

УДК [539.2+536.7]: 546.65

© 1992

## ИССЛЕДОВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ

В. М. Егоров, Т. С. Орлова, Б. И. Смирнов,  
И. А. Смирнов, А. В. Голубков

Экспериментально определены теплоемкость и теплоты фазовых переходов монокристаллов  $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ . Получены зависимости внутренней энергии от температуры для равновесной полупроводниковой и метастабильной металлической фаз. Выделены те части теплоемкости и энтальпии, которые определяются ангармонизмом колебаний атомов решетки. Установлена корреляция между ними и «внутренним решеточным давлением», на основании которой рост энергии кристаллов за счет ангармонизма колебаний при увеличении  $x$  связывается с изменением взаимного расположения  $f$ -уровней электронов и два зоны проводимости.

В монокристаллах  $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$  под действием внешних механических напряжений при  $x < 0.16$  происходит фазовый переход с существенным изменением параметра решетки (с сохранением решетки типа NaCl [1]) и переходом электронной структуры монокристаллов из полупроводниковой в металлическую. Фазовый переход может быть инициирован либо всесторонним сжатием при давлении  $P < 650$  МПа (при  $x=0$   $P=650$  МПа), либо одноосным сжатием [2-4]. При  $x > 0.16$  монокристаллы могут быть получены непосредственно в металлической фазе без внешнего механического воздействия [5]. В настоящей работе в широком температурном диапазоне (100—750 К) изучались тепловые характеристики — теплоемкость  $C_p$ , энтальпия  $H$  и энтальпия фазовых переходов  $\Delta H_f$  монокристаллов  $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$  как в полупроводниковой, так и в металлической фазах.

### 1. Экспериментальная методика

Кристаллы выращивались методом направленной кристаллизации из расплава в герметизированных тиглях из тугоплавкого металла. Образцы для исследования с размерами  $1.5 \times 2 \times 3$  мм<sup>3</sup> выкалывались из исходных слитков по плоскостям спайности (100). Нагружение образцов производилось при комнатной температуре одноосным сжатием вдоль наибольшего размера на машине с постоянной скоростью перемещения захватов  $10^{-3}$  мм/с. На диаграмме нагружения фиксировалась зависимость нормальных напряжений от времени. Появление новой фазы в нагруженных образцах обнаруживалось по изменению цвета их отдельных областей с «черного» (исходного) на «золотой». Механизм фазового перехода в условиях одноосного сжатия реализуется за счет перемещения межфазной границы, образованной дислокациями несоответствия [4, 6].

Теплоемкость исследуемых образцов определялась с помощью калориметра DSC-2 «Perkin—Elmer». Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) фиксируют тепловой поток  $dH/dt$ , поглощаемый или выделяемый образ-

дом в процессе нагревания или охлаждения (при сканировании по температуре). При постоянной скорости изменения температуры  $v = dT/dt$  и отсутствии в сравнительной камере инертного вещества (эталоны) кривые ДСК представляют собой зависимости теплоемкости от температуры, так как  $C_p = dH/dT = (1/v) \times (dH/dt)$ . При работе в дифференциальном режиме с использованием эталона кривые ДСК фиксируют относительные изменения теплового потока и соответственно теплоемкости ( $\Delta C_p$ ). Точность определения  $C_p$  и  $\Delta C_p$  составляла  $\pm 5\%$ .

## 2. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены кривые ДСК монокристаллов  $\text{Sm}_{0.86}\text{Gd}_{0.14}\text{S}$  в металлической фазе, полученные при нагревании (1) и охлаждении (2) в дифференциальном режиме. Охлаждение и нагревание производились от комнатной температуры, при которой образцы переводились одноосным сжатием из полупровод-

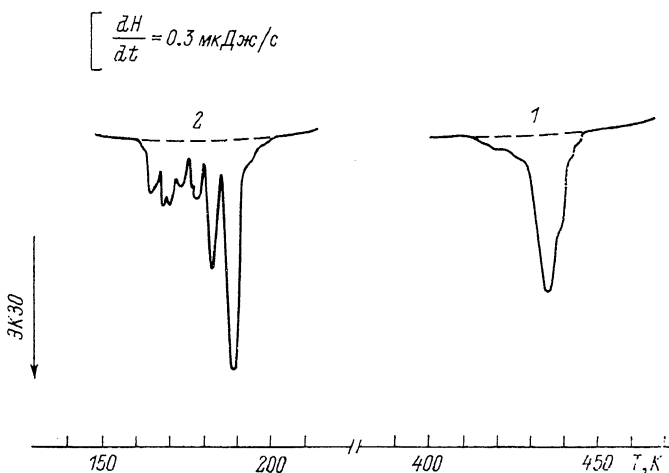


Рис. 1. Кривые ДСК монокристаллов  $\text{Sm}_{0.86}\text{Gd}_{0.14}\text{S}$ , переведенных в металлическую фазу одноосным сжатием.

1 — нагревание, 2 — охлаждение. Скорость изменения температуры 10 град/мин.

никовой в металлическую фазу, до температур 100 и 500 К соответственно. В качестве компенсирующего эталона использовался монокристалл того же состава и веса в полупроводниковой фазе, предварительное исследование которого показало отсутствие в нем каких-либо тепловых эффектов на зависимости теплоемкости от температуры в указанном интервале. На обеих кривых видно, что как охлаждение, так и нагрев образцов сопровождались рядом острых пиков выделения энергии в интервале температур  $\Delta T$  с тепловым эффектом перехода  $\Delta H_t$ . При охлаждении  $\Delta T_1 = 160 \div 190$  К и  $\Delta H_{t1} = 11.6$  Дж/г, а при нагреве  $\Delta T_2 = 410 \div 440$  К и  $\Delta H_{t2} = 4.2$  Дж/г. В обоих случаях монокристаллы после перехода превращались в порошок. У образцов, переведенных в металлическую фазу всесторонним давлением, при охлаждении  $\Delta T_1 = 160 \div 190$  К и  $\Delta H_{t1} = -9.2$  Дж/г, а при нагреве  $\Delta T_2 = 380 \div 410$  К и  $\Delta H_{t2} = 3.2$  Дж/г. Температурные интервалы  $\Delta T_1$  (при охлаждении) почти не зависят от состава, а  $\Delta T_2$  (при нагревании) сильно зависят от  $x$ ; например, для составов с  $x = 0.13, 0.14$  и  $0.15$  температурные интервалы перехода металл—полупроводник расположены вблизи температур 410, 490 и 620 К соответственно [7].

Иной характер носит переход металл—полупроводник в монокристаллах с  $x > 0.16$ . При нагревании от комнатной температуры и выше (вплоть до

750 К) на кривых ДСК таких образцов отсутствуют локализованные в узких температурных интервалах эндо- или экзотермические эффекты. Переход происходит, если судить по изменению интенсивности золотого цвета образцов, постепенно в интервале температур 400—750 К. Образец при этом не разрушается.

Отсутствие локализованного теплового эффекта не означает, что теплота перехода в этом случае равна нулю. Если тепловыделение происходит симбатно с изменением цвета образца, то в интервале шириной  $> 300$  К это должно вызвать отклонение кривой ДСК существенно меньше, чем на 5 %, т. е. точности измерения. Следовательно, однозначный ответ о наличии или об отсутствии тепловых эффектов в данном случае затруднителен.

На опыте оказалось, что температурная зависимость теплоемкости образцов  $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$  выражается функцией вида

$$C_p = C_0 + C_1 T, \quad (1)$$

где  $C_0$  и  $C_1$  — константы для образцов одного состава, не зависящие от их фазового состояния. По мере увеличения  $x$  величина  $C_1$  возрастает (рис. 2, кривая 1), а  $C_0$  практически не изменяется и составляет  $C_0 = 0.248$  Дж/г·град.

Полученные экспериментально зависимости  $C_p(T)$  и значения  $\Delta H_i$  позволяют рассчитать изменение внутренней энергии  $U$  или энтальпии  $H$  (при  $p=1$  атм  $U \cong H$  [8]) монокристаллов  $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$  в зависимости от температуры и фазового состояния.

Уравнение для расчета  $H(T)$  имеет вид

$$H(T) = \sum_n \Delta H_{in} + \int_{T_0}^T C_p(T) dT, \quad (2)$$

где  $\sum_n \Delta H_{in}$  — сумма энтальпий переходов; в данном случае  $\sum_n \Delta H_{in} = \Delta H_{i1} + \Delta H_{i2}$ , где  $\Delta H_{i1}$  и  $\Delta H_{i2}$  — энтальпии переходов из металлической фазы в полупроводниковую при охлаждении и нагревании соответственно;  $T_0 = 100$  К — температура, начиная с которой производилось экспериментальное определение теплоемкости  $C_p(T)$ . Для полупроводниковой фазы, как показано выше,  $\Delta H_{i1,2} = 0$  и  $\sum_n \Delta H_{in} = 0$ . С учетом соотношения (1) температурная зависимость энтальпии будет иметь вид

$$H(T) = \sum_n \Delta H_{in} + H_0 + C_0(T - T_0) + C_1(T - T_0)^2/2, \quad (3)$$

где  $H_0$  — теплосодержание монокристаллов  $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$  при 100 К.

На рис. 3 представлена зависимость  $H(T)$  монокристаллов  $\text{Sm}_{0.88}\text{Gd}_{0.14}\text{S}$  в различном фазовом состоянии, полученная по соотношению (3) с использованием определенных ранее значений  $\Delta H_{i1,2}$ ,  $C_0 = 0.248$  Дж/г·град и  $C_1 = 1.4 \times 10^{-4}$  Дж/г·град.<sup>1</sup> Видно, что внутренняя энергия монокристаллов в полупроводниковой фазе нелинейно и монотонно возрастает при увеличении температуры (кривая 1). Внутренняя энергия монокристаллов в металлической фазе в интервале температур 160—430 К имеет избыточную по отношению к полупроводниковой фазе часть внутренней энергии (кривая 2), т. е. металлическая фаза метастабильна.

Из соотношения (1) следует, что  $C_p(T)$  зависит от температуры линейно. Теплоемкость при постоянном объеме  $C_v$  в исследуемом интервале температур в соответствии с законом Дюлонга—Пти не зависит от температуры, т. е.  $C_v =$

<sup>1</sup> Значения  $C_1$  близки к величине подобного коэффициента в уравнении для теплоемкости системы твердых растворов  $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$  с  $x=0.3$  [9].

=const. Это позволяет выделить те части теплоемкости и энтропии, которые определяются изменением параметра решетке при изменении температуры, т. е. ангармонизмом колебаний атомов решетки. Согласно закону Нернста—Линдемана, с учетом соотношения (1) имеем

$$C_p - C_v = T\alpha^2 V/\kappa = C_1 T, \quad (4)$$

где  $\alpha$  — коэффициент объемного расширения,  $V$  — объем,  $\kappa$  — коэффициент изотермического сжатия. Соответствующее изменение энтропии равно  $H_a = C_1 (T - T_0)^2/2$  (см. уравнение (3)). На рис. 3 (кривая 3) представлена полученная для образца  $\text{Sm}_{0.86}\text{Gd}_{0.14}\text{S}$  зависимость  $H_a(T)$ , характеризующая изменение внутренней энергии кристалла вследствие термического расширения или сжатия. Отметим, что  $H_a(T)$  зависит от состава, поскольку  $C_1$ , как указывалось выше, возрастает с увеличением  $x$  (рис. 2, кривая 1).

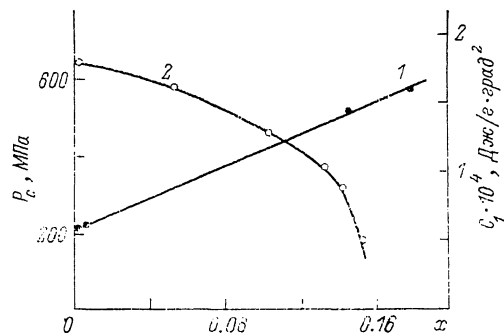


Рис. 2. Зависимость параметра  $C_1$  (1) и критического давления  $P_c$  [МПа] (2) от состава в системе  $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ .

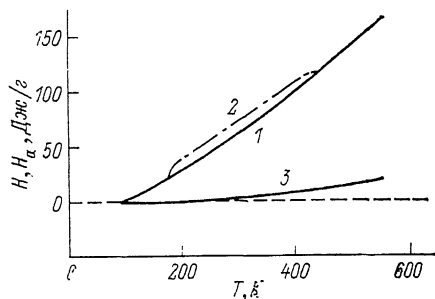


Рис. 3. Зависимость  $H$  (1, 2) и  $H_a$  (3) от температуры образцов  $\text{Sm}_{0.86}\text{Gd}_{0.14}\text{S}$ .

1, 3 — полупроводниковая фаза; 2 — металлическая фаза (всестороннее давление).

Как известно, увеличение  $x$  в системе  $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$  приводит к уменьшению критической величины внешнего гидростатического давления  $P_0$ , при котором происходит переход вещества в металлическое состояние [7, 10]. Объясняется это сжатием решетки при замещении Sm на Gd или возрастанием «внутреннего решеточного давления», которое изменяется от нуля при  $x=0$  до 650 МПа при  $x=0.16$  (рис. 2, кривая 2) и может быть представлено разницей  $P_{\text{вн}}(x) = P_c(x=0) - P_c(x)$ . При снятии давления образцы с  $x=0.10$  возвращаются в первоначальное состояние, в то время как образцы с  $x=0.13, 0.14$  и  $0.15$  остаются металлическими вплоть до атмосферного давления, т. е. проявляется гистерезис — металлическая фаза существует при давлениях, меньших, чем давление перехода полупроводник—металл. Они возвращаются в первоначальное состояние лишь после нагрева выше  $\Delta T_2$  или охлаждения ниже  $\Delta T_1$ . Разница  $\Delta T = \Delta T_2 - \Delta T_1$  и величина  $H_a$  возрастают по мере увеличения  $x$ , т. е. при увеличении внутреннего давления.

Сопоставим значения  $P_{\text{вн}}(x)$ , полученные по данным, представленным на рис. 2 (кривая 2), с соответствующими величинами  $H_a(x)$ , определенными в точках перехода из металлического состояния в полупроводниковое по известным  $C_1$  (рис. 2, кривая 1). Сопоставление показывает (рис. 4), что для различных значений  $x$  точки ложатся на единую прямую и, следовательно, наблюдается корреляционная зависимость между  $P_{\text{вн}}$  и  $H_a$ .

Проанализируем полученную зависимость. В исходном состоянии система  $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$  при  $P_{\text{вн}} < P_c(x=0)$  находится в полупроводниковой фазе, но может быть переведена всесторонним сжатием в металлическую, которая после снятия внешнего давления сохраняется в диапазоне  $P_0 < P_{\text{вн}} < P_c(x=0)$ .

и вновь превращается в полупроводниковую ( $B$ ) при  $P_{\text{вн}} < P_0$ . В последнем случае металлическая фаза может существовать только при наличии внешних сил сжатия, что находит отражение в отрицательном знаке  $H$ . Таким образом, величина  $P_0$  является пороговой для существования металлической фазы ( $G$ ) не только для кристаллов с  $x < 0.10$ , но и для кристаллов с  $0.10 < x < 0.16$ , поскольку в последних при охлаждении — уменьшении  $H_\alpha$  — происходит понижение  $P_{\text{вн}}$  до  $P_0$ , при достижении которого металлическая фаза вновь превращается в полупроводниковую. Экстраполяция линейной зависимости  $H_\alpha$  ( $P_{\text{вн}}$ ) в область отрицательных значений энергий (на участке  $P_{\text{вн}} < P_0$ ) до пересечения с осью абсцисс дает значение  $H_\alpha$  ( $P_{\text{вн}}=0$ ), близкое к энергии  $\Delta H_i$  низкотемпературного перехода металл—полупроводник.

Обратимся к модели зонной структуры рассматриваемых соединений. Электрические свойства системы  $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$  определяются взаимным расположением  $f$ -уровней электронов и дна зоны проводимости [7]. Зазор между ними ( $E_g$ ), составляющий в  $\text{SmS}$  0.25 эВ, под действием давления и замены  $\text{Sm}$

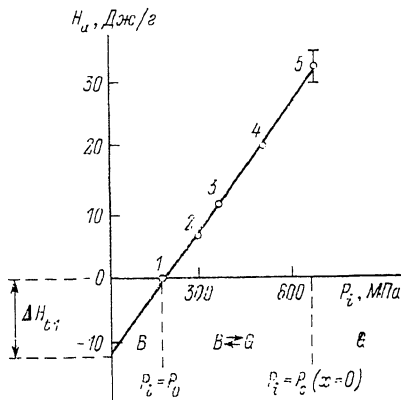


Рис. 4. Зависимость  $H_\alpha$  от «внутреннего решеточного давления»  $P_{\text{вн}}$ .

$x$ : 1 — 0.10, 2 — 0.13, 3 — 0.14, 4 — 0.15, 5 — 0.16.

на  $\text{Gd}$  уменьшается и в момент перехода в металлическое состояние захлопывается. Без воздействия давления это происходит в кристаллах с  $x \geq 0.16$ . При обратном переходе металл—полупроводник этот зазор вновь появляется; при этом избыточная энергия выделяется. Полученная зависимость  $H_\alpha$  ( $P_{\text{вн}}$ ) позволяет предположить, что рост энергии кристаллов за счет ангармонизма колебаний при увеличении  $x$  может быть связан с изменением  $E_g$ . Действительно, как видно из рис. 4, разность  $H_\alpha$  ( $x=0.16$ )— $H_\alpha$  ( $x=0$ )=0.1 эВ по порядку величины близка к ней и составляет  $0.4 E_g$ . Несовпадение значений может быть обусловлено тем, что зазор между  $f$ -уровнями и зоной проводимости в полупроводнике не равен цели, которую нужно преодолеть для возникновения фазового перехода.

#### Список литературы

- [1] Jayaraman A., Narayanamurti V., Bucher E., Maines R. C. // Phys. Rev. Lett. 1970. V. 25. № 5. P. 1328—1333.
- [2] Акимов Г. Я., Рябов А. В., Смирнов Б. И., Смирнов И. А. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 5. С. 1328—1333.
- [3] Каминский В. В., Виноградов А. А., Степанов Н. Н., Смирнов И. А. // Письма в ЖТФ. 1983. Т. 9. № 10. С. 624—626.
- [4] Golubkov A. V., Egorov V. M., Orlova T. S., Sergeeva V. M., Smirnov B. I., Smirnov I. A. // Phys. Stat. Sol. (A). 1988. V. 105. P. K93—K94.
- [5] Smirnov I. A. // J. Physique. 1980. V. 41. C5. P. 143—154.
- [6] Смирнов Б. И., Кестнер Г., Рябов А. В., Смирнов И. А. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 2. С. 541—546.
- [7] Смирнов И. А., Осютский В. С. // УФН. 1978. Т. 124. С. 241—250.
- [8] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. М.: Наука, 1976. Ч. I. 583 с.
- [9] Jayaraman A., Bucher E., Dernier F. D., Longinotti L. D. // Phys. Rev. Lett. 1973. V. 31. N 3. P. 700—703.
- [10] Smirnov B. I., Smirnov I. A. // Phys. Stat. Sol. (A). 1988. V. 110. P. 89—96.