. В этой области составов концентрация свободных электронов в системе $\text{La}_3\text{S}_4\text{-La}_2\text{S}_3$ еще недостаточно велика, и экранирование ими химической связи не является решающим фактором. Снижение температуры Дебая в указанной области составов связано

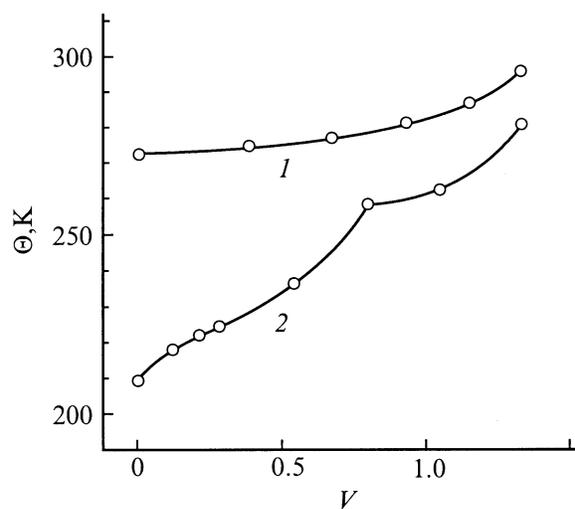


Рис. 2. Зависимости температуры Дебая от числа катионных вакансий в элементарной ячейке соединений систем $\text{CaLa}_2\text{S}_4\text{-La}_2\text{S}_3$ (1) и $\text{La}_3\text{S}_4\text{-La}_2\text{S}_3$ (2) [4].

Температура Дебая, параметр Грюнайзена и коэффициент изотермической сжимаемости системы $\text{CaLa}_2\text{S}_4\text{-La}_2\text{S}_3$ при 300 К

Состав	Θ , К	γ	χ , 10^{-11} Pa^{-1}
La_2S_3	297	1.60	1.17
$0.9\text{La}_2\text{S}_3\text{-}0.1\text{CaS}$	288	1.60	1.23
$0.8\text{La}_2\text{S}_3\text{-}0.2\text{CaS}$	281	1.59	1.28
$0.7\text{La}_2\text{S}_3\text{-}0.3\text{CaS}$	277	1.60	1.34
$0.6\text{La}_2\text{S}_3\text{-}0.4\text{CaS}$	275	1.59	1.42
CaLa_2S_4	273	1.60	1.50

в основном с увеличением среднего атомного веса при заполнении катионных вакансий ионами La^{3+} . В системе $\text{CaLa}_2\text{S}_4\text{-La}_2\text{S}_3$ нет экранирования межатомной связи свободными электронами, а среднеатомный вес уменьшается при заполнении катионных вакансий. Уменьшение среднеатомного веса должно было бы привести к увеличению Θ . По-видимому, при заполнении катионных вакансий ионами Ca^{2+} химическая связь ослабляется сильнее, чем при заполнении ионами La^{3+} , без учета ее экранирования свободными электронами.

Параметр Грюнайзена мы находили из соотношения

$$\gamma = \frac{3\alpha V_a}{C_v \chi}, \quad (4)$$

где C_v — атомарная теплоемкость при постоянном объеме. Поскольку экспериментальных данных о теплоемкости исследованных соединений, кроме граничного состава La_2S_3 , в известной нам литературе нет, значения C_v определялись по интерполяционной формуле Дебая [17]

$$C_v = 3k \left\{ D \left(\frac{\Theta}{T} \right) - \frac{\Theta}{T} D' \left(\frac{\Theta}{T} \right) \right\}, \quad (5)$$

где k — постоянная Больцмана, D — функция Дебая. Правомерность использования рассчитанных по формуле (5) значений C_v подтверждает совпадение данных по теплоемкости, определенных с помощью (5), с результатами экспериментального исследования теплоемкости La_2S_3 [18]. Расчеты параметра Грюнайзена по формуле (4) с использованием данных по упругим параметрам [2], экспериментальных данных по α и данных по C_v , полученных из (5), показали, что для CaLa_2S_4 параметр $\gamma = 1.60$. Для остальных составов, для которых нет данных по упругим параметрам, коэффициент изотермической сжимаемости был определен из следующего соотношения [10]:

$$\alpha V_a = K \chi. \quad (6)$$

В (6) K — константа для данного класса веществ. Численное значение K находилось по данным α и χ для CaLa_2S_4 . Полученные из (6) значения χ позволили определить γ для остальных составов системы $\text{CaLa}_2\text{S}_4\text{-La}_2\text{S}_3$. Эти значения χ и γ системы $\text{CaLa}_2\text{S}_4\text{-La}_2\text{S}_3$ приведены в таблице. Параметр Грюнайзена в пределах исследованной системы, как показали

расчеты, остается практически неизменным. Такое постоянство γ , по-видимому, связано с тем, что при уменьшении числа вакансий в кристалле снижается среднеатомный вес (фактор, уменьшающий ангармонизм межатомных взаимодействий) и возрастает степень ионности химической связи (фактор, увеличивающий ангармонизм).

Таким образом, экспериментальное исследование коэффициента теплового расширения позволило определить характеристическую температуру Дебая, параметр Грюнайзена и коэффициент изотермической сжимаемости соединений системы $\text{CaLa}_2\text{S}_4\text{-La}_2\text{S}_3$. Уменьшение температуры Дебая в пределах исследованной системы показывает, что при переходе от La_2S_3 к CaLa_2S_4 заполнение катионных вакансий ионами Ca^{2+} приводит к повышению ионности и ослаблению межатомных связей. Коэффициент изотермической сжимаемости возрастет при заполнении катионных вакансий, а параметр Грюнайзена остается малочувствительным к изменению состава.

Авторы благодарят Г.Н. Дронову за образцы, представленные для исследования.

Список литературы

- [1] А.И. Ансельм. Введение в теорию полупроводников. Наука, М. (1978). 616 с.
- [2] J.A. Savage, K.L. Lewis. Proc. of SPIE **683**, 79 (1986).
- [3] Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов. Наука, Л. (1973). 303 с.
- [4] K. Ikeda, K.A. Gschneidner, B.J. Beaudry, U. Atzmony. Phys. Rev. **B25**, 7, 4604 (1982).
- [5] J. Flahaut. Progress in the science and technology of the rare earths. Pergamon Press, Oxford (1968). V. 3. P. 209.
- [6] О.В. Андреев, А.В. Кертман, Г.Н. Дронова. В сб.: Физика и химия редкоземельных полупроводников. Наука, Новосибирск (1990). С. 143.
- [7] М.-Р.М. Магомедов, И.К. Камилов, Ш.М. Исмаилов, М.М. Расулов, М.М. Хамидов. В сб.: Термоэлектрики и их применение. СПб (2000). С. 241.
- [8] В.И. Марченко, Г.В. Самсонов. ФММ **15**, 4, 631 (1963).
- [9] K.J. Saunders, T.V. Wong, T.M. Hartnett, R.W. Tustison, R.L. Gentilman. Proc. of SPIE **683**, 72 (1986).
- [10] С.И. Новикова. Тепловое расширение твердых тел. Наука, М. (1974). 292 с.
- [11] М.Н. Абдусалымова. ЖВХО **26**, 6, 673 (1981).
- [12] Е.М. Дудник, Г.В. Лашкарев, Ю.Б. Падерно, В.А. Оболончик. Неорганические материалы **2**, 6, 980 (1966).
- [13] Д. Займан. Электроны и фононы. ИЛ, М. (1962). 488 с.
- [14] Д. Драбл, Г. Голдсמיד. Теплопроводность полупроводников. ИЛ, М. (1963). 266 с.
- [15] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Теория упругости. Наука, М. (1965). 204 с.
- [16] В.В. Тихонов, В.Н. Быстрова, Р.Г. Митаров, И.А. Смирнов. ФТТ **17**, 4, 1225 (1975).
- [17] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Статистическая физика. Наука, М. (1964). 567 с.
- [18] И.Е. Пауков, В.В. Ногтева, Е.М. Ярембаш. ЖФХ **43**, 9, 2351 (1969).