

©1995

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ МОНОСУЛЬФИДА ЛАНТАНА, ЛЕГИРОВАННОГО ТУЛИЕМ И ЛЮТЕЦИЕМ

А.В.Голубков, А.Г.Касьмова, В.В.Попов, И.А.Смирнов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021, Санкт-Петербург, Россия
(Поступила в Редакцию 27 марта 1995 г.)

Измерены теплопроводность и удельное сопротивление монокристаллического LaS и поликристаллических LaS, La_{0.9}Tm_{0.1}S, La_{0.92}Lu_{0.08}S в интервале температур $T = 15-330$ К. Электронная составляющая теплопроводности у всех образцов характеризуется аномально большим числом Лоренца ($L/L_0 = 1.7-3.1$), что связывается с межзонным ($s-d$ -типа) рассеянием электронов. Примеси Tm и Lu из-за большого отличия их

радиусов от радиуса La играют роль точечных дефектов, что приводит в исследуемых образцах к одинаковому снижению величины фоновой составляющей теплопроводности. Из расчета по модели Дебая проведена оценка времен релаксации фононов для основных механизмов их рассеяния, а также концентрации точечных дефектов в моно- и поликристаллических образцах LaS.

Исследование теплопроводности соединений редкоземельных элементов (РЗЭ) позволяет получить важную информацию об особенностях электронного спектра и о дефектности кристаллической решетки [1]. Особое место в ряду подобных материалов занимают соединения на основе La и Lu, так как атомы этих элементов имеют немагнитную f -оболочку. В LaS ($4f^0$) она пуста, в LuS ($4f^{14}$) полностью заполнена. Поэтому соединения La и Lu, в том числе и моносulfиды, используются в качестве «эталонов» при исследовании влияния частично заполненных f -оболочек на свойства магнитных соединений РЗЭ. Вместе с тем экспериментальные данные о теплопроводности LaS немногочисленны; все измерения проведены на поликристаллическом материале [2]. Отсутствует исследование влияния дефектов различной природы на фоновую составляющую теплопроводности LaS.

В настоящей работе исследовалась теплопроводность монокристаллического LaS^(m) (постоянная решетки $a = 5.854 \text{ \AA}$), поликристаллического LaS^(pl) ($a = 5.8543 \text{ \AA}$), а также моносulfида лантана с примесями магнитных ионов тулия — La_{0.9}Tm_{0.1}S ($a = 5.8135 \text{ \AA}$) — и немагнитных ионов лютеция — La_{0.92}Lu_{0.08}S ($a = 5.8157 \text{ \AA}$) — в интервале температур 15–330 К. Методика изготовления образцов приведена в [3].

На рис. 1 представлены зависимости экспериментальной величины теплопроводности κ от температуры для всех исследованных образцов.

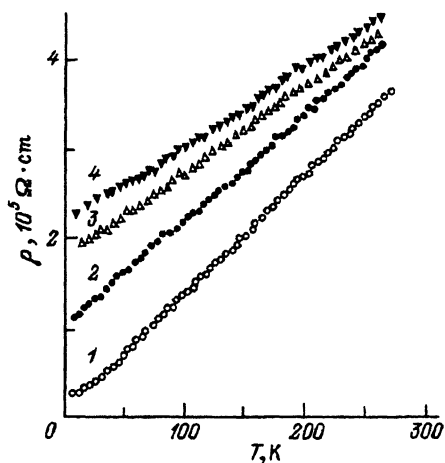
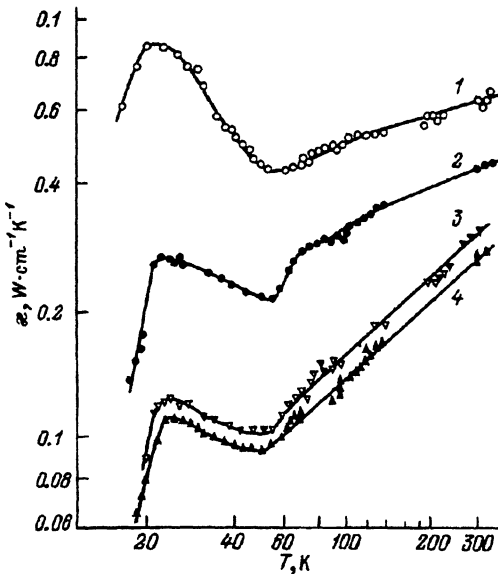


Рис. 1. Зависимость теплопроводности от температуры для различных образцов.

1 — $\text{LaS}^{(m)}$, 2 — $\text{LaS}^{(pl)}$, 3 — $\text{La}_{0.9}\text{Tm}_{0.1}\text{S}$, 4 — $\text{La}_{0.92}\text{Lu}_{0.08}\text{S}$.

Рис. 2. Зависимость удельного сопротивления от температуры.

Нумерация образцов та же, что и на рис. 1.

Одной из проблем при анализе экспериментальных данных в металлических соединениях является разделение фоновой κ_{ph} и электронной κ_e составляющих теплопроводности $\kappa = \kappa_{ph} + \kappa_e$. Для выделения $\kappa_e = LT/\rho$ необходимо знать зависимости числа Лоренца L и удельного сопротивления ρ от температуры.

На рис. 2 показаны температурные зависимости $\rho(T)$. Видно, что все образцы в широком интервале температур имеют линейный ход $\rho(T) = \rho_0 + AT$, причем для $\text{LaS}^{(m)}$ при $T > 20$ К $\rho(T) = AT$. Ниже 10 К эта зависимость выходит на участок насыщения. В остальных образцах линейный характер $\rho(T)$ сохраняется до 4.2 К.

В нормальных металлах при $T > \Theta$ (для LaS температура Дебая $\Theta = 266$ К [4]) число Лоренца равно стандартному значению $L = L_0 = (k/e)^2 \pi^2 / 3$. При $T < \Theta$ зависимость $L(T)$ является сложной функцией температуры и параметров материала [1] $L/L_0 = f(T, \rho_0, A_0, \Theta, N_a)$, где $A_0 = A\Theta$ (ρ_0 и A определяются из температурного хода ρ), N_a — концентрация электронов на атом.

Рассчитанная согласно [1] и обозначенная как $L^{(1)}$ зависимость числа Лоренца от температуры приведена на рис. 3 (кривая 1). Видно, что при $T < \Theta$ число Лоренца уменьшается с понижением температуры. Это связано с отличием времен релаксации для столкновений, ограничивающих теплопроводность (τ_{ph}) и электропроводность (τ_e). В этом случае выражение для теплопроводности принимает вид $\kappa_e = L_0 T (\tau_{ph} / \tau_e) / \rho$. В однозонной модели при $T \ll \Theta$ в чистых образцах $\tau_{ph} / \tau_e \sim (T / \Theta)^2$.

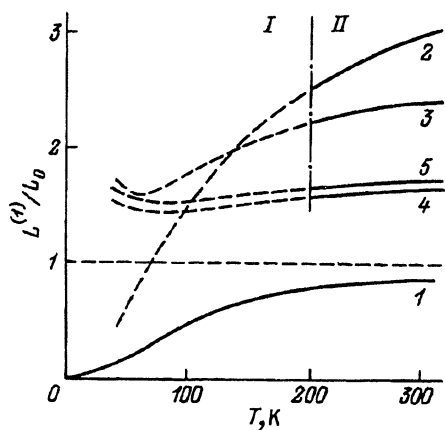


Рис. 3. Расчетная зависимость $L^{(1)}/L_0$ от температуры для $\text{LaS}^{(m)}$ (1); зависимости числа Лоренца L/L_0 для образцов $\text{LaS}^{(m)}$ (2), $\text{LaS}^{(p)}$ (3), $\text{La}_{0.92}\text{Lu}_{0.08}\text{S}$ (4), $\text{La}_{0.9}\text{Tm}_{0.1}\text{S}$ (5). Область I — расчетные (штриховые линии), II — экспериментальные зависимости.

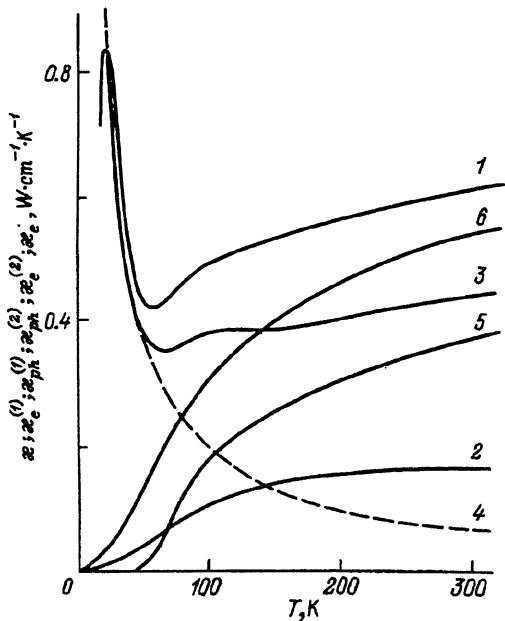


Рис. 4. Разделение электронной и фоновой составляющих теплопроводности для образца $\text{LaS}^{(m)}$.

1 — полная теплопроводность κ ; составляющие полной теплопроводности: 2 — $\kappa_e^{(1)} = L^{(1)}T/\rho$, 3 — $\kappa_{\text{ph}}^{(1)} = \kappa - \kappa_e^{(1)}$, 4 — $\kappa_{\text{ph}}^{(2)} = 1/(C + DT)$, 5 — $\kappa_e^{(2)} = \kappa_{\text{ph}}^{(1)} - \kappa_{\text{ph}}^{(2)}$, 6 — $\kappa_e = \kappa_e^{(1)} + \kappa_e^{(2)}$.

На рис. 4 показана методика выделения κ_e и κ_{ph} на примере образца $\text{LaS}^{(m)}$. Вычитая из экспериментальной кривой $\kappa(T)$ (кривая 1) расчетную электронную компоненту $\kappa_e^{(1)} = L^{(1)}T/\rho$ (кривая 2), мы должны получить фоновую составляющую теплопроводности $\kappa_{\text{ph}}^{(1)} = \kappa - \kappa_e^{(1)}$ (кривая 3). Известно, что фоновая теплопроводность в дефектных кристаллах при температурах выше температуры максимума имеет вид

$$\kappa_{\text{ph}} = \frac{1}{C + DT}, \quad (1)$$

где C и D — параметры, определяемые примесным и фон-фонным рассеянием фононов [1]. Однако при $T > 53 \text{ K}$ $\kappa_{\text{ph}}^{(1)}(T)$ растет с увеличением температуры. Можно ожидать, что такой рост обусловлен некоторой неучтенной электронной составляющей $\kappa_e^{(2)}$. Принимая во внимание, что при температурах 15–60 K, т. е. в области максимума $\kappa(T)$, основной вклад в теплопроводность вносит фоновая составляющая, представим $\kappa_{\text{ph}}^{(1)}(T)$ в виде функции (1) (параметры C и D определены путем подгонки) и экстраполируем ее в область высоких температур (штриховая кривая 4 на рис. 4). Видно, что при $T = 35\text{--}53 \text{ K}$

$\kappa_{ph}^{(2)}$ практически совпадает с $\kappa_{ph}^{(1)}$, а их разность при $T > 53$ К представляет собой добавочную величину $\kappa_e^{(2)} = \kappa_{ph}^{(2)} - \kappa_{ph}^{(1)}$ (кривая 5).

Полная электронная теплопроводность принимает вид $\kappa_e = \kappa_e^{(2)} + \kappa_e^{(1)}$ (кривая 6), а соответствующее ей число Лоренца $L/L_0 = \kappa_e \rho / T L_0$ показано на рис. 3 (кривая 2). Такой расчет наиболее достоверен при высоких температурах, где электронная компонента на порядок больше фоновой. Из сравнения кривых 1 и 2 при высоких температурах (область II на рис. 3) следует, что соответствующую выделенной κ_e экспериментальную величину L/L_0 можно получить из рассчитанной $L^{(1)}/L_0$ путем умножения на численный коэффициент λ . Для $\text{LaS}^{(m)}$ $\lambda = 3.1$. Таким же образом были определены L/L_0 (рис. 3) для $\text{LaS}^{(pl)}$ ($\lambda = 2.4$) (кривая 3) и для LaS с Lu и Tm ($\lambda \sim 1.7$) (кривые 4 и 5).

В однозонной модели величина L может отклоняться от L_0 только при $T < \Theta$ и только в сторону меньших значений. Возможность $L/L_0 > 1$ допускается в модели сложной зонной структуры. Такая модель рассмотрена в [5]. Если имеются две перекрывающиеся зоны легких (s -зона) и тяжелых (d -зона) носителей, причем d -зона расположена выше дна s -зоны, то в случае, когда d -зона почти пуста или почти заполнена, число Лоренца может значительно превышать стандартное значение L_0 . Известно, что монохалькогениды с трехвалентными РЗЭ имеют валентно-нескомпенсированную форму типа $(\text{Ln}^{3+}\text{X}^{2-}) + e^-$; избыточный электрон на одну формульную единицу приводит к металлическому типу проводимости. Считается, что зона проводимости в них образована $5d$ - и $6s$ -зонами, однако при анализе явлений переноса в сульфиды РЗЭ рассматривается, как правило, только d -зона. Существенный вклад s -зоны в проводимость был обнаружен в полупроводниковом SmS при исследовании числа Лоренца [6] и сопротивления при одноосном сжатии [7]. Можно ожидать, что и в металлических моносульфидах РЗЭ s -зона лежит ниже по энергии d -зоны, причем уровень Ферми будет фиксироваться в d -зоне, имеющей высокую плотность состояний. Такая структура зоны проводимости соответствует двухзонной модели [5] и позволяет качественно объяснить аномально большую величину числа Лоренца в LaS и других металлических сульфиды РЗЭ, например в системе $\text{TmS}-\text{SmS}$ [8]. Разное значение L/L_0 в различных образцах LaS связано, по-видимому, с селективным влиянием примесных центров рассеяния электронов на время релаксации носителей в s - и d -зонах.

При температурах 60–200 К, когда κ_e и κ_{ph} сравнимы по величине, их разделение может сопровождаться значительными погрешностями. Для более надежного определения κ_{ph} , κ_e при низких температурах рассчитывались следующим образом: число Лоренца определялось экстраполяцией зависимостей $L/L_0 = \lambda L^{(1)}/L_0$ из области высоких температур (область II на рис. 3) в область низких температур (область I, штриховые линии). Критерием применимости экстраполяции L/L_0 и правильности расчета κ_e можно принять соответствие фоновой компоненты $\kappa_{ph} = \kappa - \kappa_e$ формуле (1) при $T = 30-200$ К. Оказалось, что такой упрощенный метод определения числа Лоренца по формуле $L = \lambda L^{(1)}$ хорошо подходит для чистого $\text{LaS}^{(m)}$; для других образцов температурный интервал, в котором κ_{ph} соответствует фор-

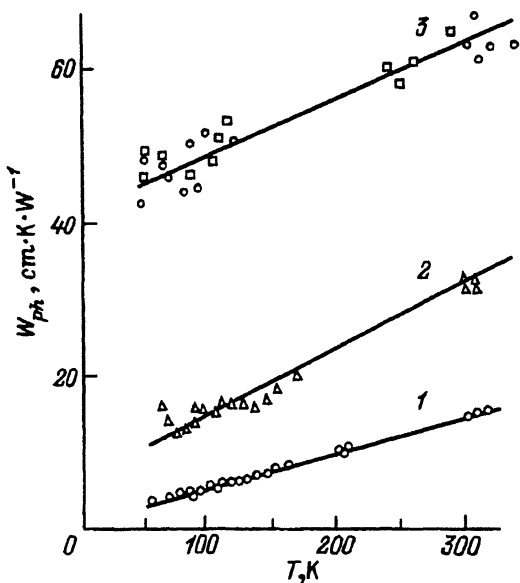


Рис. 5. Зависимости теплового сопротивления решетки от температуры для различных образцов.

1 — $\text{LaS}^{(m)}$, 2 — $\text{LaS}^{(pl)}$, 3 — $\text{La}_{0.9}\text{Tm}_{0.1}\text{S}$ и $\text{La}_{0.92}\text{Lu}_{0.08}\text{S}$. Сплошные линии — расчет.

муле (1), смещается к более высоким температурам (рис. 5). Очевидно, расчет L/L_0 при низких температурах для сильно дефектных образцов необходимо проводить с использованием двухзонной модели.

На рис. 5 показано тепловое сопротивление решетки $W_{ph} = 1/\kappa_{ph}$ в зависимости от температуры. Видно, что в поликристаллическом LaS W_{ph} существенно выше, чем у монокристалла. Исследование шлифов и рентгенографический анализ показали, что в поликристаллических образцах имеются включения других фаз: $\text{La}(\text{Lu})_2\text{O}_2\text{S}$ ($\sim 5\%$) во всех образцах и La_3S_4 в LaS^{pl} и $\text{La}_{0.9}\text{Tm}_{0.1}\text{S}$ (главным образом на границах кристаллитов). Это должно приводить к отклонению от стехиометрии и в объеме зерен LaS , а следовательно, к росту концентрации точечных дефектов, рассеивающих фононы.

Легирование тулием и лютецием приводит к значительному возрастанию W_{ph} . В то же время W_{ph} у состава с примесью Tm совпадает с теплопроводностью LaS , содержащим приблизительно такое же количество Lu . Таким образом, при таких концентрациях примеси не проявилось дополнительного рассеяния на парамагнитных уровнях Tm , расщепленных кристаллическим полем, которое, по-видимому, играет доминирующую роль в концентрированной Кондо-решетке TmS [8]. Вероятно, такое поведение связано с разным валентным состоянием ионов Tm в решетках LaS и TmS . В самом деле, при нахождении в кристаллическом LaS , имеющем большую по сравнению с TmS постоянную решетки, примесные ионы Tm находятся в состоянии с нецелочисленной валентностью ($\text{Tm}^{+2.7}$), в то время как в решетке TmS валентность тулия целая (Tm^{+3}) [9].

Известно, что рассеяние фононов на точечных дефектах обусловлено двумя причинами: отличием массы дефектного атома от массы атомов матрицы и изменением сил связи между атомами. Последний фактор в нашем случае должен быть существенным из-за большего значения радиусов ионов La^{+3} (1.04 \AA) по сравнению с Lu^{+3} (0.80 \AA) и Tm^{+3} (0.85 \AA).

Количественная оценка вклада рассеяния на точечных дефектах проведена по формуле Лебая для теплопроводности

$$\kappa_{\text{ph}} = GT^3 \int_0^{\Theta/T} \frac{x^4 dx}{\tau^{-1} \text{sh}^2(x/2)}, \quad (2)$$

где $G = k^4/2\pi^2 \hbar^3 v$ — константа, $x = \hbar\omega/kT$, $\tau^{-1} = \sum_1 \tau_i^{-1}$ — суммарное обратное время релаксации фононов, v — скорость звука.

Полное время релаксации τ было взято в виде

$$\tau^{-1} = \tau_{\text{ph-ph}}^{-1} + \tau_d^{-1} + \tau_b^{-1}, \quad (3)$$

где $\tau_{\text{ph-ph}}^{-1} = A_{\text{ph}} T^3 x^2 \exp(-\Theta/bT)$ — обратное время релаксации, характеризующее фонон-фононное взаимодействие, $\tau_d^{-1} = BT^4 x^4$ определяет рассеяние на точечных дефектах, а $\tau_b^{-1} = v/l$ — граничное рассеяние, $l \sim 1 \text{ nm}$ — минимальный размер кристалла, $v = 5.3 \cdot 10^5 \text{ cm/s}$. Расчетные величины, определяющие фонон-фононное взаимодействие ($A_{\text{ph}} = 1.9 \cdot 10^6 \text{ S}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $b = 2.2$), полученные для монокристаллического LaS, у других образцов не менялись; для них варьировался только параметр B в выражении для τ_d^{-1} , величина которого пропорциональна концентрации точечных дефектов. На рис. 5 сплошными линиями показаны результаты таких расчетов. Если считать, что концентрация точечных дефектов в примесных образцах LaS соответствует объемному содержанию атомов Tm или Lu ($\sim 5\%$), то отсюда можно оценить и концентрацию точечных дефектов в поликристаллическом ($\sim 0.5\%$) и монокристаллическом ($\sim 0.1\%$) образцах LaS.

Исследование, представленное в этой публикации, стало возможным благодаря поддержке гранта N NUKO00 Международного научного фонда.

Список литературы

- [1] Оскотский В.С., Смирнов И.А. Дефекты в кристаллах и теплопроводность. Л. (1972). 150 с.
- [2] Васильев Л.Н., Комарова Т.И., Парфеньева Л.С., Смирнов И.А. ФТТ 20, 4, 1077 (1978).
- [3] Smirnov I.A., Popov V.V., Goltzev A.V., Golubkov A.V., Shaburov V.A., Smirnov Yu.P., Kasymova A.G. J. Alloys and Compounds. In press (1995).
- [4] Голубков А.В., Гончарова Е.В., Жузе В.П., Логинов Г.М., Сергеева В.М., Смирнов И.А. Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов. Л. (1973). 303 с.
- [5] Колomoец Н.В. ФТТ 8, 4, 999 (1966).
- [6] Шадричев Е.В., Парфеньева Л.С., Тамарченко В.И., Грязнов О.С., Сергеева В.М., Смирнов И.А. ФТТ 18, 8, 2380 (1976).
- [7] Виноградов А.А., Гребинский С.И., Каминский В.В., Степанов Н.Н., Сергеева В.М., Смирнов И.А. ФТТ 26, 402 (1984).
- [8] Попов В.В., Касымова А.Г., Бутгаев Б.М., Голубков А.В., Смирнов И.А. ФТТ 35, 11, 2935 (1993). [Sov. Phys. Solid State, 35, 1441 (1993)].
- [9] Смирнов И.А., Попов В.В., Голубков А.В., Гольцев А.В., Бутгаев Б.М. ФТТ 29, 5, 857 (1995).