

Теплопроводность кристаллической решетки соединений с негомогенной переменной валентностью редкоземельных ионов

© А.В. Голубков, Л.С. Парфеньева, И.А. Смирнов, Х. Мисиорек*, Я. Муха*, А. Ежовский*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

*Институт низких температур и структурных исследований Польской академии наук,
50-950 Вроцлав, Польша

E-mail: lgor.Smirnov@pop.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 21 августа 2001 г.)

Измерены теплопроводность κ (в интервале 4–300 К) и электропроводность σ (в интервале 80–300 К) поликристаллического образца Sm_3S_4 с параметром решетки $a = 8.505 \text{ \AA}$ (с небольшим отступлением от стехиометрии в сторону Sm_2S_3). Показано, что при $T > 95 \text{ К}$, как и в стехиометрических образцах Sm_3S_4 , наблюдается перескоковый механизм переноса заряда ($\sigma \sim \exp(-\Delta E/kT)$ с $\Delta E \sim 0.13 \text{ eV}$). В области низких температур (до максимума теплопроводности кристаллической решетки $\kappa_{\text{ph}}(T)$) $\kappa_{\text{ph}} \sim T^{2.6}$, в интервале температур 20–50 К $\kappa_{\text{ph}} \sim T^{-1.2}$, а при $T > 95 \text{ К}$, когда появляется перескоковый механизм переноса заряда, $\kappa_{\text{ph}} \sim T^{-0.3}$ и наблюдается заметное остаточное тепловое сопротивление. Делается вывод, что в соединениях с негомогенной переменной валентностью редкоземельных ионов, к которым относится Sm_3S_4 , при перескоках электронов с Sm^{2+} (ион с большим ионным радиусом) на Sm^{3+} (ион с меньшим ионным радиусом) и обратно возникают локальные напряжения в кристаллической решетке, приводящие к изменению температурной зависимости κ_{ph} с $T^{-1.2}$ на $T^{-0.3}$ и появлению заметного остаточного теплового сопротивления.

Работа проводилась в рамках двустороннего соглашения между Российской и Польской академиями наук и выполнялась при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 99-02-18078) и Польского комитета научных исследований (грант № 2Р0ЗВ 129-19).

До сих пор исследователи во многих лабораториях мира не утратили интереса к изучению поведения теплопроводности систем со смешанной (переменной (ПВ)) валентностью [1–3]. Ответственными за появление ПВ являются редкоземельные (РЗ) ионы, входящие в состав этих соединений.

Согласно кристаллографическому расположению РЗ-ионов, а также характеру электронных „взаимоотношений“ между ними, все материалы со смешанной валентностью можно разделить на три группы [2].

К первым двум группам (1а и 1б) относятся соединения, в решетке которых РЗ-ионы занимают кристаллографически эквивалентные положения. В материалах группы 1а происходят переходы $4f$ -электронов между конфигурациями РЗ-ионов, характеризующимися разными средними числами f -электронов на центре, т.е. валентностью (переход между конфигурациями $4f^n$ и $4f^{n-1} + (sd)$). Частота этих переходов не зависит от температуры и составляет $\sim 10^{15} \text{ Hz}$. В литературе такие системы получили название материалов с гомогенной ПВ.

В материалах группы 1б наблюдаются перескоки электронов между разновалентными катионами с зависящей от температуры частотой от 0 до $\sim 10^{11} \text{ Hz}$ (300 К). Такие системы принято называть материалами с негомогенной ПВ.

И наконец, к материалам третьей группы относятся соединения, в которых разновалентные катионы располагаются в неэквивалентных кристаллографических

положениях в решетке и между ними отсутствуют перескоки электронов. Такие системы получили название материалов со статической ПВ.

Примерами материалов с гомогенной ПВ могут служить SmB_6 , SmS (при гидростатическом давлении), $\text{Sm}_{1-x}\text{Ln}_x\text{S}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Y}$ и др.), с негомогенной ПВ — Sm_3X_4 ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) и др., со статической ПВ — Eu_3O_4 и др.

Рассмотрим, как будет проявляться в величине полной теплопроводности $\kappa_{\text{tot}}(T) = \kappa_{\text{ph}} + \kappa_{\text{e}}$ (где κ_{ph} и κ_{e} — соответственно решеточная и электронная составляющие теплопроводности) гомогенная, негомогенная и статическая ПВ материала.

В литературе не обнаружено необычного поведения κ_{ph} в материалах с гомогенной ПВ, в них наблюдаются лишь некоторые особенности в κ_{e} (нестандартный характер температурной зависимости и величины числа Лоренца) [1]. Системы со статической ПВ ведут себя как обычные классические кристаллические материалы. Никаких особенностей в величинах κ_{e} и κ_{ph} , связанных с ПВ РЗ-ионов, в них не наблюдается.

Теплопроводность материалов с негомогенной ПВ почти не исследована. Поэтому цель настоящей работы состояла в выяснении того, будут ли влиять перескоки электронов между разновалентными ионами на κ_{ph} .

В качестве объекта исследования мы выбрали Sm_3S_4 — соединение, кристаллизующееся в кубической структуре Th_3P_4 . Двухвалентные (Sm^{2+}) и трехвалентные (Sm^{3+}) ионы самария статистически распределены

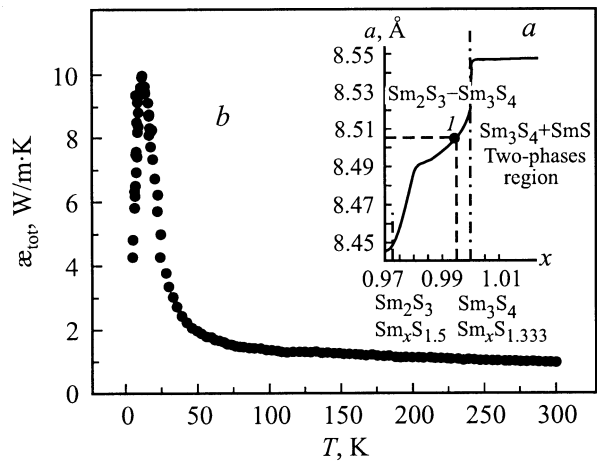


Рис. 1. а) Зависимость постоянной кристаллической решетки Sm_3S_4 ($\text{Sm}_x\text{S}_{1.333}$) от x [5]. 1 — значение $a = 8.505 \text{ \AA}$, соответствующее исследованному образцу. б) Температурная зависимость $\kappa_{\text{tot}} = \kappa_{\text{ph}}$ $\text{Sm}_{0.995}\text{S}_{1.333}$.

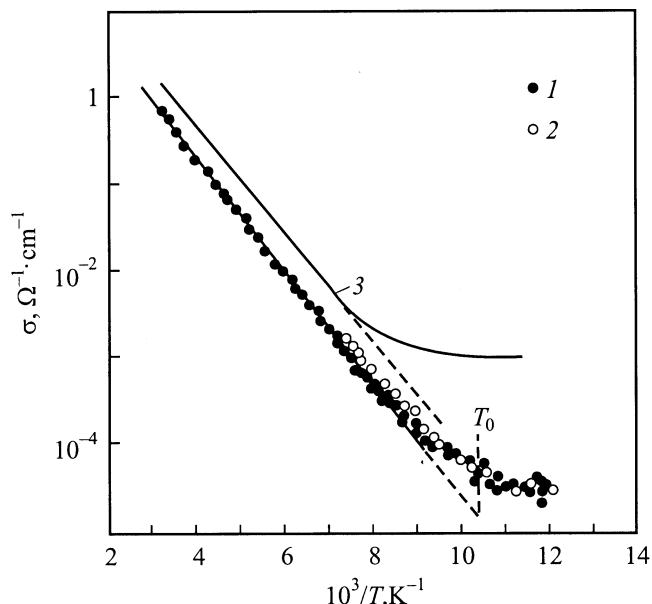


Рис. 2. Зависимость $\lg \sigma$ от $10^3/T$ для исследованного образца $\text{Sm}_{0.995}\text{S}_{1.333}$. 1, 2 — соответственно прямой (300–80 К) и обратный ход, 3 — данные для Sm_3S_4 ($a = 8.5396 \text{ \AA}$) из работы [3].

в эквивалентных положениях кристаллической решетки в соотношении 1:2 ($\text{Sm}^{2+}\text{Sm}_2^{3+}\text{S}_4^{2-}$). Sm_3S_4 является полупроводником n -типа с достаточно большой концентрацией носителей тока и небольшими значениями электропроводности, которая возрастает с ростом температуры экспоненциально (с энергией активации $\sim 0.13 \text{ eV}$) за счет перескокового механизма переноса заряда.

Из-за малой величины σ значение κ_e в Sm_3S_4 пренебрежимо мало; таким образом, измеряемая в эксперименте $\kappa_{\text{tot}} = \kappa_{\text{ph}}$.

Поликристаллический образец Sm_3S_4 был приготовлен по методу [4] сплавлением в индукционной печи в танталовом тигле, помещенном в герметически заваренный молибденовый контейнер. По данным рентгенографического анализа полученный образец был однофазным, хорошо сформированным и имел постоянную кристаллической решетки a , равную 8.505 \AA . Согласно [5], такому значению a отвечает не стехиометрический состав Sm_3S_4 ($\text{SmS}_{1.333}$), а незначительно сдвинутый в сторону Sm_2S_3 , так что полученный нами образец оказался соответствующим составу $\text{Sm}_{0.995}\text{S}_{1.333}$ (рис. 1, а).

Измерения $\kappa_{\text{tot}} = \kappa_{\text{ph}}$ (в интервале 4–300 К) и σ (в интервале 80–300 К) проводились на установке, аналогичной использованной в [6].

На рис. 1, б и 2 представлены экспериментальные температурные зависимости κ_{tot} и σ для $\text{Sm}_{0.995}\text{S}_{1.333}$. Данные для κ_{tot} в интервале температур 80–300 К достаточно хорошо совпали с нашими измерениями κ Sm_3S_4 [7]. Величина σ $\text{Sm}_{0.995}\text{S}_{1.333}$ в интервале от 110 до 300 К возрастает экспоненциально: $\sigma \sim \exp(-\Delta E/kT)$ с $\Delta E \sim 0.13 \text{ eV}$ (рис. 2). Интервал температур, в котором наблюдается активационный характер поведения σ , и величина энергии активации достаточно хорошо совпали с таковыми для стехиометрических образцов Sm_3S_4 [2, 3] (см. приведенную на рис. 2 зависимость $\sigma(T)$ для одного из исследованных в [3] образцов Sm_3S_4). Данный факт указывает на то, что в $\text{Sm}_{0.995}\text{S}_{1.333}$, как и в стехиометрическом Sm_3S_4 , имеет место перескоковый механизм переноса заряда.

На рис. 3 в двойном логарифмическом масштабе представлены значения для $\kappa_{\text{ph}}(T)$, а на рис. 4, а приведены температурные зависимости теплового сопротивления $W_{\text{ph}} = 1/\kappa_{\text{ph}}$ для $\text{Sm}_{0.995}\text{S}_{1.333}$.

Обратимся снова к рис. 1, б. Кажется бы, никаких „аномалий“ в поведении теплопроводности в зависимости от температуры ожидать не приходится, поскольку $\kappa_{\text{ph}}(T)$ является плавной кривой. Однако оказалось, что зависимость $\kappa_{\text{ph}}(T)$, представленная в координатах рис. 3 и 4, а, имеет ряд интересных особенностей.

Из рис. 3 видно, что в области низких температур (до максимума $\kappa_{\text{ph}}(T)$) $\kappa_{\text{ph}} \sim T^{2.6}$, как это имеет место для большинства кристаллических материалов; при повышении температуры от 20 до 50 К $\kappa_{\text{ph}} \sim T^{-1.2}$, что также характерно для достаточно совершенных твердых тел, у которых, согласно теории, $\kappa_{\text{ph}} \sim T^{-1}$. При дальнейшем повышении температуры ($T > T_0$) $\kappa_{\text{ph}} \sim T^{-0.3}$, что уже характерно для сильнодефектных материалов. Создается впечатление, что при $T \geq T_0$ включается какой-то новый, достаточно эффективный механизм рассеяния фононов. Этот вывод подтверждается также данными рис. 4. Известно, что у совершенных твердых тел остаточное тепловое сопротивление $W_{\text{ph}}^0 = 0$ и, наоборот, у дефектных материалов наблюдается достаточно большое остаточное тепловое сопротивление (рис. 4, б).

Вышесказанное хорошо иллюстрирует экспериментальная зависимость $W_{ph}(T)$ исследованного образца $Sm_{0.995}S_{1.333}$. Остается, однако, загадкой поведение W_{ph} для интервала температур 22–55 К. Неясно, почему W_{ph} стремится к нулю, т.е. $W_{ph}^0 = 0$ (как будто бы при низких температурах реализуется идеальный кристалл), хотя реально у него можно было ожидать появления остаточного теплового сопротивления за счет наличия в образце вакансий Sm, поскольку состав $Sm_{0.995}S_{1.333}$ не является стехиометрическим, а смещен в сторону Sm_2S_3 .

При $T = T_0$ (рис. 4, b), как уже отмечалось выше, вступает в действие какой-то новый механизм рассеяния фононов. Какова же природа этого механизма?

На основании результатов рис. 2 для $Sm_{0.995}S_{1.333}$ и анализа литературных данных можно заключить, что „новый“ механизм рассеяния фононов появляется тогда, когда вступает в полную силу перескоковый механизм переноса заряда.

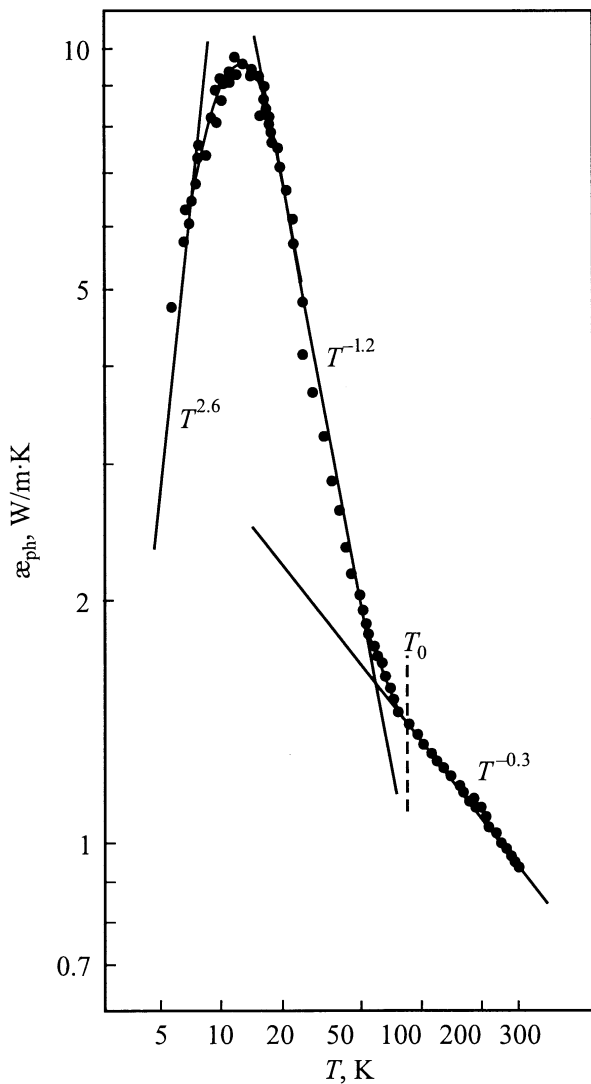


Рис. 3. Температурная зависимость κ_{ph} для исследованного образца $Sm_{0.995}S_{1.333}$.

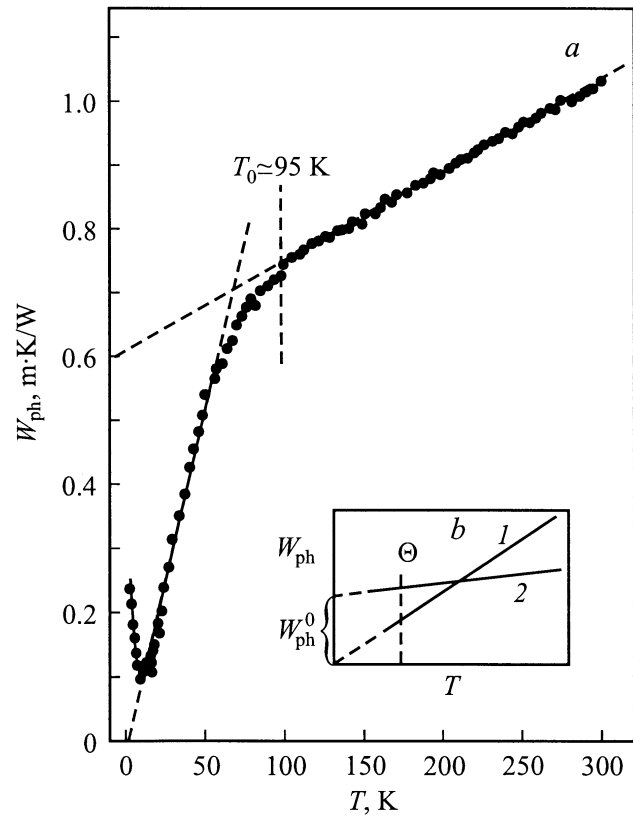


Рис. 4. a) Температурная зависимость теплового сопротивления кристаллической решетки ($W_{ph} = 1/\kappa_{ph}$) исследованного образца $Sm_{0.995}S_{1.333}$. b) Схематическое изображение температурной зависимости теплового сопротивления бездефектного образца (1) и образца с дефектами (2). W_{ph}^0 — остаточное теплое сопротивление для образца с дефектами, Θ — температура Дебая.

Ионный радиус Sm^{2+} значительно больше ионного радиуса Sm^{3+} . При перескоке электрона с Sm^{2+} на Sm^{3+} происходят изменения их ионных радиусов, что приводит к локальной перестройке решетки, а вокруг этих ионов появляются напряжения (сжатия и растяжения). Решетка как бы „дышит“ и за цикл „перескока электрона“, по-видимому, не успевает полностью релаксировать. Возникшие локальные напряжения, возможно, выступают в качестве дополнительных „рассеивателей“ фононов, что и приводит к появлению заметного остаточного теплового сопротивления.

Таким образом, можно сделать вывод, что в соединениях с неомогенной ПВ, к которым принадлежит Sm_3S_4 , при перескоках электронов с Sm^{2+} на Sm^{3+} возникают локальные напряжения в кристаллической решетке, приводящие к изменению температурной зависимости от $\kappa_{ph} \sim T^{-1.2}$ к $\kappa_{ph} \sim T^{-0.3}$ и появлению заметного остаточного теплового сопротивления.

Авторы выражают благодарность Н.Ф. Картенко и Н.В. Шаренковой за проведение рентгеноструктурных исследований.

Список литературы

- [1] I.A. Smirnov, V.S. Oskotski. In: Handbook on Physica and Chemistry of Rare Earth. V. 16 / Ed. K.A. Gshneider, Jr., L. Eyring. Elsevier Sciences Publ. B.V. (1993). P. 107.
- [2] B. Battlog, E. Kaldis, A. Schlegel, G.von. Schulthess, P. Wachter. Solid State Commun. **19**, 673 (1976).
- [3] Л.Н. Васильев, В.В. Каминский, М.В. Романова. ФТТ **38**, 7, 2034 (1996).
- [4] А.В. Голубков, Т.Б. Жукова, В.М. Сергеева. Изв. АН СССР. Неорган. материалы **2**, 77 (1966).
- [5] E. Kaldis. J. Less-Comm. Met. **76**, 163 (1980).
- [6] A. Jezowski, J. Mucha, G. Pompe. J. Phys. D: Appl. Phys. **20**, 1500 (1987).
- [7] И.А. Смирнов, Л.С. Парфеньева, В.Я. Хуснутдинова, В.М. Сергеева. ФТТ **14**, 9, 2783 (1972).