

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ МОДУЛЕЙ УПРУГОСТИ, ПОГЛОЩЕНИЯ УЛЬТРАЗВУКА И ТЕПЛООВОГО РАСШИРЕНИЯ В МОНОКРИСТАЛЛАХ $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$

Ю. А. Буренков, А. В. Голубков, В. В. Жданова,
Т. Б. Жукова, А. Б. Лебедев, С. П. Никаноров,
И. А. Смирнов

© 1991

В температурном интервале 300—1200 К проведены исследования модуля Юнга $E_{100}(T)$, модуля сдвига $G_{100}(T)$, постоянной решетки $a(T)$ и теплового расширения $\Delta l/l$ в монокристаллах SmS , $\text{Sm}_{0.86}\text{Gd}_{0.14}\text{S}$ и $\text{Sm}_{0.82}\text{Gd}_{0.18}\text{S}$. На одном из образцов с 14 % Gd модуль Юнга измерялся в интервале температур 6—1200 К, а также регистрировалось поглощение ультразвука на частоте около 100 кГц в интервале 6—300 К. В твердых растворах $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ обнаружены минимумы на температурных зависимостях модуля Юнга. При сопоставлении найденных минимумов с фазовой диаграммой $T-x$ сделан вывод, что аномалия на «золотофазном» образце (18 % Gd) соответствует уже известному из литературы закритическому фазовому переходу, аномалия на «черном» образце (14 % Gd) — новому переходу. По результатам акустических измерений на фазовой диаграмме нанесена граница этого перехода.

Несмотря на большое число работ, посвященных исследованиям уникальных свойств моносulfида самария и твердых растворов на его основе [1], упругие свойства этих соединений исследованы явно недостаточно. В частности, очень мало данных о температурных зависимостях модулей упругости. Измерялись лишь модули при комнатной температуре [2-4] и изучалось влияние гидростатического давления [3, 4]. Температурные зависимости исследовались в достаточно узком интервале 100—300 К и только для соединений $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ с содержанием иттрия $x=0.25$ [5] и $x=0.42$ [6].

В настоящей работе исследовались температурные зависимости модулей Юнга E_{100} и сдвига G_{100} , а также температурные зависимости теплового расширения в монокристаллах SmS , $\text{Sm}_{0.86}\text{Gd}_{0.14}\text{S}$ и $\text{Sm}_{0.82}\text{Gd}_{0.18}\text{S}$. Концентрация гадолиния в твердых растворах выбиралась вблизи критической ($x_{\text{кр}}=0.16$). При нормальных условиях кристалл с содержанием $x=0.14$ находился в «черной» (полупроводниковой) фазе, а кристалл с $x=0.18$ — в «золотой» (металлической).

Фазовая диаграмма $T-x$ для системы $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ впервые была предложена в [7], а затем уточнена в [8-11]. Однако для построения этих фазовых диаграмм использовались результаты по тепловому расширению, скачку объема и т. п., а не данные по упругим свойствам, которые, как известно [12], весьма чувствительны к наличию фазовых переходов. Первые результаты по температурным зависимостям упругих свойств в системе $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ в интервале температур 300—1000 К доложены в кратком сообщении [13], где было сделано предположение о существовании новой фазы в «черной» области фазовой диаграммы $T-x$. В настоящей работе составы с содержанием гадолиния около 14 % исследованы более подробно и по результатам на фазовой диаграмме $T-x$ нанесена новая фазовая граница.

Модули Юнга и сдвига измерялись резонансным методом соответственно на продольных и крутильных колебаниях образцов в виде стержней. Возбуждение колебаний и регистрация резонансных частот проводились электростатическим методом [14] в атмосфере газообразного гелия. Модуль Юнга E и модуль сдвига G рассчитываются из значений собственных частот в соответствии со следующими формулами:

$$E = 4\rho l^2 f_i^2 n^{-2} / (1 + \Delta l/l), \quad (1)$$

$$G = 4.74\rho l^2 f_i^2 n^{-2} / (1 + \Delta l/l), \quad (2)$$

где ρ — плотность материала, l — длина образца при комнатной температуре, Δl — удлинение вследствие теплового расширения, f_i — собственная частота продольных колебаний образца, f_i — собственная частота крутильных колебаний, n — номер возбуждаемой гармоники.

Образец зажимался в узле смещений с помощью держателя в виде ножевых захватов. Температура образца контролировалась термопарой, рабочий спай которой располагался у поверхности образца в узле колебаний. Более детальное описание установки можно найти в [15]. Основное преимущество этого способа измерений заключается в отсутствии необходимости обеспечивать акустический контакт между возбуждателем колебаний и образцом, что снимает основные трудности в области высоких температур, так как отпадает необходимость в подборе клеев и подрезке образцов во время опыта.

В низкотемпературной области (6—300 К) на одном из образцов были проведены акустические измерения методом составного пьезоэлектрического вибратора в установке, автоматизированной с помощью микро-ЭВМ [16].

Массивные образцы для акустических измерений выкалывались из монокристаллических слитков, которые выращивались из расплава методом направленной кристаллизации в тиглях [17, 18]. Тигли помещались в кварцевую камеру с водяным охлаждением. Для нагревания использовались установки с высокочастотным индуктивным нагревом. Как известно, монохалькогениды самария имеют высокую упругость пара самария при высоких температурах, поэтому выращивание кристаллов осуществлялось в замкнутом объеме (герметично заваренных тиглях из тантала). Это дает возможность получать кристаллы заданного состава. При скорости роста менее 1 см/ч в условиях резкого температурного перепада при выходе тигля из зоны ВЧ индуктора были получены монокристаллические слитки диаметром до 14 и длиной до 30 мм. Образцы выкалывались из слитков по плоскостям спайности типа (100). Выколотые образцы имели размеры $2.5 \times 2.5 \times 15$ мм, что соответствовало при комнатной температуре собственной частоте продольных колебаний около 150 кГц и крутильных около 90 кГц. Один из образцов (с содержанием гадолиния 14 %) имел длину более 20 мм и собственную частоту продольных колебаний около 100 кГц.

Постоянная решетки монокристаллов измерялась на дифрактометре ДРОН-2 в атмосфере газообразного гелия.

Тепловое расширение образцов регистрировалось с помощью относительных кварцевых dilatометров двух типов. Чувствительность первого составляла 1 нм, и он использовался для измерений малых величин $\Delta l/l < 10^{-3}$. Регистрирующим прибором в этом dilatометре служил датчик эдс Холла, помещенный в поле квадрупольной магнитной линзы [19]. Второй dilatометр имел в качестве регистрирующего элемента обычный оптикатор, его чувствительность составляла 50 нм, и он использовался для измерений теплового расширения при $\Delta l/l > 10^{-3}$. Измерения проводились на образцах длиной около 10 мм в атмосфере аргона или на воздухе.

Исследовались три типа кристаллов: 1) чистый моносulfид самария SmS или моносulfид с небольшой добавкой гадолиния $\text{Sm}_{0.996}\text{Gd}_{0.004}\text{S}$; 2) сплав с содержанием гадолиния около 14 % (монокристаллы этого состава выращивались дважды, ниже приведены данные для образцов из первой и второй плавки); 3) сплав с содержанием гадолиния 18 %, т. е. выше критического.

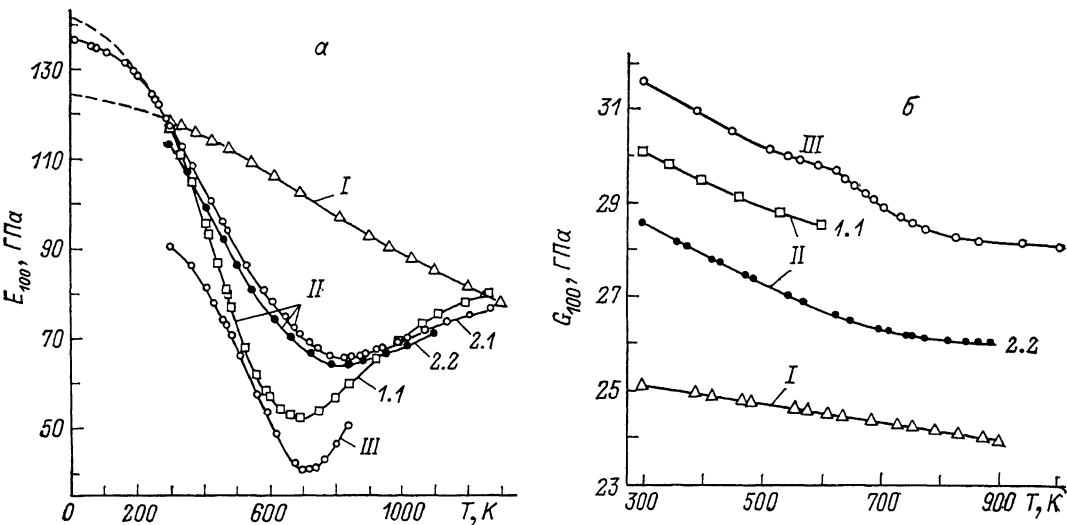


Рис. 1. Температурные зависимости модуля Юнга E_{100} (а) и модуля сдвига G_{100} (б) для SmS (I), $\text{Sm}_{0.96}\text{Gd}_{0.14}\text{S}$ (II), $\text{Sm}_{0.82}\text{Gd}_{0.18}\text{S}$ (III).

Некоторые данные, полученные при комнатной температуре, приведены в таблице вместе с данными других авторов. Плотность образцов, приведенная в таблице и необходимая для расчета модулей упругости, измерялась методом гидростатического взвешивания. Из этой таблицы видно, что для SmS данные, полученные в настоящей работе, удовлетворительно согласуются с литературными. Небольшой разброс может быть обусловлен различием примесного состава и дефектностью кристаллов, а также различием применяемых методик. Упругие постоянные для кристалла GdS взяты из работы [20], где они рассчитаны теоретически. В случае двойной нумерации образцов (в таблице и на рисунках) первая цифра указывает на номер слитка, а вторая — номер образца, выколотого из этого слитка.

На рис. 1 приведены температурные зависимости модуля Юнга $E_{100}(T)$ (а) и модуля сдвига $G_{100}(T)$ (б).

Параметры образцов

Материал	E_{100} , ГПа	G_{100} , ГПа	a , нм	ρ , г/см ³	Номер образца	Литературная ссылка
SmS	118.15	25.00	0.597	—	—	[2] [4]
	125.00	26.90	0.597	5.96	—	
	118.42	25.11	0.5972	5.65	—	
$\text{Sm}_{0.996}\text{Gd}_{0.004}\text{S}$	118.06	25.21	—	5.65	—	} Наст. раб.
$\text{Sm}_{0.86}\text{Gd}_{0.14}\text{S}$	116.48	30.11	0.5869	6.00	1.1	
	117.25	—	—	6.00	2.1	
	113.00	28.60	0.5875	6.00	2.2	
$\text{Sm}_{0.82}\text{Gd}_{0.18}\text{S}$	90.04	31.66	0.5686	6.52	1.1	
	89.66	31.61	0.5687	6.52	1.2	
GdS	304.69	30.00	0.556	—	—	[20]

На рис. 2 показаны температурные зависимости постоянной решетки, причем наши данные приведены вместе с данными [7], полученными на порошках. Видно, что характер зависимостей, полученных на образцах

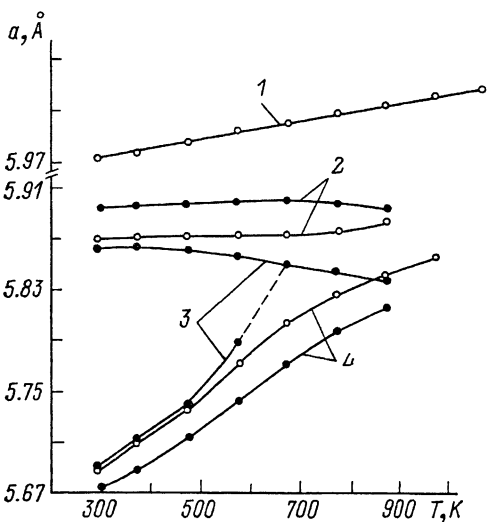


Рис. 2. Температурные зависимости постоянной решетки a для SmS (1), $\text{Sm}_{0.86}\text{Gd}_{0.14}\text{S}$ (2), $\text{Sm}_{0.85}\text{Gd}_{0.15}\text{S}$ (3), $\text{Sm}_{0.82}\text{Gd}_{0.18}\text{S}$ (4).

Светлые точки — наши данные для монокристаллов; темные точки — данные [7], полученные на порошках.

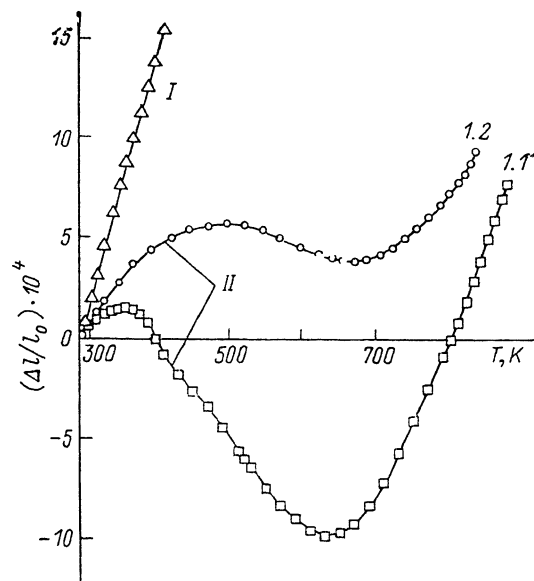


Рис. 3. Температурные зависимости теплового расширения $\Delta l/l$ для SmS (I) и $\text{Sm}_{0.86}\text{Gd}_{0.14}\text{S}$ (II).

одного и того же состава, несмотря на некоторое отличие в абсолютных величинах, практически одинаковы: anomalно большое увеличение постоянной решетки в кристалле с содержанием гадолиния 18 % при повышении температуры и слабая зависимость в кристалле с 14 % Gd.

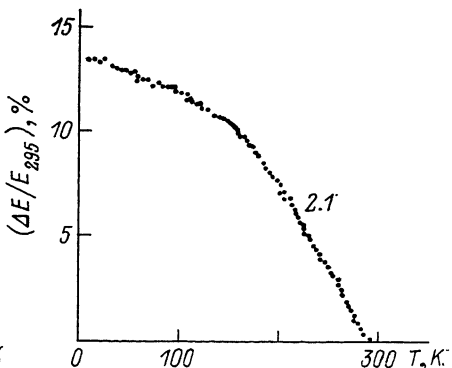
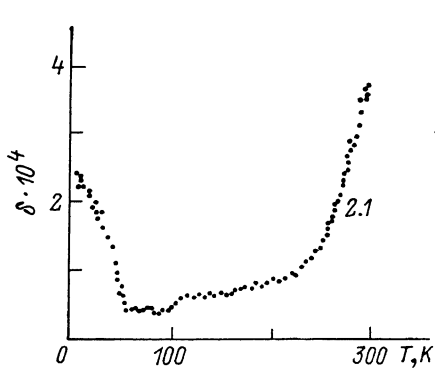


Рис. 4. Логарифмический декремент колебаний δ и дефект модуля Юнга $\Delta E/E$ для одного из образцов $\text{Sm}_{0.86}\text{Gd}_{0.14}\text{S}$ в области низких температур.

На рис. 3 приведены зависимости теплового расширения для кристаллов SmS и $\text{Sm}_{0.86}\text{Gd}_{0.14}\text{S}$. Видно, что чувствительность этих экспериментов выше, чем опытов по измерению температурного хода постоянной решетки.

На одном из образцов с 14 % гадолиния подробно были исследованы температурные зависимости модуля Юнга и поглощения ультразвука в температурном интервале 6—300 К. На рис. 4 приведены данные, изме-

ленные с шагом 1 К. Видно, что собственная частота образца (пропорциональная относительным изменениям модуля) не демонстрирует в низкотемпературной области никаких аномалий в виде экстремумов.

3. Обсуждение

Наиболее интересной особенностью полученных данных является аномальное поведение температурной зависимости модуля Юнга в монокристаллах твердых растворов с 14 и 18 % Gd (рис. 1). Наблюдаемые минимумы естественно связать с наличием в этих соединениях каких-либо фазовых переходов, причем в «золотофазном» соединении с 18 % гадолиния такой переход хорошо известен [7]. Кристалл, находящийся при нормальных условиях в «золотой» фазе, при нагревании постепенно (и обратимо) переходит в «черную» фазу, чем и объясняется аномально большой рост постоянной решетки с температурой [7]. Однако минимум на кривых $E_{100}(T)$ наблюдается также и для «чернофазных» соединений $\text{Sm}_{0.88}\text{Gd}_{0.14}\text{S}$. Такие кристаллы были выплавлены дважды. Образцы, выколотые из разных слитков, показывают различное положение минимума. Кроме того, они также демонстрируют различную абсолютную величину модуля сдвига (рис. 1, а) и немного отличаются по параметру решетки. В слитке 1 параметр решетки при комнатной температуре равен 0.5869 нм (температурный ход для одного из образцов слитка 1 показан на рис. 2), а в слитке 2 — 0.5875 нм. Эти отличия позволяют предположить, что содержание гадолиния в слитке 2 было немного меньше, чем в слитке 1. Используя данные [7] зависимости постоянной решетки от содержания гадолиния, можно оценить эту разницу примерно в 0.5 %. Прямые измерения на микроанализаторе «КАМЕКА» показали, что в обоих слитках содержание гадолиния равно 14 ± 0.5 %. Будем условно считать, что в первом оно равно 14.5 %, а во втором — 14 %. Такое заключение не противоречит данным по модулю сдвига, поскольку для системы $\text{Sm}-\text{Y}-\text{S}$ известно, что в районе критической концентрации (около 16 %) модуль сдвига растет с увеличением x [2]. Аналогично ведет себя и модуль G в системе $\text{Sm}-\text{Gd}-\text{S}$ (см. таблицу).

Минимум модуля Юнга, наблюдаемый в «черной» фазе, позволяет предположить, что эта фаза при нормальных условиях B_1 отличается от «черной» фазы при повышенных температурах B_2 в твердых растворах $\text{SmS}-\text{GdS}$ по крайней мере при концентрациях гадолиния вблизи критической.

Кроме минимума модуля, в пользу этого предположения говорят следующие факты.

1) Слабая температурная зависимость постоянной решетки в кристаллах с 14 % Gd по сравнению с чистым SmS (рис. 2), которая, возможно, обусловлена тем, что параметр решетки образующейся высокотемпературной фазы B_2 меньше параметра решетки фазы B_1 .

2) Аномалии на тепловом расширении (рис. 3).

3) Температурная зависимость магнитной восприимчивости χ . По данным [21], при $T < 670$ К восприимчивость подчиняется закону Кюри, а при дальнейшем повышении температуры закон Кюри нарушается. Более того, в [21] показано, что при $T > 670$ К зависимость $\chi(T)$ для кристаллов «черной» фазы $\text{Sm}_{0.85}\text{Gd}_{0.15}\text{S}$ и для кристаллов «золотой» фазы $\text{Sm}_{0.88}\text{Gd}_{0.17}\text{S}$ практически сливаются.

Можно предположить, что оба состава вблизи критического переходят при повышении температуры в одну и ту же «черную» фазу B_2 . Это предположение дополнительно подтверждается данными [7] по температурным зависимостям параметра решетки для двухфазной смеси состава $\text{Sm}_{0.85}\text{Gd}_{0.15}\text{S}$ (рис. 2). Нижняя ветвь соответствует «золотой» фазе и подобна зависимости для кристалла с 18 % Gd, а верхняя ветвь подобна зависимости для кристалла с 14 % Gd («черная» фаза). Обе ветви на рис. 2 сходятся при температуре 675 К.

Таким образом, учитывая вышеизложенное, можно изобразить фазовую диаграмму $T-x$ для системы $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$ (рис. 5). За основу взята диаграмма из работы [11], однако добавлена новая фаза B_2 , граница которой с фазой B_1 схематически показана штриховой линией. Две экспериментальные точки на этой границе соответствуют температурам минимума модуля Юнга на рис. 1 и составам 14 и 14.5 % Gd. Третья точка, принадлежащая этой границе, должна быть критической точкой K_1 изоструктурного фазового перехода (ИФП) Грода, обоснование которой дано в [7, 8, 11].

Согласно [11], фазовая диаграмма в координатах $T-x$ состоит из трех областей. Область B — «черная» фаза — состояние с валентностью ионов самария $2+$. В области F основное состояние ионов самария $3+$, а область G — «золотая» фаза — состояние со смешанной валентностью. Однако природа как известных переходов, так и предлагаемого нами перехода

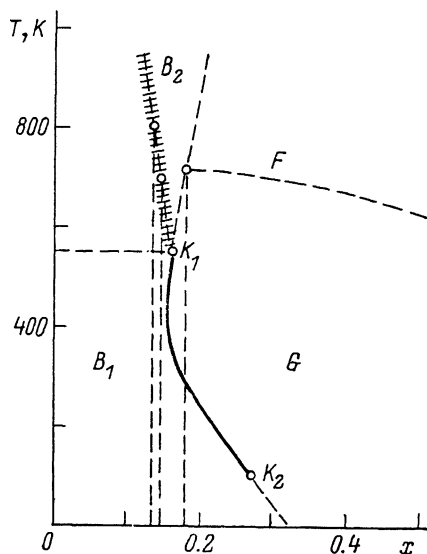


Рис. 5. Фазовая диаграмма $T-x$ для системы $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$.

За основу взята диаграмма из работы [11], к которой добавлена новая высокотемпературная фаза B_2 по данным акустических измерений.

в настоящее время не может быть однозначно определена. В ранних работах (см., например, [7]) вызываемый примесями фазовый переход в SmS считается аналогичным переходу, вызываемому гидростатическим давлением, и рассматривается как переход полупроводник—металл. В последующем для чистого моносульфида самария была построена теория [22], в которой переход, инициируемый давлением, рассматривался по типу «обычный полупроводник—полупроводник со смешанной валентностью». С другой стороны, «золотая фаза», инициированная примесями Gd или Y, проявляет несомненные металлические свойства [23]. Более того, есть сведения, что даже «черная» фаза с добавкой гадолиния или иттрия порядка 10 % проявляет металлические свойства, и поэтому фазовый переход при $x=0.16$ можно рассматривать как переход металл—металл [11]. В этом случае переход от полупроводника к металлу следует ожидать уже в «черной» фазе, и он не должен сопровождаться скачкообразным изменением объема.

Первые указания на то, что «черная» фаза может быть неоднородна, появились в [7], где в низкотемпературной области выделялась фаза B' . Однако авторы [8, 11] не подтвердили наличие низкотемпературной «черной» фазы. Мы подробно исследовали температурную зависимость модуля Юнга и поглощения ультразвука для кристалла $\text{Sm}_{0.86}\text{Gd}_{0.14}\text{S}$ в интервале температур 6—300 К и не нашли никаких аномалий, которые можно было связать с наличием фазового перехода (рис. 4). Единственная аномалия в виде резкого роста поглощения ультразвука при температурах ниже 60 К, возможно, обусловлена наличием сильного электрон-фононного взаимодействия, которое проявляется, таким образом, в очень чистых металлах или легированных полупроводниках [24].

Список литературы

- [1] Смирнов И. А., Оскотский В. С. // УФН. 1978. Т. 124. № 2. С. 241—279.
- [2] Melcher R. L., Guntherodt G., Penney T., Holtzberg F. // Proc. Ultrasonic Symp. IEEE. 1975. P. 616—617.

- [3] Tu Hailing, Saunders G. A., Bach H. // Phys. Rev. B 1984. V. 29. N 4. P. 1848—1857.
- [4] Tu Hailing, Saunders G. A., Yogurtcu Y. K., Bach H., Methfessel S. // J. Phys. C: Sol. State Phys. 1984. V. 17. N 26. P. 4559—4573.
- [5] Mook H. A., Nicklow R. M. // Phys. Rev. B. 1979. V. 20. N 4. P. 1656—1662.
- [6] Yogurtcu Y. K., Tu Hailing, Saunders G. A., Bach H., Methfessel S. // J. Mat. Sci. Letters. 1985. V. 4. N 2. P. 230—232.
- [7] Jayaraman A., Dernier P., Longinotti L. D. // Phys. Rev. B. 1975. V. 11. N 8. P. 2783—2794.
- [8] Аптекарь И. Л., Тонков Е. Ю. // ФТТ. 1977. Т. 19. № 7. С. 2192—2194.
- [9] Ращупкин В. И., Аптекарь И. Л., Гартман В. К., Тонков Е. Ю. // ФТТ. 1978. Т. 20. № 3. С. 799—803.
- [10] Аптекарь И. Л., Тонков Е. Ю. // ФТТ. 1979. Т. 21. № 1. С. 189—191.
- [11] Аптекарь И. Л., Ращупкин В. И., Тонков Е. Ю. // ЖВХО. 1981. Т. 26. № 6. С. 89—94.
- [12] Гарланд К. Физическая акустика / Под ред. У. Мэзона. М., 1974. Т. 7. С. 61—173.
- [13] Nikanorov S. P., Burenkov Yu. A., Lebedev A. B., Golubkov A. V., Zhukova T. B., Smirnov I. A. // Phys. Stat. Sol. (a). 1988. V. 105. N 2. P. K103—K106.
- [14] Мак-Скимин Г. Физическая акустика. Ч. А/Под ред. У. Мэзона. М., 1966. Т. 1. С. 327—397.
- [15] Буренков Ю. А., Никаноров С. П., Степанов А. В. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1971. Т. 35. № 3. С. 525—528.
- [16] Лебедев А. Б., Кустов С. Б., Кардашев Б. К. // ФТТ. 1987. Т. 21. № 12. С. 3563—3569.
- [17] Голубков А. В., Сергеева В. М. // Физика и химия редкоземельных полупроводников. Свердловск, 1977. С. 28—35.
- [18] Голубков А. В., Прокофьев А. В., Сергеева В. М. // Изв АН СССР, неорг. материалы. 1988. Т. 24. № 12. С. 2072—2074.
- [19] Жданова В. В., Зайцев С. А., Погодин В. И., Самуйликович В. С., Сергеев В. П. // ПТЭ. 1971. № 4. С. 243—244.
- [20] Dernier P. D., Weber W., Longinotti L. D. // Phys. Rev. B. 1976. V. 14. N 8. P. 3635—3643.
- [21] Tao L. J., Holtzberg F. // Phys. Rev. B. 1975. V. 11. N 10. P. 3842—3849.
- [22] Кикоин К. А. // ЖЭТФ. 1983. Т. 85. № 9. С. 1000—1016.
- [23] Kikoin K. A., Goryachev E. G., Gavrickhov V. A. // Sol. State Commun. 1986. V. 60. N 8. P. 663—667.
- [24] Мэзон У. // Физическая акустика. Ч. А/Под ред. У. Мэзона. М., 1969. Т. 4. С. 345—402.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Поступило в Редакцию
18 февраля 1991 г.