

03,19

## Влияние морфологических дефектов на теплофизические свойства $\gamma$ -Gd<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

© А.В. Сотников<sup>1</sup>, В.В. Баковец<sup>1</sup>, А.Ш. Агажанов<sup>2</sup>, С.В. Станкус<sup>2</sup>,  
Д.П. Пищур<sup>1</sup>, В.В. Соколов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,  
Новосибирск, Россия

<sup>2</sup> Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН,  
Новосибирск, Россия

E-mail: sotnikov@niic.nsc.ru

(Поступила в Редакцию 20 апреля 2017 г.)

В окончательной редакции 24 августа 2017 г.)

Изучены температурные зависимости теплоемкости ( $C_p$ ) и коэффициента теплопроводности ( $\kappa$ ) в интервале температур от 300 до 773 К поликристаллических образцов сульфидов гадолиния ( $\gamma$ -GdS<sub>y</sub>) с отклонением состава от целочисленного стехиометрического. Обнаружено, что теплопроводность сульфидов гадолиния монотонно снижается и для состава  $y = 1.479$  достигает величины 0.74 W/(m · K) при  $T = 773$  K, что значительно меньше, чем для известных монокристаллических образцов.

Исследовано влияние морфологических дефектов (границы кристаллитов и дислокации) на интенсивность рассеяния фононов. Установлено, что керамические образцы сульфидов гадолиния имеют большую теплоемкость и меньшую теплопроводность по сравнению с монокристаллическими образцами того же состава.

DOI: 10.21883/FTT.2018.03.45548.137

### 1. Введение

В настоящее время значительное увеличение спроса на потребление электрической, механической и тепловой энергии стимулирует исследователей разрабатывать новые эффективные преобразователи природного и техногенного тепла в электрическую энергию [1–6]. В частности, большое внимание уделяется производству термоэлектрических композиционных материалов, гарантирующих низкую теплопроводность ( $\kappa$ ) при оптимальной электропроводности ( $\sigma$ ) и повышенном коэффициенте термо-ЭДС ( $S$ ) [1,5,6]. Как правило, таким требованиям отвечают полупроводниковые соединения [1,2,5,7], например, сульфиды редкоземельных элементов (РЗЭ) и твердые растворы на их основе [7–10].

Полуторные сульфиды РЗЭ составов Ln<sub>2</sub>S<sub>3</sub>–Ln<sub>3</sub>S<sub>4</sub>, кристаллизуются в нескольких кристаллических модификациях [11,12], одной из которых является высокотемпературная  $\gamma$ -фаза, представляющая собой структуру Th<sub>3</sub>P<sub>4</sub>. Особенностями структуры  $\gamma$ -Ln<sub>2</sub>S<sub>3</sub> является большая природная вакансионная дефектность кристаллической структуры и, как результат, низкая решеточная теплопроводность [8–10]. В отличие от фосфида тория, в катионной подрешетке полуторных сульфидов РЗЭ каждый девятый узел вакантен [13]. Отклонение от стехиометрического состава может быть достигнуто путем удаления серы из структуры, при этом происходит локальная перестройка кристаллической решетки так, что вакансии РЗЭ

$V_{Ln}$  и образующиеся вакансии серы  $V_S$  аннигилируют и происходит последовательный переход в структуру Th<sub>3</sub>P<sub>4</sub> с пониженной концентрацией вакансий  $V_{Ln}$  [14]. Для сульфидов гадолиния с кубической структурой Th<sub>3</sub>P<sub>4</sub> [ICSD-636328] в соответствии с рекомендациями ИЮПАК, состав твердых растворов рекомендовано записывать как Gd<sub>3–x</sub>V<sub>Gd,x</sub>S<sub>4</sub> [14,15] или с учетом компенсации зарядов Gd<sub>3–x</sub><sup>3+</sup>V<sub>Gd,x</sub><sup>2–</sup> · e<sub>1–3x</sub> [16]. В представленной работе, для краткости записи в дальнейшем состав твердого раствора будем представлять часто используемой кратной записью  $\gamma$ -(GdS<sub>y</sub>) при (1.45 <  $y$  < 1.50) [8,10,13–16]. В пределах указанной области составов сохраняется тип структуры, но число катионных вакансий может отличаться. Причем концентрация носителей заряда и свойства материала при этом изменяются значительно [14].

Известно, что дефекты являются эффективными центрами рассеяния фононов [1,5,10,14]. Изменение концентрации и типов дефектов приводит к снижению теплопроводности благодаря рассеянию фононов и носителей зарядов и, следовательно, уменьшению длины свободного пробега фононов ( $l_{Ph}$ ) [10,17,18]. Понятно, что для понижения теплопроводности твердого тела необходимо вводить дополнительную дефектность, например, увеличивать плотность границ кристаллитов в единице объема. Такую дефектность можно отнести к морфологической или микроструктурной, и она технологически регулируется.

Имеющиеся в литературе экспериментальные данные для  $\gamma$ -(GdS<sub>y</sub>) отражают в основном теплофизические

свойства монокристаллов (МК) в интервале от 300 до 1200 К [8,13,16], однако понятно, что микроструктурная дефектность МК сильно понижена. Для поликристаллических образцов соответствующих составов подобные исследования детально не проводились, а ведь именно в таких образцах возможно образование множества морфологических объемных и двумерных дефектов — пор, включений и границ кристаллитов. В понятие „кристаллит“ в настоящей работе вкладывается область твердого тела, описываемая областью когерентного рассеяния рентгеновского пучка (ОКР РФА). Размер кристаллита может совпадать с размером частиц порошковых образцов, но обычно частица содержит некоторое число кристаллитов.

Таким образом, целью настоящей работы является исследование теплофизических свойств керамических поликристаллических твердых растворов  $\gamma$ -(GdS<sub>y</sub>): коэффициента температуропроводности ( $\chi$ ), теплоемкости ( $C_p$ ), теплопроводности ( $\kappa$ ) в интервале температур от 300 до 773 К и взаимосвязи этих параметров со стехиометрическим составом (природной дефектностью структуры), а также с удельными плотностями объемных (поры, включения), межкристаллитных 2D и дислокационных 1D дефектов.

## 2. Экспериментальная часть

В качестве исходного материала для получения сульфидов гадолиния использовался рыночный реактив Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99.9%) марки ГдО-Г. Синтез соединений осуществлялся сульфидированием порошков оксида гадолиния продуктами разложения кипящего роданида аммония в атмосфере аргона [19–21]. Данный метод был разработан для получения оксосульфидов и сульфидов редкоземельных элементов [22]. Высокотемпературную кубическую модификацию типа Th<sub>3</sub>P<sub>4</sub> получали нагреванием синтезированных сульфидов гадолиния в кварцевом реакторе при  $T = 1200^\circ\text{C}$ , в атмосфере аргона ( $V_{\text{потока}} = 7\text{ л/ч}$ ). Полученные порошки  $\gamma$ -модификации спекали методом горячего прессования в вакууме при  $T = 1000$  (образец I) и  $950^\circ\text{C}$  (образец II),  $P = 100\text{ МПа}$ . Фазовый состав продуктов контролировался рентгенофазовым анализом (РФА) на дифрактометре ДРОН-3 (CuK $_{\alpha}$ -излучение). Методом газохроматографического анализа [23] с точностью 0.015 мас.% по сере на хроматографе Цвет-100 определены химические составы полученных сульфидов. Химическую чистоту исходных оксидов и получаемых продуктов проверяли атомно-эмиссионным спектральным методом на спектрометре Thermo Scientific-iCAP-6500. Спеченную керамику полировали порошком В<sub>4</sub>С и доводили поверхность таблеток до металлического блеска алмазной пастой. После полировки таблетки были протравлены 5% раствором HCl в течение 5–10 с. Морфологию обработанной керамики

исследовали на сканирующем электронном микроскопе JEOL-7100F. Теплофизические свойства измеряли на вырезанных таблетках диаметром 6 мм. Измерения теплоемкости ( $C_p$ ) проводили на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 F1 Phoenix фирмы NETZSCH в интервале температур 300–773 К. Используемый калориметр оснащен термопарами  $E$  (Нихром–Константан) в качестве датчиков температуры и для печи, и для образца. Для получения значения теплоемкости исследуемого образца были проведены измерения базовой линии с двумя пустыми тиглями, стандартного вещества (в данной работе использовался синтетический сапфир) и образца при постоянных скоростях нагрева.

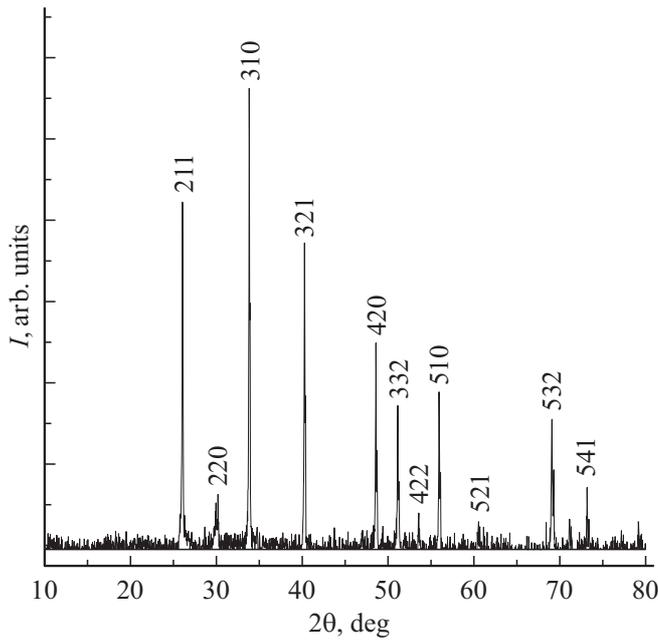
Коэффициент температуропроводности ( $\chi$ ) образцов определяли методом лазерной вспышки на автоматизированной установке LFA-427 фирмы NETZSCH в атмосфере высокочистого аргона (Ar 99.992 об.%) в интервале температур 300–973 К. Суть данного метода заключается в том, что плоский образец снизу облучается коротким лазерным импульсом ( $1.064\ \mu\text{м}$ ). После чего ИК-детектором регистрируется изменение температуры верхней поверхности образца. Величина  $\chi$  определяется по полученной термограмме разогрева этой поверхности с учетом тепловых потерь по модели [24]. Погрешность измерения коэффициента температуропроводности составляет 2–5% в зависимости от температуры.

Для каждого образца измерялись масса и геометрические размеры, по результатам которых рассчитана плотность  $\rho$ . Масса  $m$  измерялась на аналитических весах AND GH-252 с погрешностью  $\pm 0.1\text{ мг}$ , диаметр образца — электронным штангенциркулем Kraftool с погрешностью не более 0.03 мм. Толщина  $h$  образцов измерялась электронным длинномером Tesa Digico 10 в пяти точках с погрешностью не более  $2\ \mu\text{м}$ . Погрешность измерения  $\rho$  не превышает 0.5%.

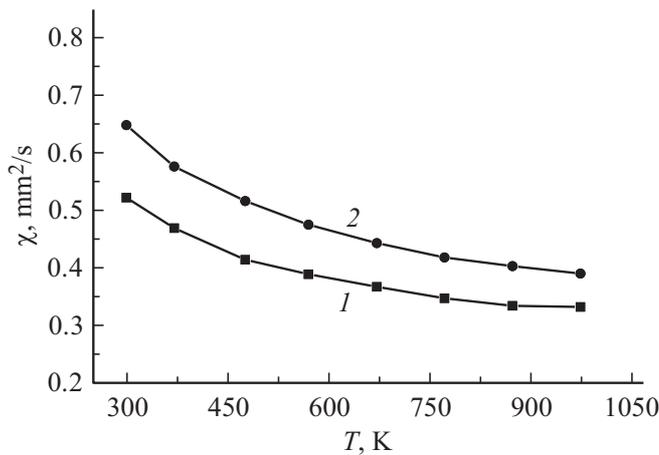
## 3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены результаты РФА, которые подтвердили однофазный состав полученных сульфидов гадолиния  $\gamma$ -модификации с объемно-центрированной структурой Th<sub>3</sub>P<sub>4</sub>. Пространственная группа  $I43d$ ,  $z = 4$ . Найденные значения параметров элементарной ячейки (ЭЯ) составляют  $a = 8.380\ \text{Å}$  и  $a = 8.377\ \text{Å}$  для образцов  $\gamma$ -(GdS<sub>1.479±0.007</sub>) (I) и  $\gamma$ -(GdS<sub>1.498±0.008</sub>) (II) соответственно, при табличных значениях параметра  $a = 8.387\ \text{Å}$  для  $\gamma$ -Gd<sub>2</sub>S<sub>3</sub> и  $a = 8.371\ \text{Å}$  для Gd<sub>3</sub>S<sub>4</sub> [25,26]. Разница параметров ЭЯ указывает на отклонение стехиометрии соединений от составов 2 : 3 и 3 : 4.

Используя известное соотношение Дебая–Шеррера [27], связывающее размеры кристаллитов с шириной



**Рис. 1.** Дифрактограмма  $\gamma$ -(GdS<sub>y</sub>) конечных продуктов сульфидирования (образцы (I) и (II)).



**Рис. 2.** Температурные зависимости коэффициента температуропроводности полторных сульфидов гадолиния: 1 — образец (I), 2 — образец (II).

дифракционных пиков на полувысоте, с помощью программного обеспечения X’Pert HighScore Plus проведен расчет области когерентного рассеяния (ОКР) исследуемых сульфидов Gd (табл. 1).

Принимая во внимание анизотропию величин ОКР по кристаллографическим направлениям, можно представить призматическую форму кристаллитов, вытянутую в одном из низкоиндексных направлений  $\langle 420 \rangle \cong \langle 210 \rangle$ .

Коэффициент теплопроводности ( $\kappa$ ) является одной из важнейших характеристик термоэлектрических материалов и позволяет получить ценную информацию

о дефектности кристаллической решетки [13]. Коэффициент теплопроводности  $\kappa_{\text{общ}}$  определяется как сумма решеточной  $\kappa_{\text{реш}}$  и электронной  $\kappa_{\text{эл}}$  составляющих. В настоящей работе не учитывается вклад оптического излучения в  $\kappa_{\text{общ}}$ , так как в исследуемых полупроводниковых соединениях присутствуют свободные носители заряда электроны и дырки, поглощающие такой тип излучения [28]. Вклад электронной составляющей теплопереноса в общую теплопроводность твердых тел играет основную роль в металлах и некоторых полупроводниках. Согласно [28], даже в образце состава  $\gamma$ -(GdS<sub>1.469</sub>), в котором концентрация свободных электронов наивысшая из изученных составов, вклад  $\kappa_{\text{эл}}$  не превышает 15%. В соответствии с известной зависимостью концентрации носителей заряда  $n = n_0(1 - 3x)$  [14], где  $x$  — концентрация природных структурных вакансий, концентрация носителей заряда в образцах составов  $\gamma$ -(GdS<sub>1.479±0.007</sub>) (I) и  $\gamma$ -(GdS<sub>1.498±0.008</sub>) (II) должна быть меньше, чем для известного образца состава  $\gamma$ -(GdS<sub>1.469</sub>) в 1.3 и 3.0 раза соответственно. Следовательно, настолько же меньше должна быть электропроводность и, как результат пропорционально меньше электронная составляющая теплопроводности. Таким образом, для наших образцов (I) и (II) общий коэффициент теплопроводности в основном определяется колебаниями кристаллической решетки, что совпадает с выводами работ [10,13].

**Таблица 1.** Результаты расчета ОКР образцов по дифрактограммам РФА

$hkl$	$d_{hkl}, \text{Å}$	ОКР $\pm 5\%$ , nm $\gamma$ -(GdS <sub>1.479</sub> ) (I)	ОКР $\pm 5\%$ , nm $\gamma$ -(GdS <sub>1.498</sub> ) (II)
211	3.421	138	143
220	2.957	43	89
310	2.649	94	107
321	2.235	71	90
420	1.873	145	151
332	1.784	142	135
422	1.708	61	83
510	1.642	140	133
521	1.530	54	88
532	1.358	109	111
541	1.292	126	130

**Таблица 2.** Геометрические параметры: диаметр  $\varnothing$ , толщина  $h$  и плотность  $\rho$  образцов

Образец	$\varnothing$ , mm	$h$ , mm	$m$ , g	$\rho \pm 5\%$ , g/cm <sup>3</sup>
$\gamma$ -(GdS <sub>1.479</sub> )	5.88	1.98	0.33	6.11
$\gamma$ -(GdS <sub>1.498</sub> )	5.87	1.99	0.34	6.32

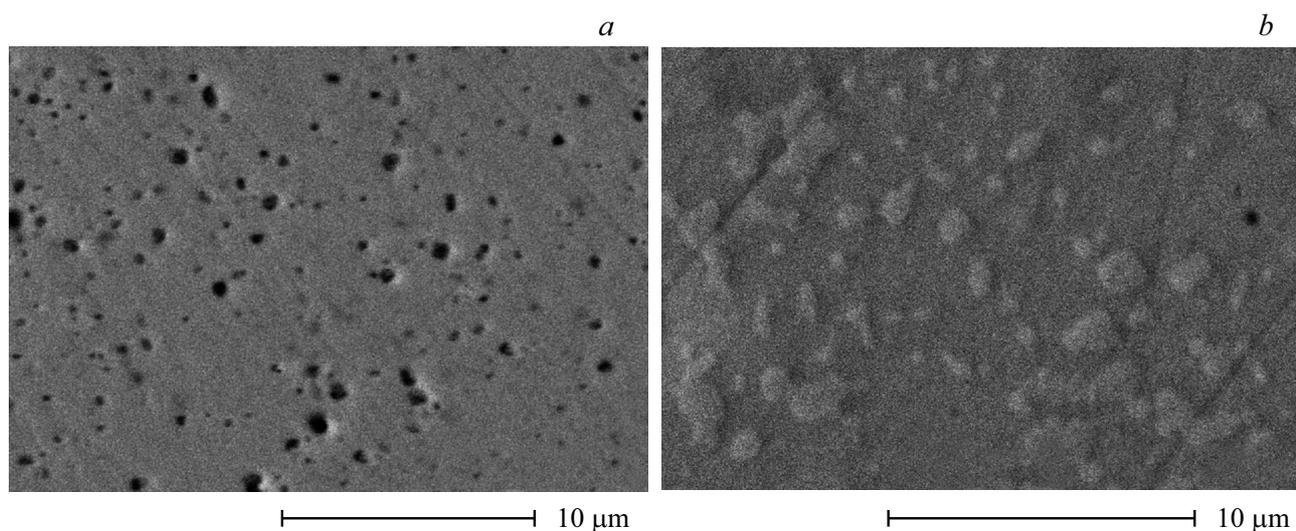


Рис. 3. СЭМ полученных сульфидов гадолиния: образец (I) — *a*, образец (II) — *b*.

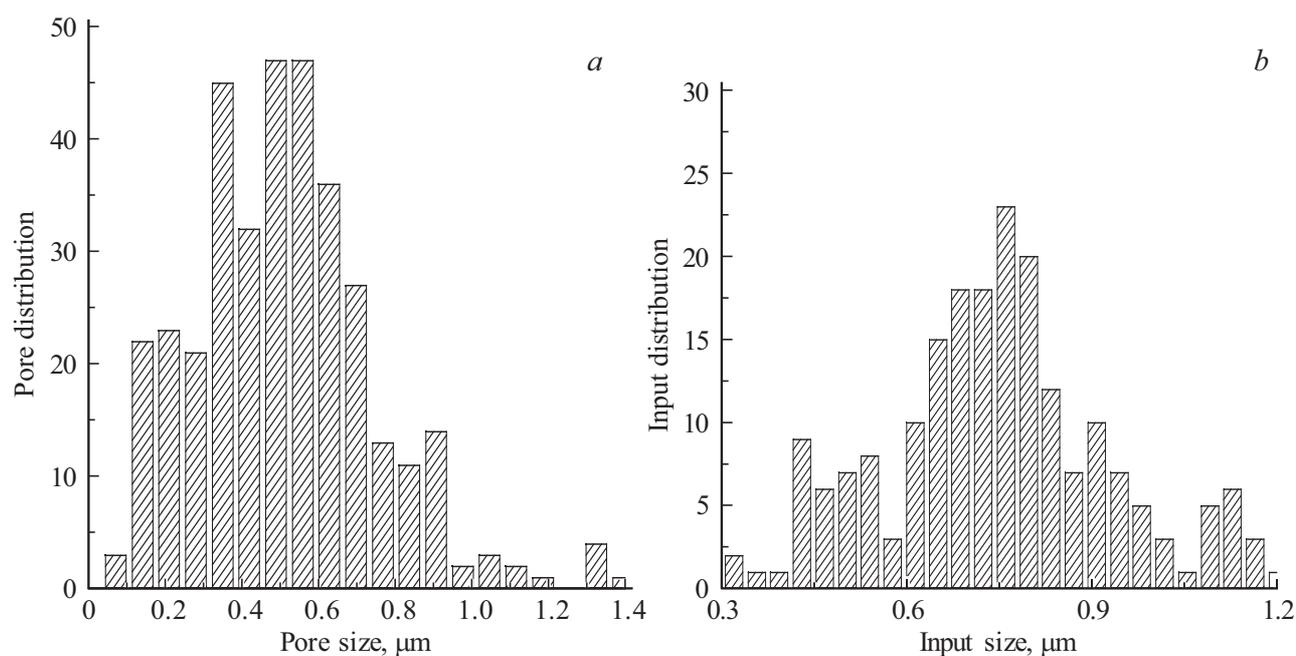


Рис. 4. Распределение пор и включений по размерам в образцах (I) — *a*, (II) — *b*.

Один из основных методов определения коэффициента теплопроводности заключается в расчете этого параметра по известному уравнению:

$$\kappa = \chi \rho C_p, \quad (1)$$

где  $\chi$  — коэффициент температуропроводности,  $C_p$  — удельная теплоемкость,  $\rho$  — плотность материала [29].

Для исследования температуропроводности (см. рис. 2) из полученных керамических поликристаллических образцов  $\gamma\text{-(GdS}_y\text{)}$  вырезали таблетки размерами:  $\varnothing = 6 \text{ mm}$  и  $h = 2 \text{ mm}$ . Уточненные геометрические раз-

меры образцов, их массы и плотности представлены в табл. 2.

Теоретическая рентгеновская плотность  $\gamma\text{-Gd}_2\text{S}_3$  составляет  $6.18 \text{ g/cm}^3$  (PDF Number 89-184), что выше среднеквадратичной величины плотности, найденной из геометрических параметров и массы образца (I), и в пределах ошибки 5% совпадает с подобной плотностью образца (II). Таким образом, из сравнения найденных теоретической и экспериментальной плотностей получаем пористость образца (I), равную 2.2%, и практически беспористый образец (II).

На рис. 3,а представлены микрофотографии шлифов образцов, которые подтверждают наличие круглых замкнутых пор в образце  $\gamma$ -(GdS<sub>1.479</sub>) (I), а их распределение по размерам представлено на рис. 4,а. В образце  $\gamma$ -(GdS<sub>1.498</sub>) (II) поры единичные, но наблюдается значительное число включений (см. рис. 3,б), распределение которых по размерам представлено на рис. 4,б. Появление пористой микроструктуры, вероятно, связано с незначительным испарением S на этапе рекристаллизационного прессования при более высокой температуре (1000°C). По-видимому, при 950°C процесс испарения серы практически равен нулю, а включения в образце  $\gamma$ -(GdS<sub>1.498</sub>) (II) представляют не спекшуюся матрицу. Можно полагать, что оптимальная температура спекания однородных образцов при использованном давлении находится в интервале  $T = 950\text{--}1000^\circ\text{C}$  и требует экспериментального уточнения. Теплопроводность пор из расчета на воздушную среду при 20°C равна 0.0259 W/(m·K) [30], что меньше в 40 раз теплопроводности беспористого полуторного сульфида Gd (II) (см. ниже). Поэтому, с учетом несоизмеримо большим отношением объемов матрицы сульфида и пор, поправкой на теплопроводность образца за счет газонаполненного объема пор можно пренебречь.

На рис. 5 приведены результаты измерения теплоемкости образцов сульфидов гадолиния.

При подстановке полученных величин  $\chi$ ,  $C_p$  и  $\rho$  в уравнение (1) построены температурные зависимости коэффициента теплопроводности ( $\kappa$ ) в диапазоне температур 300–773 K (рис. 6). Слабая зависимость  $\rho$  от температуры не учитывалась. Таким образом, теплопроводность твердого раствора  $\gamma$ -(GdS<sub>y</sub>) монотонно снижается и для состава  $y = 1.479$  достигает величины 0.74 W/(m·K) при повышенных до 773 K температурах.

На рис. 6 дополнительно приведены результаты известных исследований температурных зависимостей коэффициента теплопроводности МК состава GdS<sub>1.479</sub> в интервале температур 300–400 K (кривая 3) [28] и составов GdS<sub>1.487</sub>, GdS<sub>1.495</sub> в интервале температур 300–1000 K (кривые 4 и 5) [8] соответственно. Как следует из полученных результатов, величины  $\kappa$  соединений  $\gamma$ -(GdS<sub>1.479</sub>) (I) и  $\gamma$ -(GdS<sub>1.498</sub>) (II) в изученных областях температур ниже на 38–35, 6–4 и 20–17% соответственно, чем для МК образцов. Проведенные 4-х контактным методом измерения удельных сопротивлений образцов (I) и (II) дали величины 0.2 и 2.0  $\Omega \cdot \text{cm}$  при 300 K (при повышенных температурах измерения провести не удалось из-за ненадежности контактов). Тем не менее, можно сравнить полученные величины с подобными параметрами МК. Согласно литературным данным удельное сопротивление МК образцов того же состава при 300 K на два-один порядок величины меньше 0.003 и 0.30  $\Omega \cdot \text{cm}$  [28]. Таким образом, можно

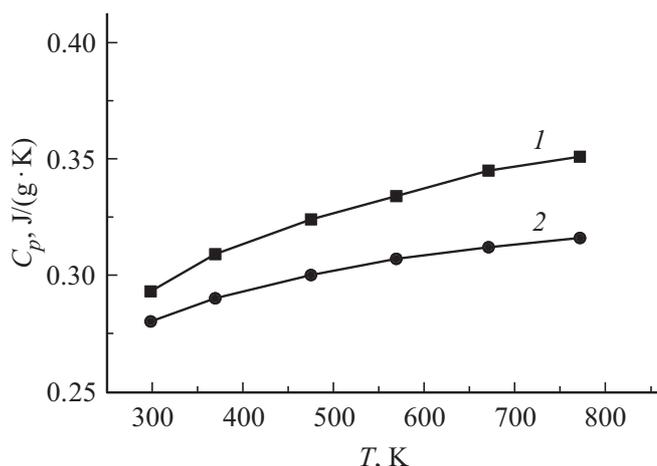


Рис. 5. Температурные зависимости теплоемкости полуторных сульфидов гадолиния: 1 — образец (I), 2 — образец (II).

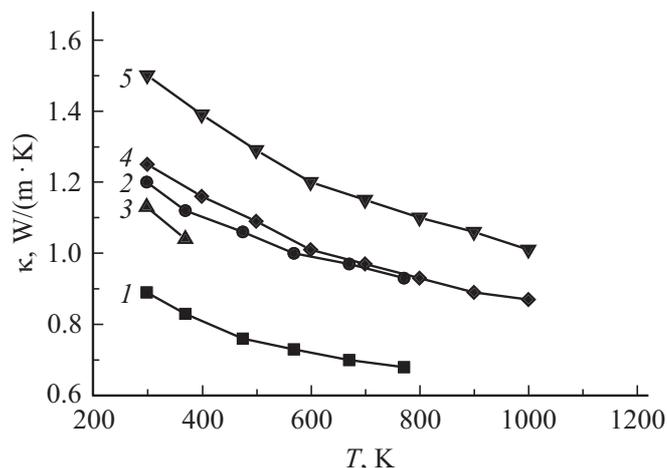


Рис. 6. Температурные зависимости коэффициента теплопроводности полуторных сульфидов гадолиния: 1 — образец (I), 2 — образец (II), 3–5 — литературные данные для МК: 3 — GdS<sub>1.479</sub>, 4 — GdS<sub>1.495</sub>, 5 — GdS<sub>1.487</sub>.

предположить, что при одинаковых сравниваемых концентрациях носителей заряда, подвижности носителей заряда и, соответственно, электронные составляющие коэффициента теплопроводности образцов (I) и (II) пренебрежимо малы, по сравнению с вкладом 15% для МК.

Полученные экспериментальные величины  $C_p$  поликристаллических твердых растворов (I) и (II) составов  $y = 1.479$  и 1.498 больше, чем для соответствующих МК аналогов на 28% [8]. Кроме того, величины  $\chi$  и  $\kappa$  для состава  $y = 1.479$  меньше, чем для состава  $y = 1.498$  на 19–15 и 27–25% соответственно. Величины  $C_p$  сильно зависят от уровня концентрации примесей и дефектов решетки. Нет ясности о химической чистоте образцов МК в работах [8,28], а чистота исследуемых образ-

**Таблица 3.** Удельные величины площадей границ раздела пор  $S_{\text{пор}}$ , включений  $S_{\text{вкл}}$ , кристаллитов  $S_{\text{крист}}$  и центров рассеяния фононов  $N_c$  на границах кристаллитов и природных вакансий  $N_V$ 

Образец	$S_{\text{пор}}, \text{cm}^2/\text{cm}^3$	$S_{\text{вкл}}, \text{cm}^2/\text{cm}^3$	$S_{\text{крист}} \cdot 10^5, \text{cm}^2/\text{cm}^3$	$N_c \cdot 10^{21}, \text{cm}^3$	$N_V \cdot 10^{21}, \text{cm}^3$
$\gamma$ -(GdS <sub>1.479</sub> )	8.4	—	6.5	1.3	5.3
$\gamma$ -(GdS <sub>1.498</sub> )	—	5.7	6.0	1.2	5.9

цов (I) и (II), согласно атомно-эмиссионному анализу, достаточно высокая, чтобы исключить из рассмотрения влияние примесей. Суммарное содержание примесей по 30 элементам  $< 0.16$  масс.%, а по индивидуальным элементам  $< 10^{-2}$  масс.%. Увеличение числа естественных (природных) вакансий ( $N_V$ ) решетки  $\gamma$ -(GdS<sub>1.479</sub>) (I) при переходе к составу  $\gamma$ -(GdS<sub>1.498</sub>) (II) от  $5.3 \cdot 10^{21}$  до  $5.9 \cdot 10^{21} \text{ cm}^3$  (табл. 3) не соответствует эффекту ожидаемого из теории [31] увеличения  $C_p$  с ростом дефектности. В то же время величина  $\kappa$  увеличивается от состава (I) к составу (II) при 300 К подобно результатам [8,13]. Вместе с тем, значение  $\kappa$  для образца состава  $\gamma$ -(GdS<sub>1.479</sub>) (I) на 38–35% меньше в интервале 300–773 К, чем для МК образцов того же состава [8]. По-видимому, для разрешения установленных противоречий необходимо провести более глубокий анализ дефектности образцов (I) и (II) и ее влияния на температуропроводность  $\chi$ , которая для образца (I) меньше, чем для образца (II) (см. рис. 2).

В связи с этим рассмотрим природу других микроструктурных и решеточных дефектов, а именно пористости, включений и полукогерентных границ кристаллитов ( $N_c$ ), так как эти дефекты создают деформацию решетки на соответствующих границах и должны вызывать дополнительное рассеяние фононов. Используя найденные величины распределения пор и включений по размерам (рис. 4), были проведены оценки величин удельных величин площадей пор  $S_{\text{пор}}$  и включений  $S_{\text{вкл}}$  (табл. 3).

Удельные площади пор и включений малы и при известном числе атомов на поверхности твердого тела  $(1.5\text{--}2.0) \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  число поверхностных центров рассеяния фононов пренебрежимо мало относительно числа природных вакансий  $N_V \cdot 10^{21} \text{ cm}^3$ . Очевидно, что мал и их вклад в теплоемкости  $C_p$  образцов и в рассеяние в них фононов.

Удельные площади границ кристаллитов можно определить, используя средние значения  $[\text{ОКР}_{\text{ср}}]$  ( $95 \pm 5 \text{ nm}$  для  $\gamma$ -(GdS<sub>1.479</sub>) и  $105 \pm 5 \text{ nm}$  для  $\gamma$ -(GdS<sub>1.498</sub>)) (табл. 1). Однако эти величины, найденные по уширению рефлексов РФА согласно известному уравнению Шеррера [27], являются комплексными и содержат вклад деформационных напряжений  $\varepsilon$  [32,33].

Согласно теории Вильямсона [32], рассчитанная средняя величина  $\varepsilon_{\text{ср}}$  составляет  $9 \cdot 10^{-4}$  для образца (I) и

$8 \cdot 10^{-4}$  для образца (II), а соответствующие величины  $[\text{ОКР}_{H-W,\text{ср}}]$  без вклада деформаций составили 91 nm для образца (I) и 100 nm для образца (II) при среднеквадратичном отклонении 7 и 8% соответственно. Принимая форму кристаллитов в виде куба с ребром  $[\text{ОКР}_{H-W,\text{ср}}]$  были определены удельные площади границ кристаллитов на  $1 \text{ cm}^3$  (табл. 3). Найденные величины  $\varepsilon_{\text{ср}}$  малы, и, вероятно, отражают отсутствие деформационных напряжений в объеме кристаллитов, так как природные вакансии  $V_{\text{Gd}}$  структуры полупорного  $\gamma$ -(GdS<sub>y</sub>) не вызывают значимых искажений  $hkl$  плоскостей решетки. Однако деформации имеют место на границах кристаллитов.

Границы раздела кристаллитов характеризуются определенными малыми углами наклона относительно друг друга с образованием краевых дислокаций, расстояния между которыми находятся из уравнения  $D = b / \sin \xi$ , где  $D$  — расстояние между дислокациями,  $b$  — длина вектора Бюргерса,  $\xi$  — угол разориентации кристаллитов [34,35]. Степень нарушения когерентности границ раздела определяется числом краевых дислокаций, лежащих на этих границах и рассчитанных по формуле  $[\text{ОКР}_{H-W,\text{ср}}]/D$  [35]. Воспользуемся приближением, что краевая дислокация содержит на своей линии  $n_v = [\text{ОКР}_{H-W,\text{ср}}]/d_{\text{ср}}$  вакантных узлов решетки, где  $d_{\text{ср}}$  — среднее межплоскостное расстояние равно 0.2 nm. Это приближение допустимо на основании теории формирования дислокаций [36]. Тогда для образца (I) эта величина равна 455 вакансий и для образца (II) 500 вакансий. Принимая, что дислокации являются сильными деформирующими решетку дефектами [34,35] и их деформирующее воздействие на решетку убывает обратно пропорционально расстоянию  $r$  от оси дислокации:  $1/r$  (падение величины на порядок на расстоянии 10 атомных слоев) [37,38], можно принять, что сама полукогерентная граница и по 5 слоев решетки параллельные ей с двух сторон достаточно сильно деформированы. Так как угол разориентации кристаллитов  $\xi$  нам не известен, проведем расчет в приближении минимального числа дислокаций на границе кристаллита, равного 1 [32]. Число дефектных центров  $N_c$ , связанных с наличием полукогерентных границ кристаллитов определим по соотношению  $N_c = 2 \cdot 10^{15} S_{\text{крист}}$ . Результаты расчета указаны в табл. 3. Как видно, в приближении минимальной

концентрации микроструктурных дефектов  $N_c$  имеет тот же порядок величины, что и число природных вакансионных дефектов  $N_v$ , однако их соотношение для образцов (I) и (II) обратное, а количественная разница составляет  $\sim 10\%$ . Кроме того, эффективность границ с дислокационными дефектами определяется стоком на них зарядов [36], что вносит еще большую деформацию кристаллической решетки. Кроме того, вероятно, учет некогерентных границ кристаллитов и микроструктурной пористости субмикронного и нанометрового уровня еще более сдвинет это соотношение в поддержку фактов отмеченного изменения теплоемкостей и коэффициентов теплопроводности образцов  $\gamma$ -(GdS<sub>1.479</sub>) (I) и  $\gamma$ -(GdS<sub>1.498</sub>) (II), а именно, повышенной теплоемкости, но пониженной теплопроводности и, как результат, пониженной теплопроводности образца  $\gamma$ -(GdS<sub>1.479</sub>) (I). В МК образцах и близких к ним по микроструктуре [8,13,17] величины  $N_c$  практически равны нулю и теплопроводность выше на  $\sim 15$ – $35\%$ .

#### 4. Заключение

Установлено, что поликристаллические керамические образцы сульфидов  $\gamma$ -(GdS<sub>1.479</sub>) (I) и  $\gamma$ -(GdS<sub>1.498</sub>) (II) имеют большую теплоемкость и меньшую теплопроводность по сравнению с МК образцами того же состава. Снижение коэффициента теплопроводности и повышение теплоемкости вызываются достаточно высокой плотностью границ кристаллитов и дислокаций, лежащих в полугогерентных границах, что создает области деформационных напряжений, повышающих рассеяние фононов и, следовательно, понижающих теплопроводность поликристаллических полупроводников сульфидов гадолиния.

Авторы статьи выражают благодарность И.В. Королькову и Е.А. Максимовскому за полученные данные РФА, ОКР и микрофотографии методом СЭМ.

#### Список литературы

- [1] G.J. Snyder, E.S. Toberer. *Nature Mater.* **7**, 105 (2008).
- [2] L.E. Bell. *Science* **321**, 1457 (2008).
- [3] X. Zhang, L.D. Zhao. *J. Mater.* **1**, 2, 92 (2015).
- [4] L.D. Zhao, V.P. Dravid, M.G. Kanatzidis. *Energy environmental Sci.* **7**, 251 (2014).
- [5] CRC Handbook of thermoelectrics. / Ed. Rowe D.M. CRC Boca Raton, FL (1995).
- [6] F.J. DiSalvo. *Science* **285**, 5428, 703 (1999).
- [7] C. Wood, A. Lockwood, J. Parker, D. Zoltan. *J. Appl. Phys.* **58**, 4, 1542 (1985).
- [8] Г.Г. Гаджиев, Ш.М. Исмаилов, М.А. Айдамиров, Г.Н. Дронова, П.П. Хохлачев. М-Р.М. Магомедов. *Неорган. материалы* **33**, 4, 404 (1997).
- [9] О.А. Голикова, И.М. Рудник. *Неорган. материалы* **1**, 1, 17 (1978).
- [10] С.М. Лугуев, Н.В. Лугуева, В.В. Соколов. *Теплофизика и аэромеханика* **19**, 3, 375 (2012).
- [11] Г.В. Самсонов, С.В. Дроздова. *Сульфиды. Металлургия*, М. (1972). 304 с.
- [12] Е.И. Ярембаш, А.А. Елисеев. *Халькогениды редкоземельных элементов: синтез и кристаллохимия*. Наука, М. (1975). 260 с.
- [13] С.М. Лугуев, Н.В. Лугуева, В.В. Соколов. *ФТТ* **42**, 6, 1013 (2000).
- [14] А.В. Голубков, Е.В. Гончарова, В.П. Жузе, Г.М. Логинов, В.М. Сергеева, И.А. Смирнов. *Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов*. Наука, М. (1973). 304 с.
- [15] Г.Б. Бокий, Н.А. Голубкова. *Введение в номенклатуру ИЮПАК*. Наука, М. (1989). 183 с.
- [16] Ш.М. Исмаилов, Г.Г. Гаджиев, Х.Х. Абдуллаев. *Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы* **11**, 8 (2013).
- [17] Н.В. Лугуева, С.М. Лугуев. *Теплофизика высоких температур* **42**, 1, 58 (2004).
- [18] С.М. Лугуев, Н.В. Лугуева, Ш.М. Исмаилов. *Теплофизика высоких температур* **42**, 5, 704 (2004).
- [19] А.В. Сотников, В.В. Баковец, В.В. Соколов, И.Ю. Филатова. *Неорган. материалы* **50**, 10, 1 (2014).
- [20] А.В. Сотников, В.В. Баковец. *Неорган. материалы* **50**, 12, 1 (2014).
- [21] V.V. Bakovets, A.V. Sotnikov, I.V. Korolkov. *J. Am. Ceram. Soc.* **1** (2017).
- [22] А.А. Камарзин, М.Н. Короткевич. Патент SU № 282303, МПК С 01 F 17/00 от 18.03.1969. Способ получения полупроводников сульфидов и оксосульфидов редкоземельных элементов (1985). Бюл. № 33. 2 с.
- [23] Л.С. Чучалина, И.Г. Васильева, А.А. Камарзин, В.В. Соколов. *Журнал аналитической химии* **36**, 11, 2273 (1981).
- [24] J.A. Cape, G.W. Lehman. *J. Appl. Phys.* **34**, 7, 1909 (1963).
- [25] M. Sato, G. Adachi, J. Shiohara. *Solid State Commun.* **34**, 69 (1980).
- [26] P. Peshev, G. Bliznakov, A. Toshev. *J. Less-Common Met.* **14**, 379 (1968).
- [27] A.L. Patterson. *Phys. Rev.* **56**, 978 (1939).
- [28] С.М. Лугуев, Н.В. Лугуева, В.В. Соколов. *Неорган. материалы* **44**, 8, 906 (2008).
- [29] В.П. Исаченко, В.А. Осипова, А.С. Сукомел. *Теплопередача. Энергия*, М. (1975). 488 с.
- [30] Н.Б. Варгафтик. *Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей*. Наука, М. (1972). 721 с.
- [31] С.Н. Каллаев, З.М. Омаров, А.Г. Бакмаев, К. Абдулвахидов. *ФТТ* **55**, 5, 1011 (2013).
- [32] Ж. Фридель. *Дислокации*. Мир, М. (1967). 643 с.
- [33] G.K. Williamson, R.E. Smallman. *Philosoph. Mag.* **1**, 34 (1956).
- [34] S. Som, S.K. Sharma, S.P. Lochab. *Mater. Res. Bull.* **48**, 844 (2013).

- [35] Ч. Киттель. Элементарная физика твердого тела. Наука, М. (1965). 368 с.
- [36] Р.А. Свеллин. Термодинамика твердого состояния. Металлургия, М. (1968). 309 с.
- [37] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Теория упругости. Наука, М. (1987). 246 с.
- [38] Г.С. Жданов. Физика твердого тела. Изд-во МГУ, М. (1962). 500 с.