

## ТЕРМОЭДС СИСТЕМЫ $Tm_{1-x}Sm_xS$

© В.В.Попов, И.А.Смирнов, А.В.Голубков,  
Л.С.Парфеньева, А.Г.Касимова

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия  
(Поступила в Редакцию 20 декабря 1995 г.)

В интервале температур 10–330 К исследованы температурные зависимости термоэдс  $\alpha(T)$  системы твердых растворов  $Tm_{1-x}Sm_xS$ . В этой системе при  $x = 0.25$  происходит электронный фазовый переход (ЭФП) полупроводник–металл. Во всех составах системы наблюдается максимум  $|\alpha(T)|$  при  $T \sim 25$  К, который объясняется вкладом термоэдс фононного увлечения. Оценка эффективной массы электронов проводимости  $m^*$  из диффузионной составляющей термоэдс дает величину порядка массы свободного электрона  $m_0$  с составах до ЭФП ( $x > 0.75$ ) и  $m^* > 10m_0$  в металлических составах с  $x < 0.75$ . Аномально большая величина  $m^*$  является следствием образования пика плотности состояний на уровне Ферми в металлической фазе  $Tm_{1-x}Sm_xS$  с переменной валентностью ионов  $Sm^{+2.6}$ , которая с увеличением содержания Tm переходит в концентрированную Кондо-систему на основе TmS. При этом из-за рассеяния электронов проводимости в тяжелую зону в зависимости  $\alpha(T)$  появляется положительная составляющая, приводящая к смене знака термоэдс при  $T > 100$  К в составах с  $x < 0.3$ .

Исследование твердых растворов типа  $Ln_{1-x}Sm_xS$ , где Ln — редкоземельный элемент (РЗЭ), представляет большой интерес, так как в зависимости от состава в них может меняться валентность РЗЭ, связанная с нестабильностью их внутренней  $f$ -оболочки. Одним из таких твердых растворов является  $Tm_{1-x}Sm_xS$ , электрические и тепловые свойства которого изучались в [1–3]. Оба компонента этого сплава обладают аномальными свойствами: TmS представляет собой концентрированную Кондо-систему [4], SmS — полупроводник, который при определенных условиях (давление, введение РЗЭ с меньшим, чем у Sm ионным радиусом) может переходить в металлическую фазу с нецелочисленной (+2.6) переменной валентностью ионов Sm [5].

В настоящей работе проведено исследование термоэдс системы  $Tm_{1-x}Sm_xS$ . Номера образцов и их параметры приведены в таблице. Видно, что с ростом содержания Tm в интервале составов  $0.75 < x < 1$  концентрация электронов проводимости возрастает. При  $x = 0.75$  происходит скачкообразный изоструктурный электронный фазовый переход (ЭФП) в состояние с переменной валентностью  $Sm^{2.6}$ , которое характеризуется металлической концентрацией электронов проводимости  $n = 1.2 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ . В интервале составов  $0 < x < 0.75$   $n$  почти не меняется.

Номер образцов	Состав ( $x$ )	Концентрация электронов $n$ , см $^{-3}$	Эффективная масса $m^*/m_0$ для $r = 2$	Эффективная масса $m^*/m_0$ для $r = 1/2$
1	0.9	$8.3 \cdot 10^{19}$	0.6	1.3
2	0.86	$1.6 \cdot 10^{20}$	0.6	1.2
3*	0.84	$4.8 \cdot 10^{20}$	0.7	1.2
4*	0.82	$1.2 \cdot 10^{21}$	0.9	1.8
5	0.78	$1.3 \cdot 10^{21}$	0.9	1.9
6	0.72	$1.2 \cdot 10^{22}$	—	> 10
7	0.5	$1.2 \cdot 10^{22}$	—	> 20
8-11	0.3-0	$1.2 \cdot 10^{22}$	—	—

\* Зависимости  $\alpha(T)$  для образцов № 3 и 4 на рис. 1 не приведены

На рис. 1 приведены зависимости термоэдс от температуры  $\alpha(T)$  для составов до ЭФП ( $0.75 < x < 1$ ), а на рис. 2 — после ЭФП ( $0 < x < 0.75$ ). Видно, что при  $T \sim 25$  К зависимости  $\alpha(T)$  во всем диапазоне  $x$  имеют отрицательный пик, а затем с повышением температуры в составах с  $x > 0.75$  переходят к явно выраженной линейной зависимости  $\alpha \sim T$  (пунктирные линии на рис. 1). При  $T > 80$  К наклон кривых  $\alpha(T)$  меняется на более слабый. Из рис. 2 видно, что в металлических составах при повышении температуры начинается перегиб  $\alpha(T)$  в сторону положительных значений, и в образцах с  $x < 0.3$  при  $T > 100$  К происходит переход к положительной величине термоэдс.

Анализ полной зависимости  $\alpha(T)$  удобно проводить, представив ее в виде суммы трех слагаемых (смысл каждого слагаемого будет раскрыт ниже)

$$\alpha = -(\alpha_D^{(1)} + \alpha_p) + \alpha_D^{(2)}. \quad (1)$$

Линейная составляющая, обозначенная как  $\alpha_D^{(1)}$ , для составов до ЭФП представляет собой нормальную диффузионную термоэдс, характерную для вырожденных полупроводников и металлов [6].

$$\alpha_D^{(1)} = \frac{\pi^2 k}{3|e|} \left( \frac{kT}{\varepsilon_F} \right) (r + 1). \quad (2)$$

Ее величина определяется параметром рассеяния  $r$  и (через энергию Ферми  $\varepsilon_F = (\pi^2 \hbar^2 / 2m^*) (3n/\pi)^{2/3}$  концентрацией электронов. Отсюда, задавшись значением  $r$  и известной концентрацией, можно определить величину эффективной массы  $m^*$ . В таблице приведены результаты такого расчета для различных параметров рассеяния. Видно, что значение  $r = 2$  дает хорошее согласие с величиной эффективной массы  $m^*/m_0 = 0.78$ , полученной ранее для полупроводникового SmS [7]. Такое значение параметра рассеяния использовалось при расчете термоэдс в одновалентных металлах и связывалось с рассеянием

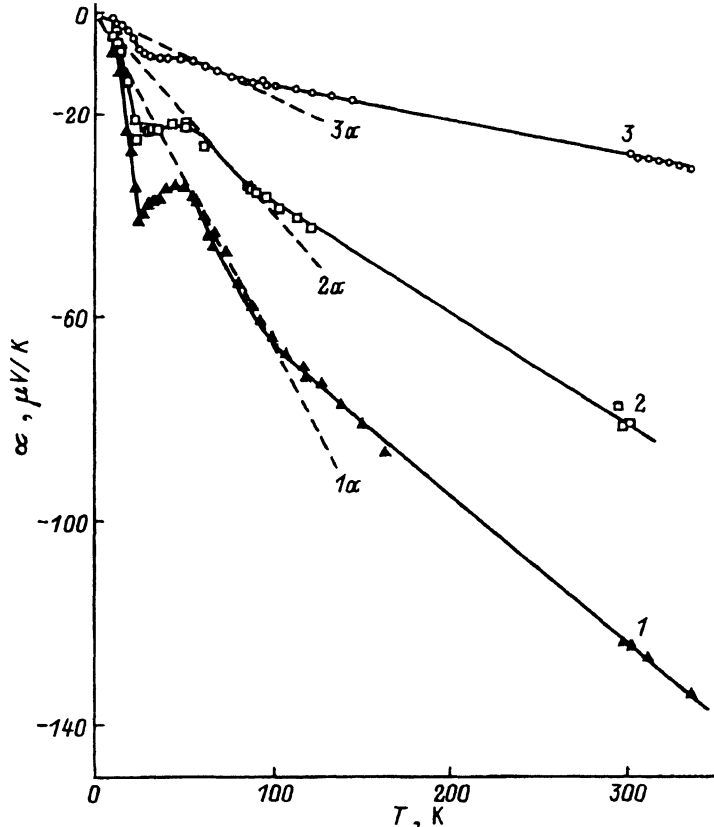


Рис. 1. Зависимости термоэдс от температуры с составах  $Tm_{1-x}Sm_xS$  с  $x < 0.75$ . Штриховые линии — диффузионные составляющие  $\alpha_D^{(1)}$ .  $x$ : 1, 1а — 0.9, 2, 2а — 0.86, 3, 3а — 0.78.

на тепловых колебаниях решетки [8]. В то же время при интерпретации экспериментальных данных в ряде работ для  $SmS$  бралось значение  $m^*/m_0 \sim 1.3$  [2,9], что в нашем случае согласуется с параметром  $r = 1/2$ . Такая величина  $r$  может быть обусловлена в первую очередь межзонным рассеянием носителей тока  $s-d$ -типа при квадратичном законе дисперсии в  $d$ -зоне [6]. Анализ поведения числа Лоренца показывает, что в металлических сульфидах редкоземельных элементов  $s-d$ -рассеяние играет существенную роль [10]. Поскольку в рассеяние электронов вносят вклад как рассеяние на тепловых колебаниях решетки, так и  $s-d$ -рассеяние, величина эффективной массы в составах  $Tm_{1-x}Sm_xS$  с  $0.75 < x < 1$  должна быть порядка свободной массы электрона  $m_0$ . Из таблицы видно, что по мере приближения к  $x = 0.75$  эффективная масса постепенно растет, что, по-видимому, связано с заполнением  $d$ -зоны при росте концентрации носителей.

С дальнейшим увеличением содержания  $Tm$  после ЭФП ( $x < 0.75$ ) диффузионная составляющая термоэдс резко возрастает, несмотря на скачкообразный рост концентрации электронов (штриховые линии на рис. 2). Такой рост  $\alpha_D^{(1)}$  обусловлен в первую очередь увеличением

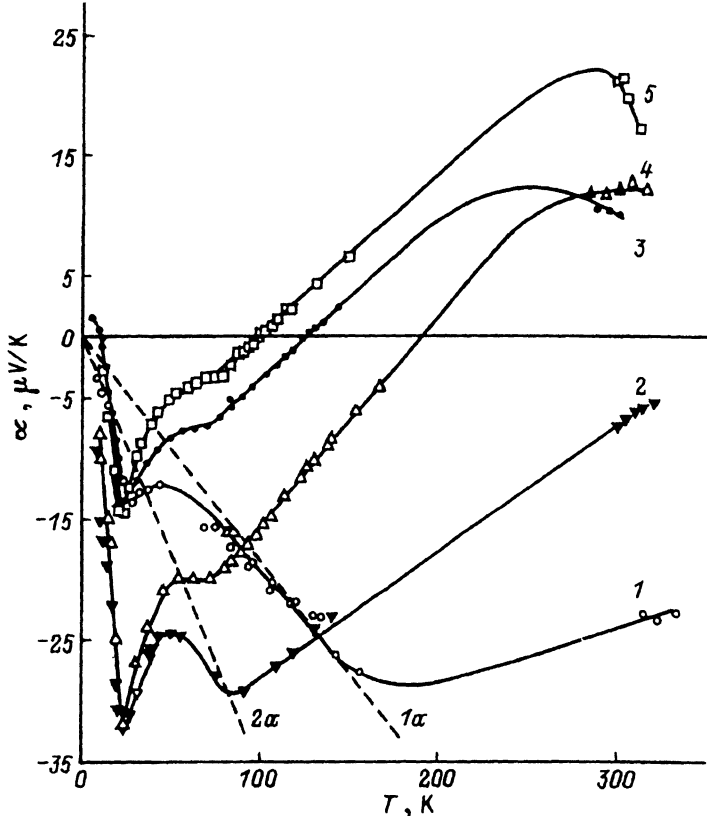


Рис. 2. Зависимости термоэдс от температуры с составах  $\text{Tm}_{1-x}\text{Sm}_x\text{S}$  с  $x > 0.75$ . Штриховые линии — диффузионные составляющие  $\alpha_D^{(1)}$ .  $x$ : 1,  $1a$  — 0.72, 2,  $2a$  — 0.5, 3 — 0.3, 4 — 0.1, 5 — 0.

эффективной массы электронов проводимости из-за образования узкой  $f$ -зоны на уровне Ферми при ЭФП в состоянии с переменной валентностью  $\text{Tm}_{1-x}\text{Sm}_x\text{S}$ . Хотя линейный участок  $\alpha_D^{(1)}$  в чистом виде на рис. 2 не просматривается из-за усиления положительной составляющей ( $\alpha_D^{(2)}$  в (1)), можно оценить минимальную величину  $m^*/m_0$  для тех составов, в которых линейный участок зависимости  $\alpha(T)$  еще не полностью подавлен. Из таблицы видно, что эффективная масса для составов с  $x = 0.72$  и  $0.5$  возросла более чем на порядок. С дальнейшим ростом содержания  $\text{Tm}$  в металлической фазе  $\text{Tm}_{1-x}\text{Sm}_x\text{S}$  происходит переход к концентрированной Кондо-системе (при  $x = 0.1$ ), которая также характеризуется пиком плотности состояний на уровне Ферми (резонанс Абрикосова-Сула [11]).

Возникновение положительной составляющей  $\alpha_D^{(2)}$  можно понять, если воспользоваться двухзонной моделью для термоэдс [12]. В нашем случае, после ЭФП, у металлических составов с переменной валентностью в  $s$ - $d$ -зоне проводимости появляется узкая  $f$ -зона с большой плотностью состояний. Суммарная диффузионная термоэдс в этом

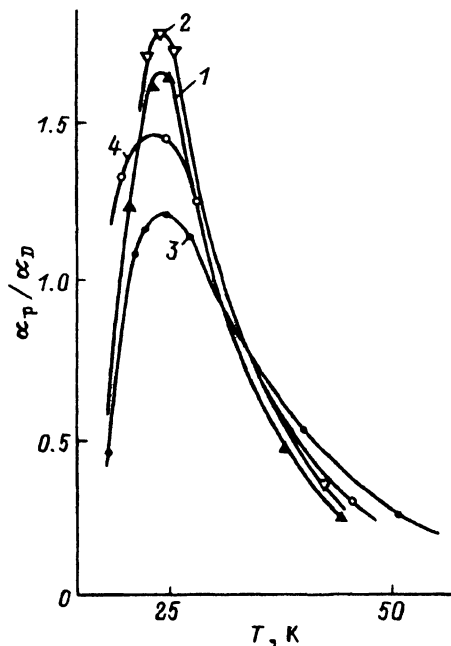


Рис. 3. Температурная зависимость отношения фоновой и диффузионной составляющих термоэдс  $Tm_{1-x}Sm_xS$  с  $x < 0.75$ .  
 $x$ : 1 — 0.9, 2 — 0.86, 3 — 0.78, 4 — 0.72.

случае будет иметь вид

$$\alpha_D = \frac{\sigma_{sd}\alpha_{sd} + \sigma_f\alpha_f}{\sigma_{sd} + \sigma_f}, \quad (3)$$

где  $\sigma_{sd}$ ,  $\sigma_f$ ,  $\alpha_{sd}$ ,  $\alpha_f$  — парциальные проводимости и термоэдс для  $s$ - и  $d$ - и  $f$ -зон. Здесь мы пренебрегаем различием свойств носителей в  $s$ - и  $d$ -зонах и объединяем их в одну группу, учитывая сильное различие свойств  $f$ -зоны по сравнению с  $s$ - и  $d$ -зонами. Из-за большой плотности состояний и малой подвижности в  $f$ -зоне можно считать, что  $\sigma_{sd} \gg \sigma_f$ . В двухзонной модели такого типа

$$\alpha_D = \alpha_{sd} = -\frac{\pi^2 k^2 T}{3|e|} \left( \frac{3}{2\varepsilon_F} - \frac{1}{g_F(\varepsilon)} \frac{dg_F(\varepsilon)}{d\varepsilon} \right)_{\varepsilon=\varepsilon_F} = -\alpha_D^{(1)} + \alpha_D^{(2)}, \quad (4)$$

т.е.  $\alpha_D$  состоит из двух слагаемых, причем последнее ( $\alpha_D^{(2)}$ ) определяется производной от плотности состояний  $f$ -зоны  $g_f(\varepsilon)$  на уровне Ферми и может принимать как положительное, так и отрицательное значение в зависимости от положения уровня Ферми относительно тяжелой зоны. При росте концентрации  $Tm$  в металлических составах  $Tm_{1-x}Sm_xS$  происходит переход от системы с переменной валентностью (уровень Ферми находится внутри узкой  $f$ -зоны) к концентрированной Кондо-системе (уровень Ферми связан с пиком плотности состояний, образовавшимся вследствие резонанса Абрикосова-Сула).

Кроме того, с изменением состава  $Tm_{1-x}Sm_xS$  происходит изменение постоянной решетки. Оба эти фактора могут менять плотность состояний узкой зоны с тяжелыми носителями и сдвигать уровень Ферми в пределах этой зоны, что, по-видимому, и приводит к росту положительной составляющей термоэдс  $\alpha_D^{(2)}$  с уменьшением  $x$ .

Характерной особенностью термоэдс системы  $Tm_{1-x}Sm_xS$  является наличие отрицательного пика при  $T \sim 25$  К. Его можно приписать термоэдс фононного увлечения  $\alpha_p$ . На это прежде всего указывает типичное для такого эффекта совпадение температуры экстремума  $\alpha(T)$  с температурой максимума фононной теплопроводности [6]. С другой стороны, взаимодействие фононной и электронной систем, приводящее к возникновению  $\alpha_p$  при низких температурах, характерно для большинства проводников, особенно с большими эффективными массами. По оценке Блатта [13], для меди  $\alpha_p/\alpha_D \sim 1$  при температуре максимума. Можно оценить эту величину для составов нашей системы. Рассчитывая фононную составляющую в районе максимума как  $\alpha_p = \alpha - \alpha_D^{(1)}$  (где  $\alpha_D^{(1)}$  — штриховые линии на рис. 1, 2), получаем для  $\alpha_p/\alpha_D$  зависимости, показанные на рис. 3. Видно, что для всех образцов, где линейный участок  $\alpha_D^{(1)}$  достаточно хорошо просматривается, эти отношения порядка единицы и близки между собой. Универсальность поведения составляющей  $\alpha_p$  во всех составах системы  $Tm_{1-x}Sm_xS$  с различной концентрацией носителей и с сильно отличающимися зонными структурами также свидетельствует в пользу «фононного» происхождения низкотемпературного пика термоэдс.

Исследования, проведенные в этой работе, стали возможными благодаря поддержке гранта № NUK 300 Международного научного фонда.

### Список литературы

- [1] Попов В.В., Касимова А.Г., Буттаев Б.М., Голубков А.В., Смирнов И.А. ФТТ **35**, 11, 2935 (1993).
- [2] Smirnov I.A., Popov V.V., Goltsev A.V., Golubkov A.V., Shaburov V.A., Smirnov Yu.P., Kasymova A.G. J. of Alloys and Compounds **219**, 1-2, 168 (1995).
- [3] Смирнов И.А., Попов В.В., Голубков А.В., Гольцев А.В., Буттаев Б.М. ФТП **29**, 5-6, 857 (1995).
- [4] Буттаев Б.М., Голубков А.В., Гольцев А.В., Смирнов И.А. ФТТ **33**, 12, 3606 (1991).
- [5] Смирнов И.А., Оскотский В.С. УФН **124**, 2, 241 (1978).
- [6] Блатт Ф.Дж., Шредер П.А., Фойлз К.Л., Грейг Д. Термоэлектродвижущая сила металлов. М. (1980).
- [7] Голубков А.В., Гончарова Е.В., Жузе В.П., Манойлова И.Г. ФТТ **7**, 8, 2430 (1965).
- [8] Коломоец Н.В. ЖТФ **28**, 5, 936 (1958).
- [9] Batlog B., Kaldis E., Schlegel A., Wachter P. Phys. Rev. **B14**, 12, 5503 (1976).
- [10] Popov V.V., Kasymova A.G., Golubkov A.V., Smirnov I.A. Properties of *f*-electron compounds / Ed. A. Szytula. Inst. of Physics, Jagellonian University (1994). P. 51.
- [11] Абрикосов А.А. УФН **97**, 3, 403 (1969).
- [12] Коломоец Н.В. ФТТ **8**, 4, 997 (1966).
- [13] Блатт Ф.Дж. Теория подвижности электронов в твердых телах. М.-Л. (1963).