

Теплопроводность и число Лоренца "черной" фазы $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$

© А.В. Голубков, Л.С. Парфеньева, И.А. Смирнов, Х. Мисёрек*, 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,
53-529 Вроцлав, Польша

(Поступила в Редакцию 28 мая 1998 г.)

В интервале температур 80–300 К измерены теплопроводность и электросопротивление для двух составов системы $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ с $x = 0.1$ и 0.14 . Из анализа экспериментальных данных по электронной составляющей теплопроводности сделано заключение, что в зоне проводимости этих материалов d -подзона "тяжелых" носителей располагается выше по энергии, чем s -подзона "легких" носителей тока.

Исследованием физических свойств системы твердых растворов SmS – GdS начали активно заниматься с 1972 г. [1]. С тех пор опубликовано огромное количество работ, посвященных $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$, однако до сих пор остается достаточно большое число еще до конца не выясненных вопросов относительно физических явлений, происходящих в этой системе.

Как ни странно, но полностью отсутствуют работы, посвященные исследованию теплопроводности (κ) $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$, хотя знание этого параметра необходимо для проведения термодинамических расчетов, а из анализа данных по электронной составляющей теплопроводности (κ_e) можно получить сведения о взаимном расположении d - и s -подзон в зоне проводимости $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ [2–6]. В литературе относительно последнего имеются взаимоисключающие друг друга точки зрения [5,7–11].

В настоящей работе нами в интервале температур 80–300 К измерена теплопроводность для двух составов $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ ($x = 0.1$ и 0.14), относящихся к так называемой "черной" фазе этой системы.

Прежде чем перейти к обсуждению полученных результатов, перечислим основные особенности системы $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ и возможности, вытекающие из анализа поведения числа Лоренца для соединений со сложной зонной структурой.

1) В $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ при $x = 0.16$ происходит изоструктурный (NaCl – NaCl) фазовый переход первого рода: сильно вырожденный полупроводник (или "плохой" металл)–металл, в котором ионы самария находятся в состоянии гомогенной переменной валентности ($\text{Sm}^{+2.6}$) [12,13]. При фазовом переходе (при $x = 0.16$) сильно изменяется величина постоянной кристаллической решетки: $a_{x<0.16} \sim 5.85 \text{ \AA}$, $a_{x>0.16} \sim 5.68 \text{ \AA}$ [14,15].

Образцы в интервале составов $x = 0. – 0.16$ имеют черный цвет ("черная" фаза), а после фазового перехода при $x > 0.16$ приобретают золотисто-желтую окраску ("золотая" фаза).

2) Зона проводимости SmS , GdS и $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ "черной" фазы конструируется из "тяжелой" d - и "легкой" s -подзон. Их взаимное расположение (т.е. то, какая из подзон расположена ниже, а какая выше по энергии) вызвало дискуссию [5,9,11].

3) Для веществ, у которых зона проводимости (или валентная зона) образуется из подзон с тяжелыми и легкими носителями тока, между которыми имеется межзонное взаимодействие, наблюдается необычное поведение числа Лоренца (L) ($\kappa_e = LT/\rho$, ρ — удельное электросопротивление, T — температура).¹ Из анализа температурной зависимости $L(T)$ можно сделать заключение о взаимном расположении "тяжелых" и "легких" подзон в исследуемом материале [2–6,10].

Целью работы было: 1) в интервале 80–300 К определить величину и температурную зависимость теплопроводности ряда составов "черной" фазы $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$; 2) из анализа данных по температурной зависимости числа Лоренца уточнить структуру зоны проводимости "черной" фазы $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$.

TmS и SmS синтезировались из простых веществ [16]. Из полученного материала изготавливались плавяные поликристаллические или монокристаллические образцы $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ заданного состава. Синтез и плавка образцов проводились в герметизированных танталовых контейнерах [17] в индукционной печи. Благодаря надежной герметизации контейнеров, в которых проводились плавка и отжиг образцов, потери вещества были сведены к минимуму.

Измерялись постоянная кристаллической решетки a при 300 К, теплопроводность и удельное электросопротивление в интервале температур 80–300 К $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ ($x = 0.1$ и 0.14). Рентгеноструктурный анализ проводился на установке ДРОН-2 (в Cu_α -излучении). κ и ρ измерялись на установке, подобной использованной в [18].

Результаты измерений представлены на рис. 1–4. Величины a для составов с $x = 0.1$ и 0.14 совпали с литературными данными [15] (рис. 1), что еще раз указывает на то, что потерь вещества в процессе плавки образцов не происходило.

¹ Более подробно на этом эффекте мы остановимся при обсуждении полученных экспериментальных результатов.

На рис. 2 приведены экспериментальные данные для κ_{tot} . Для исследованных составов

$$\kappa_{\text{tot}} = \kappa_{\text{ph}} + \kappa_e, \quad (1)$$

где κ_{ph} — решеточная составляющая теплопроводности. $\rho(T)$ представлено на рис. 3. Для обоих составов зависимость $\rho(T)$ носит металлический характер.

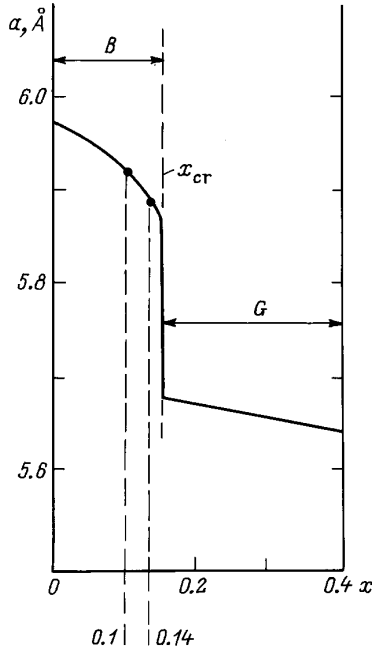


Рис. 1. Зависимость постоянной кристаллической решетки от состава в $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$. Сплошная кривая — данные работы [15], точки — настоящий эксперимент для составов с $x = 0.1$ и 0.14 , B и G — соответственно области "черной" и "золотой" фаз. x_{cr} — критическая концентрация Gd, при которой наступает фазовый переход.

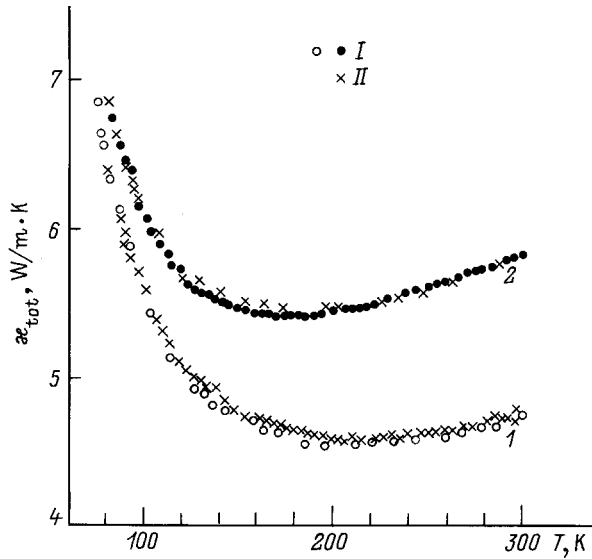


Рис. 2. Зависимость общей теплопроводности κ_{tot} от температуры для образцов $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ с $x = 0.1$ (I) и 0.14 (II). I — цикл измерений от 80 к 300 К, II — обратный ход от 300 к 80 К.

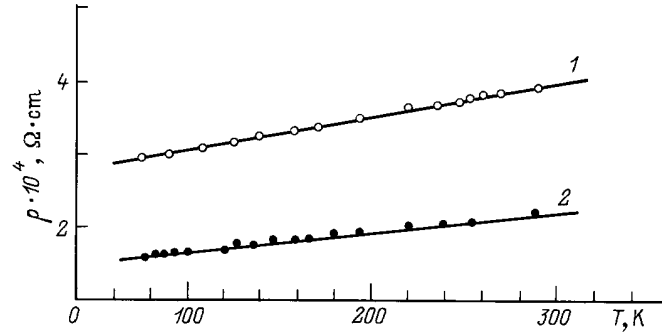


Рис. 3. Зависимость ρ от T для $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ с $x = 0.1$ (I) и 0.14 (2).

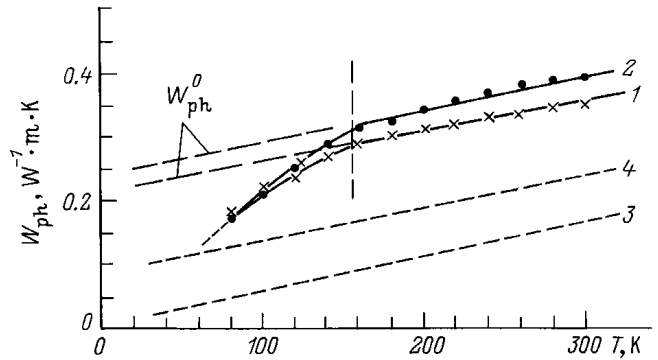


Рис. 4. Зависимость теплового сопротивления кристаллической решетки от температуры $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ с $x = 0.1$ (I) и 0.14 (2). 3 и 4 — соответственно $W_{\text{ph}}(T)$ для SmS и $\text{Sm}_{1.015}\text{S}$ из [10,20]. W_{ph}^0 — остаточное тепловое сопротивление кристаллической решетки.

По формуле (1) мы вычислили $\kappa_{\text{ph}}(T)$ в предположении, что κ_e подчиняется закону Видемана-Франца

$$\kappa_e = L\rho/T, \quad (2)$$

а число Лоренца $L = L_0 = 2.45 \cdot 10^{-8} \text{ W}\Omega/\text{K}^2$, что справедливо для металлов и сильно вырожденных полупроводников при упругом рассеянии носителей тока [4,6].

На рис. 4 приведено вычисленное по (1), (2) тепловое сопротивление кристаллической решетки $W_{\text{ph}}(T) = 1/\kappa_{\text{ph}}(T)$ для $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ с $x = 0.1$ (I) и 0.14 (2). Согласно теории [4,6], для $T \gtrsim \Theta/3$ (Θ — температура Дебая)²

$$W_{\text{ph}} = AT + W_{\text{ph}}^2. \quad (3)$$

Для чистых образцов остаточное тепловое сопротивление W_{ph}^0 равно нулю, для дефектных (или легированных кристаллов) $W_{\text{ph}}^0 \neq 0$. Последний случай имеет место для исследованных нами образцов.

Оказалось, что зависимость (3) для $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ ($x = 0.1$ и 0.14) выполняется лишь в интервале темпера-

² $\Theta/3$ для SmS и GdS ~ 80 К [19].

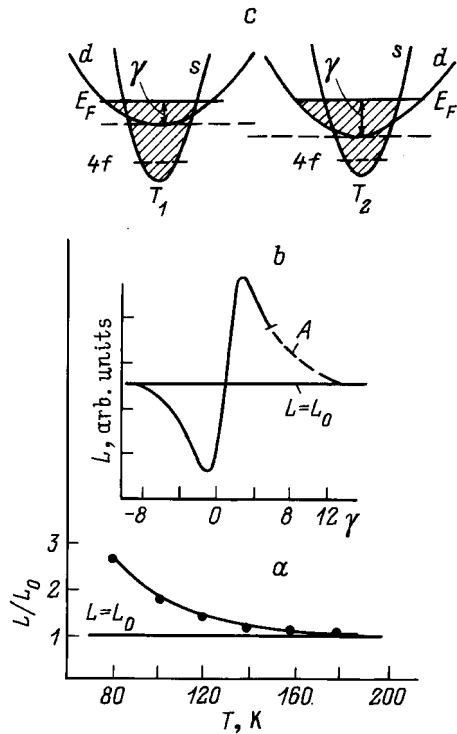


Рис. 5. а) Полученное экспериментально отношение $L/L_0(T)$ для $\text{Sm}_{0.86}\text{Gd}_{0.14}\text{S}$. б) Схематическое изображение $L(\gamma)$ для случая сложной зонной структуры при наличии межзонного взаимодействия между тяжелыми и легкими носителями тока [2,10] при условии, что уровень Ферми E_F располагается в подзоне с тяжелыми носителями тока и она по энергии находится выше подзоны с легкими носителями; $\gamma = \frac{E_F - \varepsilon_0}{kT}$, ε_0 — энергия дна зоны тяжелых носителей тока. в) Схемы зонной структуры "черной" фазы $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ для разных температур ($T_2 > T_1$).

тур 160–300 К. При $T < 160$ К наблюдается заметное отклонение $W_{\text{ph}}(T)$ от (3) в сторону его уменьшения. Такой эффект отсутствует у стехиометрических образцов SmS и составов, лежащих в области гомогенности SmS (прямые 3 и 4 на рис. 4) [5,10,20].

Отклонение $W_{\text{ph}}(T)$ от линейной зависимости может произойти из-за неправильного учета $L(T)$ в (2) при расчете $\varkappa_e(T)$, а затем уже и $W_{\text{ph}}(T)$. Для того чтобы линейная зависимость $W_{\text{ph}}(T)$ соблюдалась до 80 К, необходимо, чтобы в интервале температур 160–80 К L было больше по величине, чем L_0 ($L > L_0$).

Будем считать, что $W_{\text{ph}}(T)$ для обоих составов ($x = 0.1$ и 0.14) подчиняется (3) во всем интервале температур от 80 до 300 К. Тогда с учетом (1) и (2) $L(T)$ примет значения, приведенные на рис. 5, а. При каких условиях L может быть больше L_0 ? Мы попытались объяснить этот эффект за счет межзонного взаимодействия тяжелых (d) и легких (s) носителей тока в подзонах, образующих зону проводимости $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ [2,5,6,10]. Согласно [2,5,10], для указанной выше модели L в зависимости от положения по

энергии уровня Ферми (E_F) и d - и s -подзон может быть больше или меньше L_0 . При этом существенное отличие L от L_0 (рис. 5, б) наблюдается лишь в том случае, когда тяжелая зона (в которой располагается E_F) по энергии лежит выше легкой зоны. При обратном расположении по энергии указанных выше подзон $L \approx L_0$ [5,10].

Полученная нами экспериментально зависимость $L(T)$ (рис. 5, а) согласуется с моделью, представленной на рис. 5, в, и может относиться к области А (рис. 5, б). Как показано в [5,21], d -подзона в SmS при повышении температуры снижается по энергии с коэффициентом $\sim 1 \cdot 10^{-4}$ eV/К. Подобное поведение можно ожидать для d -подзоны и в $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$.

Таким образом, в результате проведенного исследования оценена величина \varkappa для ряда составов "черной" фазы $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$, а также показано, что в "черной" фазе $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ в зоне проводимости "тяжелая" d -подзона располагается по энергии выше "легкой" s -подзоны.

Авторы выражают благодарность Н.Ф. Картенко за проведение рентгеноструктурного анализа образцов.

Работа выполнена в рамках двусторонних соглашений РАН с Польской академией наук и Немецким научным обществом.

Список литературы

- [1] A. Jayaraman, E. Bucher, P.D. Derniez, L.D. Longinotti. Phys. Rev. Lett. **31**, 11, 700 (1973).
- [2] Н.В. Коломоец. ФТТ **8**, 4, 997 (1966).
- [3] Н.А. Ерасова, В.И. Кайданов. ФТП **2**, 1, 34 (1968).
- [4] В.С. Оскотский, И.А. Смирнов. Дефекты в кристаллах и теплопроводность. Наука, Л. (1972). 159 с.
- [5] Е.В. Шадричев, Л.С. Парфеньева, В.И. Тмарченко, О.С. Грязнов, В.В. Сергеева, И.А. Смирнов. ФТТ **18**, 8, 2380 (1976).
- [6] И.А. Смирнов, В.И. Тмарченко. Электронная теплопроводность в металлах и полупроводниках. Наука, Л. (1977). 151 с.
- [7] В.В. Каминский, А.А. Виноградов, В.А. Капустин, И.А. Смирнов. ФТТ **20**, 9, 2721 (1978).
- [8] В.В. Каминский, А.В. Голубков. ФТТ **21**, 9, 2805 (1979).
- [9] И.А. Смирнов, В.С. Оскотский. УФН **124**, 2, 241 (1978).
- [10] В.С. Оскотский, И.А. Смирнов. В сб.: Редкоземельные полупроводники // Под ред. В.П. Жузе и И.А. Смирнова. Наука, Л. (1977). 108 с.
- [11] О.В. Фарберович. ФТТ **21**, 11, 3434 (1979).
- [12] В.А. Шабуров, А.И. Егоров, Г.А. Кругов, А.С. Рыльников, А.Е. Совестнов, О.И. Сумбаев. ЖЭТФ **68**, 1, 326 (1975).
- [13] А.И. Егоров, Е.В. Петрович, Ю.П. Смирнов, А.Е. Совестнов, О.И. Сумбаев, В.А. Шабуров. Изв. АН СССР. Сер. физ. **40**, 2, 395 (1976).
- [14] A. Jayaraman, P. Dernier, L.D. Longinotti. Phys. Rev. **B11**, 8, 2783 (1975).
- [15] M. Ohashi, T. Kaneko, H. Yoshido, S.Abe. Physica **B86–88**, 224 (1977).

- [16] А.В. Голубков, Т.Б. Жукова, В.М. Сергеева. Изв. АН СССР. Неорган. материалы **2**, 11, 77 (1966).
- [17] А.В. Голубков, В.М. Сергеева. Препринт Института физики металлов УНЦ АН СССР. Свердловск (1977). 28 с.
- [18] A. Jezowski, J. Mucha, G. Pompe. J. Phys. D.: Appl. Phys. **20**, 1500 (1987).
- [19] А.В. Голубков, Е.В. Гончарова, В.П. Жузе, Г.М. Логинов, В.М. Сергеева, И.А. Смирнов. Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов. Наука, Л. (1973). 304 с.
- [20] V.P. Zhuze, E.V. Goncharova, N.F. Kartenko, T.I. Komarova, L.S. Parfeneva, V.M. Sergeeva, I.A. Smirnov. Phys. Stat. Sol. (a) **18**, 63 (1973).
- [21] B. Batlogg, J. Schoenes, P. Wachter. Phys. Lett. **A49**, 13 (1974).