

Теплопроводность Gd_2S_3 с избыточным содержанием гадолиния

© С.М. Лугуев, Н.В. Лугуева, В.В. Соколов*

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

*Институт неорганической химии Сибирского отделения Российской академии наук,
630090 Новосибирск, Россия

E-mail: kamilov@sinol.ru

(Поступила в Редакцию 23 сентября 1999 г.)

Выполнено экспериментальное исследование теплопроводности Gd_2S_3 с избыточным содержанием Gd в диапазоне температур 80–400 К. Показано, что при повышении концентрации избыточного Gd теплопроводность образцов сначала интенсивно снижается, а затем, достигнув минимума при ~ 0.25 at.% Gd, несколько возрастает. Обсуждаются причины такого аномального изменения теплопроводности Gd_2S_3 с изменением состава. Установлено наличие на температурной зависимости теплового сопротивления исследованных образцов, характерных для структурных превращений изломов в области температур 170–185 К.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 99-02-16823).

Теплопроводность является не только одной из важных характеристик конструкционных материалов, но и позволяет получить ценную информацию о дефектности кристаллической решетки [1]. Полупроводниковые составы халькогенидов редкоземельных элементов (РЗЭ), кристаллизующиеся в структуре типа Th_3P_4 (γ -модификация), рассматриваются как перспективные материалы для использования в оптоэлектронике, лазерной технике, пьезоэлектрических преобразователях [2,3]. В отличие от фосфида тория в катионной подрешетке стехиометрического состава Ln_2X_3 (Ln — РЗЭ, X — халькоген) каждый девятый узел вакантен, и соединение представляет собой изолятор. Отклонение состава от стехиометрии в ту или другую сторону оставляет анионную подрешетку халькогена без изменений, а в катионной подрешетке создает избыток или недостаток металла. Избыточные атомы металла заполняют катионные вакансии, уменьшая их концентрацию. При этом появляются электроны, не участвующие в образовании химической связи, что влечет за собой изменение физических свойств кристалла [2]. Известно, что катионные вакансии являются эффективными центрами рассеяния фононов [1], поэтому уменьшение их концентрации должно привести к росту теплопроводности кристалла. В образцах с избыточным содержанием РЗЭ определенный вклад в перенос тепла можно ожидать и от свободных электронов, не участвующих в образовании химической связи. Однако данные исследований теплопроводности ряда полупроводниковых халькогенидов РЗЭ (La_2Te_3 , Pr_2Te_3 , La_2S_3) и составов с частичным заполнением катионных вакансий [4–7] не позволяют однозначно утверждать, что наблюдается рост теплопроводности при введении в них избыточных атомов РЗЭ. С целью установления характера изменения теплопроводности при небольшом отклонении состава от стехиометрического и изучения влияния дефектов различной природы на фононную теплопроводность (κ_p) в настоящей работе в интервале температур 80–400 К экспериментально исследована теплопроводность сульфида гадолиния

(Gd_2S_3) и ряда составов с избыточным содержанием Gd. Имеющиеся в литературе экспериментальные данные о теплопроводности Gd_2S_3 и составов, отличающихся от стехиометрического, немногочисленны [8–11]. В работе [8] исследована теплопроводность стехиометрического состава Gd_2S_3 , а составы, исследованные в [9–11], существенно отличаются от стехиометрии.

Образцы, исследованные в настоящей работе, были получены кристаллизацией из расплава в регулируемой атмосфере паров серы [12]. Однородность образцов контролировалась измерениями термоэдс термозондом по длине слитка. Состав образцов контролировался газохроматографическим методом [13] с точностью до 0.015 весовых процентов по сере. Рентгенофазовый анализ показал, что все исследованные образцы однофазны, имеют структуру Th_3P_4 . Для исследования теплопроводности образцы размером $5 \times 5 \times 10$ mm вырезались из поликристаллических слитков. Образцы стехиометрического состава Gd_2S_3 (что эквивалентно $GdS_{1.50}$) имели желтовато-коричневую окраску и были прозрачны на просвет, а образцы с избыточным содержанием Gd (GdS_x , где $x < 1.50$) были темно-серого цвета и непрозрачны. В таблице приведены составы и некоторые экспериментально определенные характеристики исследованных образцов при 300 К.

Свойства образцов GdS_x при 300 К

№ образца	Состав (x в формуле GdS_x)	$n, 10^{19} \text{ cm}^{-3}$		$\sigma, \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	$\alpha, \mu\text{V/K}$
		эксперимент	расчет		
1	1.500	—	—	$< 10^{-6}$	—
2	1.4989	—	3.98	0.9	407
3	1.4980	1.94	7.24	3.2	373
4	1.4971	—	10.5	5.1	335
5	1.4965	—	12.7	8.2	295
6	1.4960	5.04	14.5	11.8	270
7	1.4954	—	16.7	15.5	238

Измерения коэффициента теплопроводности (κ) в диапазоне температур 80–400 К выполнялись в вакууме $\sim 1.39 \cdot 10^{-3}$ Па абсолютным стационарным методом на установке типа "А", рассмотренной в [14]. Одновременно с измерением κ на одних и тех же образцах проводились измерения коэффициентов удельной электропроводности (σ) и термоэдс (α), что позволило определить электронную компоненту теплопроводности (κ_e) и выяснить ее роль в процессе теплопереноса в исследованных образцах.

На рис. 1 представлены результаты измерения коэффициента теплопроводности образцов GdS_x . Общий вид температурной зависимости κ исследованных образцов существенно не отличается от $\kappa(T)$ образцов сульфида лантана [6] и теллурида лантана [4,7], изоструктурных сульфиду гадолиния. Наблюдается лишь отличие в абсолютной величине κ , обусловленное различием их молекулярных весов. Основной вклад в перенос тепла во всех исследованных образцах вносят колебания кристаллической решетки. Вклад κ_e в общую теплопроводность ввиду малых значений σ (в таблице данные σ) пренебрежимо мал. Величина κ_e для образца с максимальным значением σ составляет менее 1% от общей теплопроводности. Следует отметить, что температурная зависимость κ для образца 1 в области температур $T > 200$ К существенно отличается от $\kappa(T)$ остальных образцов. Можно предположить, что ввиду оптической прозрачности образца 1

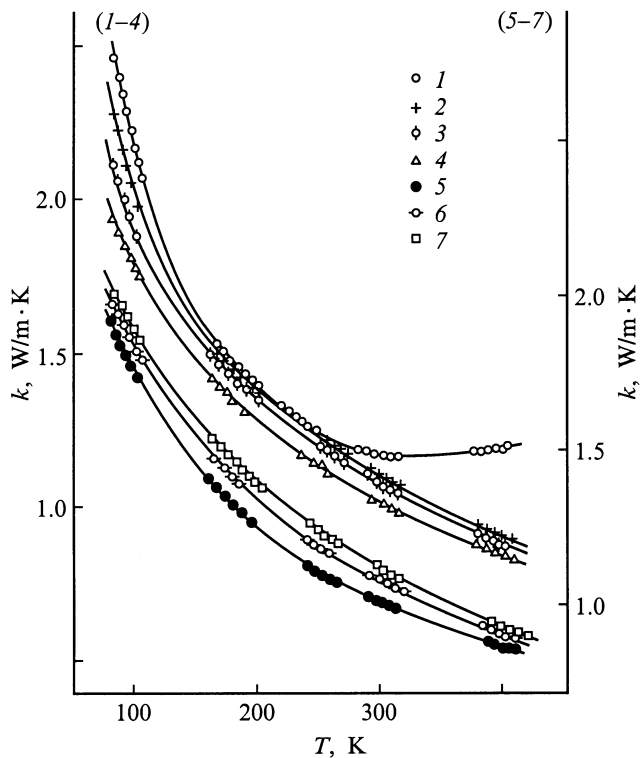


Рис. 1. Температурные зависимости коэффициента теплопроводности κ образцов GdS_x в интервале температур 80–400 К. 1–7 — номера образцов (нумерация образцов соответствует нумерации в таблице).

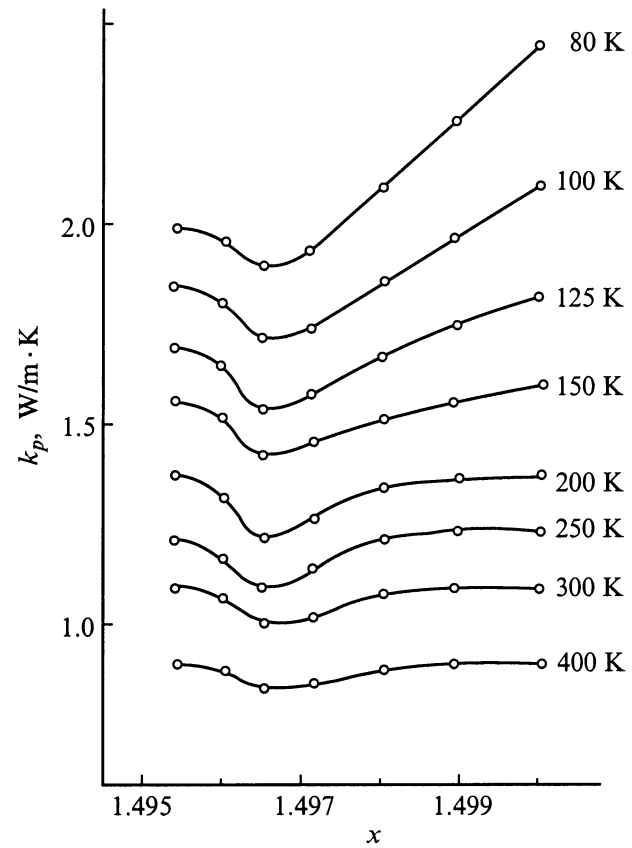


Рис. 2. Зависимости теплопроводности кристаллической решетки κ_p от состава GdS_x при фиксированных температурах.

вклад в его общую теплопроводность в области температур $T > 200$ К вносит электромагнитное излучение.

На рис. 2 представлены концентрационные зависимости теплопроводности кристаллической решетки исследованных образцов для ряда фиксированных температур. Значения κ_p образца 1 при 250, 300 и 400 К получены экстраполяцией низкотемпературной зависимости $\kappa \sim T^{-1}$ в область высоких температур в предположении, что κ_p во всем исследованном диапазоне температур определяется фоновыми и фоновыми процессами рассеяния. Необычным на рис. 2 является уменьшение κ_p при отклонении состава от стехиометрического. Принято считать [2], что в таких соединениях избыточные относительно Ln_2X_3 атомы металла заполняют катионные вакансии, концентрация которых в Gd_2S_3 составляет $2.08 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. Для образцов с отличающимся от стехиометрического составом заполнение катионных вакансий должно было бы привести к увеличению κ_p , что не наблюдается из экспериментальных данных, представленных на рис. 2. Необычным является также наличие минимума на зависимости $\kappa_p(x)$.

Ранее отмечалось, что избыточный гадолиний, занимающий вакансии в подрешетке металла, уменьшает концентрацию катионных вакансий, что уменьшило бы и число центров рассеяния фононов. При этом значение

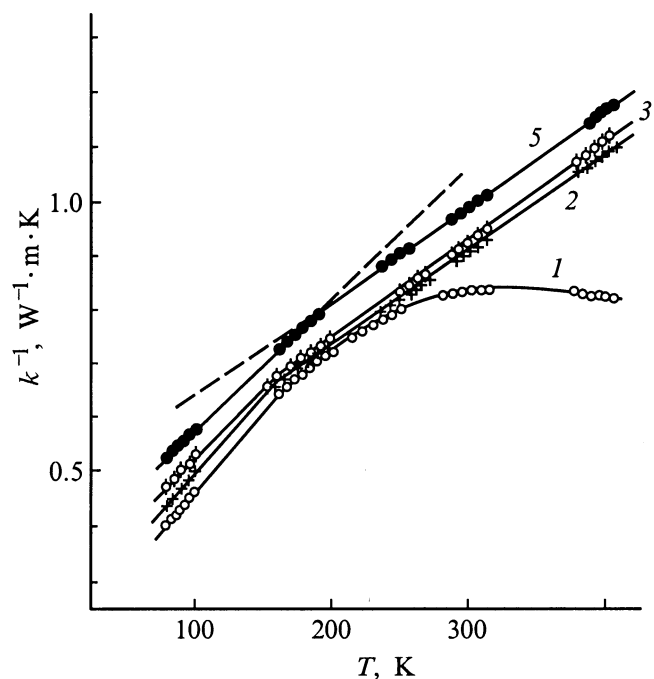


Рис. 3. Температурные зависимости теплового сопротивления ($W = \kappa^{-1}$) для ряда составов GdS_x . Нумерация образцов та же, что и на рис. 1.

κ_p должно было бы возрасти. Наблюдаемую аномальную зависимость $\kappa_p(x)$ (рис. 2) можно объяснить появлением новых центров рассеяния фононов при отклонении состава от стехиометрии Gd_2S_3 . Природа этих дефектов не ясна. Можно предположить, что такими центрами рассеяния фононов могут быть атомы в междоузлиях при избытке гадолиния в Gd_2S_3 . В пользу этого предположения говорит и то, что экспериментально определенная по измерениям коэффициента Холла концентрация носителей тока (n) существенно ниже расчетной (см. таблицу). Расчет концентрации проводили, предположив, что при заполнении катионных вакансий на каждую формульную единицу освобождается один электрон в зону проводимости [2]. На зависимости $\kappa_p(x)$ видно, что при отклонении состава от стехиометрического вклад новых дефектов в уменьшение теплопроводности является более существенным, чем возможное увеличение κ_p вследствие заполнения катионных вакансий. Дальнейшее заполнение катионных вакансий и соответствующее уменьшение их концентрации, начиная с определенной величины избыточного гадолиния (образец 5), приводит к увеличению κ_p (образцы 6 и 7). С повышением температуры интенсивность изменения $\kappa_p(x)$ ослабевает. Это обусловлено относительным усилением при повышении температуры роли фонон-фононных процессов рассеяния по сравнению с фонон-дефектными процессами в ограничении теплопроводности. Поэтому в области температур $T > 200$ К уменьшение теплопроводности при отклонении состава от стехиометрии не так значительно, как при более низких температурах.

На рис. 3 показано тепловое сопротивление $W = 1/\kappa$ четырех исследованных образцов GdS_x . Ввиду незначительности вклада κ_e в общую теплопроводность представленные данные можно считать температурными зависимостями теплового сопротивления решетки. Зависимость $W(T)$ для образца 1 в высокотемпературной области ($T > 200$ К) отличается от $W(T)$ остальных образцов, что можно объяснить проявлением дополнительной составляющей теплопроводности $\Delta\kappa$. Расчеты, проведенные в предположении, что температурная зависимость теплопроводности решетки образца 1 имеет зависимость $\kappa_p \sim T^{-1}$, аналогичную $\kappa_p(T)$ ближайших по составу к Gd_2S_3 образцов 2 и 3, показывают, что дополнительная составляющая теплопроводности имеет температурную зависимость $\Delta\kappa \sim T^{3.1}$. Выделенная таким образом из экспериментальных данных $\Delta\kappa$ имеет температурную зависимость, близкую к характерной для фотонной теплопроводности ($\kappa_{\text{phot}} \sim T^3$). В образцах 2–7 вклада от κ_{phot} в теплопроводность не наблюдается, так как при избытке Gd свободные носители тока поглощают электромагнитное излучение. На зависимостях $W(T)$ образцов (кроме образца 1) в исследованном интервале температур наблюдаются изломы, которые делят каждую из зависимостей на два линейных участка с разным наклоном. На зависимости $W(T)$ образца 1 такой излом не заметен на фоне участия κ_{phot} в переносе тепла при $T > 200$ К. Следует отметить, что с изменением состава наблюдается смещение температуры излома. Так, для образца 2 с наименьшим содержанием избыточных атомов Gd температура излома 170 К, а для образца 5 она составляет 185 К. Наличие изломов на зависимости $W(T)$ исследованных образцов, возможно, имеет одну и ту же природу, что и аномалии на температурной зависимости теплоемкости вблизи 200 К в образцах La_2Se_3 [15], La_2Te_3 [16], Nd_2Se_3 [17], изоструктурных Gd_2S_3 . Такая же область аномального поведения в интервале температур 160–240 К наблюдалась и на температурной зависимости коэффициента линейного теплового расширения γ - Nd_2S_3 [18].

Полученные экспериментальные результаты позволяют сделать следующие выводы. Избыточные к стехиометрическому составу Gd_2S_3 атомы гадолиния одновременно с заполнением катионных вакансий приводят к возникновению новых дефектных состояний в решетке, природа которых не совсем ясна. Вклад этих дефектов в ограничение теплопроводности более существен (особенно в области $T < 200$ К), чем возможное увеличение κ_p при заполнении гадолинием катионных вакансий. При избытке 0.25% Gd влияние на κ_p обоих механизмов уравнивают друг друга. На температурной зависимости $W(T)$ всех образцов наблюдаются изломы, характерные для структурных превращений. С увеличением концентрации избыточного гадолиния в исследованных веществах температура перехода T_c (для разных составов $170 < T_c < 185$ К) смещается в область высоких температур.

Авторы благодарят А.Э. Рамазанову за проведение измерений коэффициента Холла.

Список литературы

- [1] В.С. Оскотский, И.А. Смирнов. Дефекты в кристаллах и теплопроводность. Наука, Л. (1972). 150 с.
- [2] Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов. Наука, Л. (1973). 303 с.
- [3] В.П. Жузе, А.И. Шельх. ФТП **23**, 3, 393 (1989).
- [4] С.М. Лугуев, В.С. Оскотский, В.М. Сергеева, И.А. Смирнов. ФТТ **17**, 9, 3229 (1975).
- [5] Л.Н. Васильев, С.М. Лугуев, В.С. Оскотский, И.А. Смирнов. ФТТ **18**, 3, 906 (1976).
- [6] С.М. Лугуев, Н.В. Лугуева, В.В. Соколов, Ю.Н. Маловицкий. Неорганические материалы **21**, 5, 878 (1985).
- [7] С.М. Лугуев. Автореф. канд. дисс. ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Л. (1978).
- [8] С.М. Лугуев, Н.В. Лугуева, В.В. Соколов. ФТТ **30**, 3, 873 (1988).
- [9] Г.Г. Гаджиев, С.М. Лугуев, В.В. Соколов, Б.Н. Магдиев, Н.В. Лугуева. Перенос носителей заряда и тепла в полупроводниках. Махачкала (1986). С. 87.
- [10] Г.Г. Гаджиев, Ш.М. Исмаилов, М.А. Айдамиров, Г.Н. Дронова, П.П. Хохлачев, М.-Р. Магомедов. Неорганические материалы **33**, 4, 404 (1997).
- [11] S.M.A. Taher, J.V. Gruber. Phys. Rev. **B16**, 4, 1624 (1977).
- [12] A.A. Kamarzin, K.E. Mironov, V.V. Sokolov, Yu.N. Malovitsky, I.G. Vasil'yeva. Journ. Cryst. Growth **52**, 2, 619 (1981).
- [13] Л.С. Чучалина, И.Г. Васильева, А.А. Камарзин, В.В. Соколов. ЖАХ **33**, 1, 190 (1978).
- [14] Е.Д. Девяткова, А.В. Петров, И.А. Смирнов, Б.Я. Мойжес. ФТТ **2**, 4, 738 (1960).
- [15] И.Е. Пауков, В.В. Ногтева, Е.И. Ярембаш. ЖФХ **40**, 12, 3094 (1966).
- [16] В.В. Ногтева, И.Е. Пауков, Е.И. Ярембаш. ЖФХ **43**, 8, 2118 (1969).
- [17] В.В. Ногтева, И.Е. Пауков, Е.И. Ярембаш. ЖФХ **42**, 1, 232 (1968).
- [18] О.А. Набутовская, В.В. Ногтева, В.В. Соколов, А.А. Камарзин. ФТТ **24**, 5, 1464 (1982).