

УДК 537.311.31

©1993

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ СИСТЕМЫ  $\text{Sm}_x\text{Tm}_{1-x}\text{S}$ 

В.В.Попов, А.Г.Касьмова, Б.М.Буттаев, А.В.Голубков, И.А.Смирнов

В интервале температур 18–330 К измерена теплопроводность  $\kappa$  системы  $\text{Sm}_x\text{Tm}_{1-x}\text{S}$ , характеризующейся фазовым переходом полупроводник — металл при  $x \approx 0.75 \div 0.84$ . В составах с  $x > 0.8$  теплопроводность имеет фононный характер. В области  $x = 0 \div 0.78$  с увеличением содержания Тм возрастает электронный вклад в  $\kappa$ . Число Лоренца  $L$  для всех составов металлической модификации  $\text{Sm}_x\text{Tm}_{1-x}\text{S}$  аномально велико ( $L/L_0 \approx 2 \div 3$ ).

В ряде соединений редкоземельных элементов энергия частично заполненной  $4f$ -оболочки близка к уровню Ферми, расположенному в зоне проводимости, что приводит к аномалиям их тепловых и электрических свойств.

$\text{TmS}$  имеет металлический характер проводимости с валентностью ионов туллия +3. Большой магнитный момент ионов туллия ( $7.4 \mu_B$ ) ведет к антиферромагнитному упорядочению при  $T < 6$  К [1]. Зависимость удельного сопротивления от температуры имеет максимум при  $T \approx 14$  К, а коэффициент  $\gamma$  в электронной теплоемкости  $C_e = \gamma T$  аномально велик (340 мДж/моль · К) [2]. Эти особенности объясняют когерентным рассеянием на  $4f$ -состояниях ионов Тм, образующих концентрированную Кондо-систему при низких температурах.

$\text{SmS}$  — полупроводник с валентностью +2, причем  $4f$ -уровень расположен в запрещенной зоне ( $E_D = 0.23$  эВ) вблизи дна зоны проводимости, сформированной из  $s$ - и  $d$ -состояний редкоземельных ионов. Воздействие давления сдвигает  $4f$ -уровень к зоне проводимости, и при  $P \approx 6$  кбар, когда уровень входит в зону, происходит фазовый переход полупроводник — металл [3]. Аналогичный эффект достигается частичным замещением ионов  $\text{Sm}^{+2}$  меньшими по радиусу ионами трехвалентных редкоземельных элементов («химическое сжатие») [4]. Металлическая модификация  $\text{SmS}$  характеризуется нецелочисленной валентностью ионов самария (+2.6–+2.8) и также аномально большим значением  $\gamma = 145$  мДж/моль · К [5]. Переменную валентность в  $\text{SmS}$  связывают с быстрой флуктуацией ионов самария между двумя состояниями — с шестью ( $\text{Sm}^{2+}$ ) и пятью ( $\text{Sm}^{3+}$ )  $f$ -электронами [6].

В работе исследуется теплопроводность  $\kappa$  системы  $\text{Sm}_x\text{Tm}_{1-x}\text{S}$ , образующей непрерывный ряд твердых растворов. Такое исследование представляет интерес, поскольку электронная составляющая теплопроводности  $\kappa_p$  при низких температурах — к содержанию и виду дефектов в кристалле.

Постоянная решетки (а), концентрация электронов (n) и проводимость ( $\sigma$ ) образцов системы  $\text{Sm}_x\text{Tm}_{1-x}\text{S}$  при 300 К.

№ образца	x	a, Å	n, см <sup>-3</sup>	$\sigma, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$
1	1	5.971	$8.4 \cdot 10^{18}$	31.3
2	0.9	5.938	$9.3 \cdot 10^{19}$	161
3	0.78	5.862	$1.8 \cdot 10^{21}$	$1.93 \cdot 10^3$
4	0.5	5.565	$1.1 \cdot 10^{22}$	$6.71 \cdot 10^3$
5	0.3	5.491	—	$8.93 \cdot 10^3$
6	0.1	5.444	—	$1.24 \cdot 10^4$
7	0	5.418	$1.2 \cdot 10^{22}$	$1.01 \cdot 10^4$

Образцы изготавливались в три этапа. Сначала в установке с индуцированным нагревом методом направленной кристаллизации из расплава выращивались кристаллы  $\text{SnS}$  и  $\text{TmS}$ . Для получения образцов промежуточных составов кристаллы  $\text{TmS}$  и  $\text{SmS}$  в соответствующих пропорциях сплавлялись в танталовых тиглях. Полученный сплав растирался и пропускался через вибромельницу, после чего мелкодисперсный порошок прессовался в форме параллелепипедов. Все операции выполнялись в герметических боксах в потоке чистого аргона. На заключительном этапе проводился высокотемпературный отжиг в течение 20 ч при температуре  $1750^\circ\text{C}$ . Приготовленные таким образом образцы были однородны и не меняли в дальнейшем свойств при хранении и термоциклировании.

Рентгенографические и электрические измерения показывают, что  $\text{Sm}_x\text{Tm}_{1-x}\text{S}$  с увеличением содержания  $\text{Tm}$  изменяется постоянная решетки и увеличивается концентрация электронов. В области составов с  $x \approx 0.75 \div 0.84$  происходит электронно-фазовый переход в металлическое состояние [7]. В таблице приведены параметры образцов.

На рис. 1 представлены зависимости  $\kappa(T)$ . Видно, что в  $\text{SmS}$   $\kappa(T)$  имеет типичный для решеточной теплопроводности вид с максимумом при 25 К, величина которого существенно превышает значения  $\kappa$  для аналогичных максимумов в остальных образцах системы  $\text{SmS-TmS}$ . В интервале температур 60–80 К заметно отклонение от монотонного хода  $\kappa(T)$  с небольшим максимумом при  $T \sim 70$  К. Эта особенность сохраняется и в других образцах с  $x > 0.8$ . При температурах больше 50 К  $\kappa$  слабо уменьшается с ростом температуры. Введение  $\text{Tm}$  ( $1-x = 0.1$ ) приводит к резкому снижению величины  $\kappa$  с сохранением общей формы кривой  $\kappa(T)$ .

Дальнейший рост концентрации  $\text{Tm}$  слабо влияет на величину низкотемпературного максимума  $\kappa$  в районе 25 К (низкотемпературная часть графика показана на рис. 2), однако при  $(1-x) = 0.22$  и более, т.е. в области металлической фазы  $\text{Sm}_x\text{Tm}_{1-x}\text{S}$ , вместо зависимости  $\kappa(T) \approx \text{const}$  при  $T > 50$  К наблюдается линейный рост теплопроводности с ростом температуры. Наклон  $\kappa(T)$  в этих составах растет с увеличением концентрации атомов  $\text{Tm}$ . Учитывая, что известные механизмы рассеяния фононов приводят к падению  $\kappa$  с ростом  $T$  выше температуры максимума, можно ожидать, что рост  $\kappa(T)$  связан с электронной составляющей. Представив в выражении для общей теплопроводности  $\kappa = \kappa_p + \kappa_e$  электронную составляющую в виде  $\kappa_e = AT$ , можно разделить  $\kappa_p$  и  $\kappa_e$  ис-

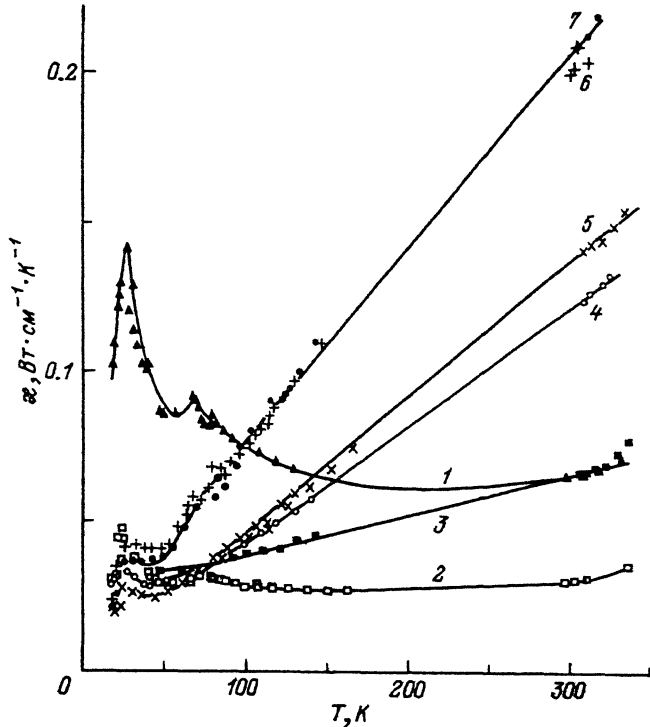


Рис. 1. Зависимости теплопроводности от температуры системы  $\text{Sm}_x\text{Tm}_{1-x}\text{S}$ . Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице.

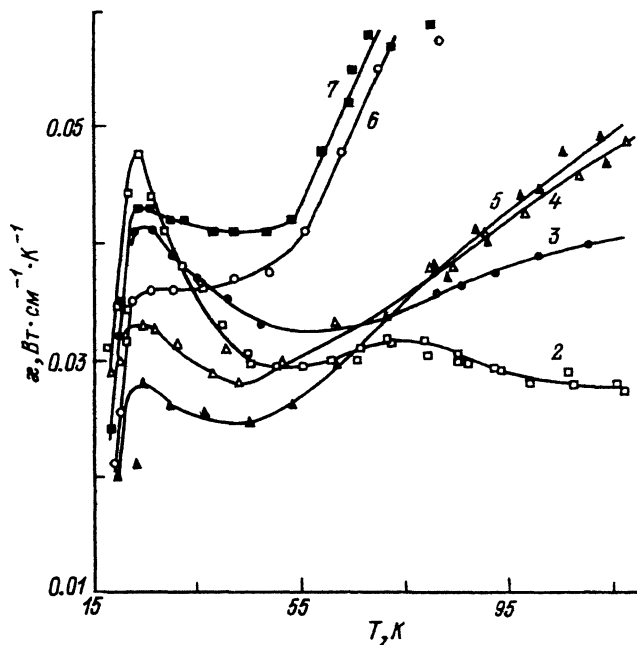


Рис. 2. Теплопроводность в области низких температур. Номера кривых те же, что и на рис.1.

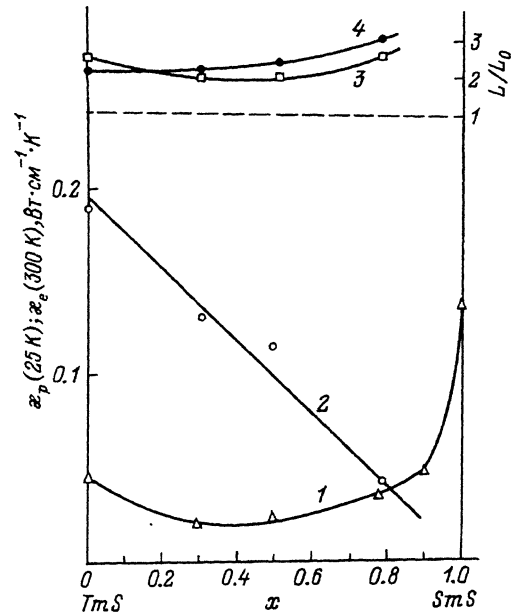


Рис. 3. Фононная (1), электронная (2) составляющие теплопроводности и число Лоренца, приведенное к стандартному значению,  $L = L_0$  для 100 (3) и 300 К (4) в зависимости от состава  $x$  системы  $\text{Sm}_x\text{Tm}_{1-x}\text{S}$ .

ходя из того, что  $\kappa_p$  в дефектных образцах  $\text{SmS}$  при  $T > 80$  К близка к постоянной величине. Ошибка в определении  $\kappa_e$  минимальна при высоких температурах ( $\kappa_e \gg \kappa_p$ , а в определении  $\kappa_p$  — в области максимума  $\kappa(T)$ , при  $T \sim 25$  К.

На рис. 3 показаны полученные таким образом величины  $\kappa_p(25$  К) и  $\kappa_e(300$  К) в зависимости от состава  $x$ .

Видно, что фононная составляющая сразу резко падает при введении  $\text{Tm}$ . Известно, что дефекты решетки сильно понижают решеточную теплопроводность  $\text{SmS}$ . Уже небольшое отклонение от стехиометрии ( $< 1\%$ ) как избыток  $\text{Sm}$ , так и особенно его дефицит в области гомогенности  $\text{SmS}$  приводят к сильному падению величины  $\kappa_p$ , а также к заметным изменениям электрических свойств [8]. Значительное уменьшение  $\kappa_p$  происходит также при легировании  $\text{SmS}$  такими примесями, как  $\text{As}$ ,  $\text{P}$  [9]. Очевидно, что в  $\text{Sm}_x\text{Tm}_{1-x}\text{S}$  ионы  $\text{Tm}^{+3}$ , замещая  $\text{Sm}^{+2}$ , искажают решетку и при случайном распределении атомов различных размеров и масс становятся эффектными рассеивающими центрами для фононов.

При увеличении концентрации  $\text{Tm}$   $\kappa(x)$ , пройдя через минимум, снова возрастает, однако величина ее для чистого  $\text{TmS}$  остается существенно меньше, чем для  $\text{SmS}$ . Введение других типов дефектов путем отклонения от стехиометрии в области гомогенности (составы  $\text{Tm}_{1.2}\text{S}$ ,  $\text{Tm}_{0.9}\text{S}$ ) или введения примеси  $\text{La}$  ( $\text{Tm}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{S}$ ) не оказало сколько-нибудь заметного влияния на  $\kappa_p$  в  $\text{TmS}$  (теплопроводность этих составов практически совпадает с  $\kappa(T)$  для  $\text{TmS}$  и на рисунках не показана). Такое поведение связано, очевидно, с наличием сильного механизма рассеяния фононов в  $\text{TmS}$ , не связанного с обычными дефектами. По-видимому, таким механизмом является резонансное рассеяние фононов на парамагнитных ионах туллия, ранее наблюдавшееся в соединениях других редкоземельных элементов [10].

Рост электронной составляющей теплопроводности с увеличением содержания Tm в области составов, соответствующих металлическому состоянию системы, можно связать с уменьшением периода решетки и, как следствие, с увеличением перекрытия *s*- и *d*-орбиталей зоны проводимости. Действительно, проводимость в металлической фазе при температурах выше азотных также растет с увеличением содержания Tm. На рис. 2 показано изменение числа Лоренца  $L = \kappa_e / \sigma T$  с составом, приведенного к стандартному значению  $L/L_0 = 3L / (\pi k_0 / e)^2$ , для двух температур — 100 и 300 К. Видно, что для всех составов металлической фазы *L* более чем в два раза превосходит стандартное значение  $L_0$ . Возрастание *L* при высоких температурах наблюдалось ранее в Sm<sub>1,015</sub>S и объяснялось межзонным рассеянием электронов из «легкой» нижней *s*-зоны в «тяжелую» верхнюю *d*-зону [11]. Аномалии такого типа в широком интервале температур характерны и для других *f*-систем, например для CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> [12].

При объяснении свойств систем с Кондо-решеткой или с переменной валентностью (металлический SmS) необходимо учитывать близость уровня Ферми таких систем к максимуму плотности состояний очень узкой *f*-зоны, что должно приводить к взаимодействию электронов зоны проводимости *s*- и *d*-типа с *f*-состояниями ионов Tm и Sm. Межзонное рассеяние в такой структуре зон и приводит, по-видимому, к аномальной величине числа Лоренца в металлической фазе Sm<sub>*x*</sub>Tm<sub>1-*x*</sub>S.

### Список литературы

- [1] Holtzberg F., Flouguet J., Haen P., Lapierre F., Lassaily Y., Vetter C. // J. Appl. Phys. 1985. V. 57(1). Pt 2A. N 8. P. 3152–3154.
- [2] Berton A., Chaussy J., Flouguet J., Odin J., Peyrard, Holtzberg F. // Phys. Rev. B. 1985. V. 31. N 7. P. 4313–4318.
- [3] Jayaraman A., Narayanamurty V., Bucher E., Maines R.G. // Phys. Rev. Lett. 1970. V. 25. N 20. P. 1430–1433.
- [4] Jayaraman A., Dernier P.D., Longinotti L.D. // High Temp.-High Press. 1975. V. 7. N 1. P. 1–28.
- [5] Bader S.D., Phillips N.E., McWhan D.B. // Phys. Rev. B. 1973. V. 7. N 10. Pt 2. P. 4686–4688.
- [6] Coey J.M.D., Ghatak S.K., Holtzberg F. // Proc. 20 Conf. on magnetism and magn. mat. San Francisco, 1975. P. 38.
- [7] Буттаев Б.М., Амирханова Д.Х., Жукова Т.В., Хохлачев П.П. // Актуальные вопросы физики и химии редкоземельных полупроводников. Махачкала, 1988. С. 66–69.
- [8] Zhuze V.P., Goncharova E.V., Kartenko N.F., Komarova T.I., Parfeneva L.S., Sergeeva V.M., Smirnov I.A. // Phys. Stat. Sol. (a). 1973. V. 18. N 1. P. 63–69.
- [9] Benbachir K., Mazuer J., Senateur J.P. // Sol. St. Comm. 1985. V. 54. N 11. P. 956–968.
- [10] Smirnov I.A., Oskotskii V.S., Parfeneva L.S. // High Temp.-High Press. 1989. V. 21. P. 237–247.
- [11] Шадричев Е.В., Парфеньева Л.С., Тамарченко В.И., Грязнов О.С., Сергеева В.М., Смирнов И.А. // ФТТ. 1976. Т. 18. С. 2380–2386.
- [12] Franz W., Griebel A., Steglich F., Wohlleben D. // Z. Phys. B. 1978. V. 31. N 1. P. 7–17.

Физико-технический институт  
им. А.Ф. Иоффе РАН  
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию  
30 апреля 1993 г.