



Beynəlxalq Konfrans "Fizika-2005"
International Conference "Fizika-2005"
Международная Конференция "Fizika-2005"

7 - 9
Iyun
June 2005
Июнь

səhifə
page 92-96
стр.

Bakı, Azərbaycan

Baku, Azerbaijan

Баку, Азербайджан

**ТЕПЛОВЫЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
СУЛЬФИДОВ РЗЭ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ**

**ГАДЖИЕВ Г. Г., ИСМАЙЛОВ Ш. М., ХАМИДОВ М. М.,
АБДУЛЛАЕВ Х. Х., ОМАРОВ З.М.**

*Институт физики ДНЦ РАН, г. Махачкала Россия
e-mail: gadjiev@mail.ru*

Исследована температурная зависимость теплопроводности, электропроводности, термоэдс, коэффициента теплового расширения сульфидов лантана, гадолиния, празеодима и диспрозия состава $\text{Ln}_{3-x}\text{V}_x\text{S}_4$ в интервале 300 -1200 К. Показано, что явления переноса и термоэлектрические свойства исследованных составов зависят от концентрации носителей тока, катионных вакансий и подвижности. Наибольшей термоэлектрической эффективностью обладает сульфид гадолиния. На величину и температурную зависимость решеточной теплопроводности и электросопротивления заметное влияние оказывает рассеяние на ионах редкоземельных элементов.

Сульфиды редкоземельных элементов (РЗЭ) с граничными составами Ln_2S_3 , Ln_3S_4 образуют между собой непрерывный ряд твердых растворов в пределах одной фазы типа Th_3P_4 , кристаллохимическую формулу которых можно представить в виде: $\text{Ln}_{3-x}\text{V}_x\text{S}_4$, где $0 \leq x \leq 0.333$ (V_x -концентрация катионных вакансий в подрешетке РЗЭ) [1,2]. Они являются широкозонными полупроводниками с шириной запрещенной зоны больше 2.1 эВ. Концентрация вакансий при переходе от Ln_2S_3 ($x = 0.333$) к Ln_3S_4 ($x = 0$) уменьшается от $(1.5-2) \times 10^{21} \text{ см}^{-3}$ до нуля. Одновременно с этим возрастает концентрация носителей тока как $n = n_0(1 - 3x) \text{ см}^{-3}$ [1], где $n_0 = (4.5-6) \times 10^{21} \text{ см}^{-3}$. Электросопротивление таких сульфидов при 300 К изменяется приблизительно от 10^{10} до 10^{-3} Ом см, т.е. на 13 порядков [1-4]. Эти факторы вносят ряд специфических особенностей в их электрические, тепловые и упругие свойства.

Актуальность проблемы исследования теплоэлектрических свойств сульфидов РЗЭ продиктована и возможностью практического применения их в качестве высокотемпературных ветвей при термоэлектрическом преобразовании энергии. Благодаря высоким значениям температуры плавления ($T_{\text{пл}} > 2000 \text{ К}$), термостойкости и возможности получения в ряду твердых растворов $\text{Ln}_{3-x}\text{V}_x\text{S}_4$ составов с оптимальными термоэлектрическими параметрами они могут иметь существенное преимущество как эффективные высокотемпературные материалы для термоэлектрических преобразователей энергии по сравнению с применяемыми в настоящее время материалами [1-4].

В литературе имеются сведения о температурной зависимости электропроводности, теплопроводности и термоэдс граничных составов La_3S_4 , Ce_3S_4 , Pr_3S_4 , Nd_3S_4 [1, 5, 6]. По данным различных авторов, указанные параметры значительно расходятся между собой. Это может быть вызвано рядом причин: загрязнением оксигалькогенидами в процессе синтеза, наличием эвтектических включений состава LnS , имеющих другие значения тепловых и электрических параметров, возможностью распространения границы области гомогенности за пределы состава Ln_3S_4 . Данные же по теплоэлектрическим свойствам Gd_3S_4 и Dy_3S_4 в литературе отсутствуют.

В предлагаемой работе представлены экспериментальные данные о температурной зависимости электропроводности (σ), термоэдс (α), теплопроводности (λ) и коэффициента теплового расширения (β) сульфидов La_3S_4 ($\text{LaS}_{1.33}$), Pr_3S_4 , Gd_3S_4 , Dy_3S_4 и $\text{LaS}_{2.70}\text{S}_4$ ($\text{LaS}_{1.48}$), $\text{PrS}_{1.48}$, $\text{GdS}_{1.48}$, $\text{DyS}_{1.48}$. Для оценки температуры Дебая (θ) и механизмов теплоэлектропереноса нами также были исследованы температурные зависимости удельной теплоемкости (C_p), скорости распространения продольных (V_l) и поперечных (V_s) ультразвуковых волн.

Образцы, близкие по составам, были получены как методом горячего прессования (НИТИОМ НЦ ГОИ им. Вавилова, г. Санкт-Петербург), так и методом индукционной плавки (Институт неорганической химии СО РАН, г. Новосибирск). Соответствие образцов необходимым составам проверяли прямым гравиметрическим методом, позволяющим определять содержание сульфидной серы с точностью до ± 0.03

мас. % [7], а также газохроматографическим, который надежно определял составы, отличающиеся на 0.001 атомов серы на атом редкоземельного элемента [8]. По плотности образцы, полученные горячим прессованием, были близки к литым. Однородность образцов определяли измерением термоэдс (метод термозонда) и электропроводности по их длине при комнатной температуре. Теплопроводность измерялась абсолютным компенсационным методом [9], электропроводность и термоэдс - четырехзондовым компенсационным методом.

Следует отметить, что α определяли как в процессе измерений теплопроводности, так и электропроводности. Коэффициент теплового расширения измеряли на емкостном dilatометре [10]. На рис. 1 представлены экспериментальные данные температурной зависимости термоэдс и электропроводности La_3S_4 , Pr_3S_4 , Gd_3S_4 , Dy_3S_4 . Наши данные по σ и α удовлетворительно согласуются с [5, 6]. Термоэдс всех исследованных составов с температурой растет линейно и соответствует электронной проводимости. Электропроводность с ростом температуры уменьшается, как в вырожденных полупроводниках и металлах, а электросопротивление $\rho(T)$ линейно растет с температурой. Измерения концентрации носителей тока n по эффекту Холла подтверждают это предположение. Экспериментально определенные значения n (таблица) по порядку величины совпадают с вычисленными (при условии, что на каждую формульную единицу Ln_3S_4 приходится один электрон проводимости, т.е. $(4.5-7) \times 10^{21} \text{ см}^{-3}$), хотя они и несколько меньше расчетных.

Величины σ , α , λ и их температурные зависимости для разных соединений неодинаковы, однако имеют много общего, что связано со спецификой соединения

Общая теплопроводность зависит от вклада решеточной и электронной составляющих и $\lambda = \lambda_p + \lambda_e$. Электронная составляющая λ_e , рассчитанная по закону Видемана-Франца для случая вырождения $\lambda = L\sigma T$, составляет почти половину решеточной теплопроводности (L - число Лоренца).

На рис. 2 представлены температурные зависимости теплопроводности КТР исследованных составов. Здесь λ с температурой изменяется незначительно. Нас интересовала зависимость величины λ_p от состава и температуры. Как известно, λ_p в пределах одной структуры зависит от среднего атомного веса (A), характеристической температуры Дебая (θ) и ангармонического коэффициента Грюнейзена (γ).

Физические свойства сульфидов РЗЭ при 300 Кюри высоких температурах ($T > \theta$) величину и температурную зависимость λ_p в реальных кристаллах можно оценить по формуле Лейбфрида-Шлемана

$$\lambda_p = BA\theta^3 a / \gamma^2 T$$

здесь a ~ корень кубический от атомного объема. Основным параметром, который определяет решеточную теплопроводность, является температура Дебая. В настоящее время θ , по данным разных авторов, расходятся почти в 1.5 раза. Для оценки θ мы

использовали метод определения температуры Дебая по удельной теплоемкости при $T \leq 22 \text{ К}$ [11] и средней скорости распространения ультразвука [12]

$$\theta = \frac{h}{k} \left(\frac{3PND}{4\pi M} \right)^{1/3} V_m, \quad (2)$$

где $V_m = \frac{V_l V_s}{[1/3(2V_l^3 + V_s^3)]^{1/3}}$; h, k, N - постоянные

Планка, Больцмана и Авогадро; P - число атомов в кристаллохимической формуле; D и M - плотность и средний молекулярный вес.

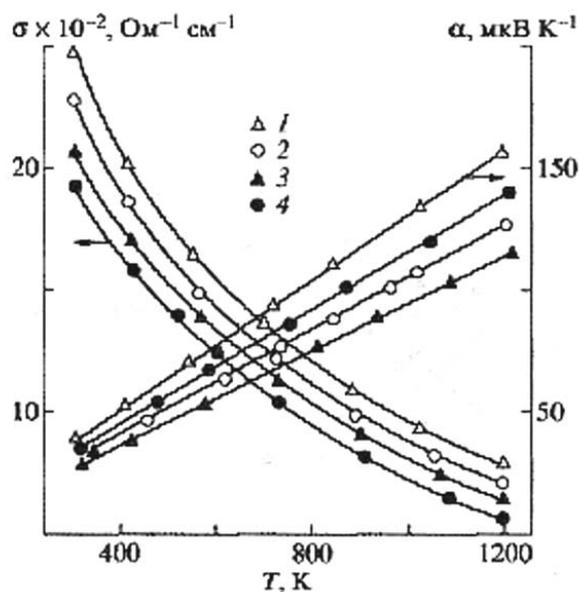


Рис. 1. Температурная зависимость электропроводности и термо-эдс Ln_3S_4 : 1 - Gd_3S_4 , 2 - La_3S_4 , 3 - Pr_3S_4 , 4 - Dy_3S_4

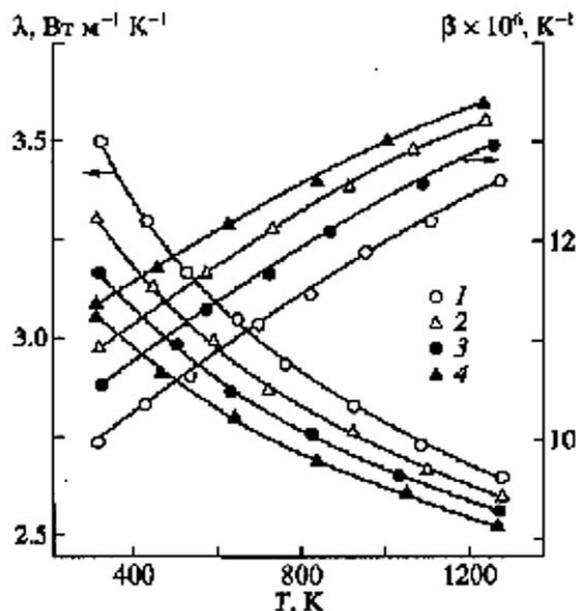


Рис. 2. Температурная зависимость теплопроводности и КТР Ln_3S_4 : 1 - La_3S_4 , 2 - Gd_3S_4 , 3 - Pr_3S_4 , 4 - Dy_3S_4

Физические свойства сульфидов РЗЭ при 300 К

Составы	$\sigma, \text{Ом}^{-1} \text{см}^{-1}$	$n \times 10^{21}, \text{см}^{-3}$	$\alpha, \text{мкВК}^{-1}$	$\lambda, \text{Втм}^{-1} \text{К}^{-1}$	$\beta \times 10^6, \text{К}^{-1}$	$C_p, \text{Дж Моль}^{-1} \text{К}^{-1}$	$\nu_m, \text{мс}^{-1}$	$\theta, \text{К}$
Прессованные								
La ₃ S ₄	2380	3.46	-32	3.55	9.80	164.8	2715	280
Pr ₃ S ₄	1960	3.64	-28	3.12	10.24	170.4	2640	277
Gd ₃ S ₄	2420	3.36	-36	3.31	10.86	176.8	2526	274
Dy ₃ S ₄	2150	3.92	-28	3.17	11.42	182.6	2480	269
LaS _{1.48}	298	0.116	-72	1.56	10.66	122.6	2610	266
PrS _{1.48}	246	0.119	-77	1.42	11.12	124.9	2570	264
GdS _{1.48}	270	0.11	-83	1.48	11.4	126.7	2400	261
DyS _{1.48}	205	0.117	-96	1.33	11.76	134.8	2380	257
Литые								
La ₃ S ₄	2460	3.73	-30	3.69	9.75		2730	
Pr ₃ S ₄	2016	3.78	-28	3.21	10.03		2655	
Gd ₃ S ₄	2450	3.5	-34	3.46	10.48		2540	
Dy ₃ S ₄	2190	4.0	-30	3.22	11.12		2500	
LaS _{1.48}	326	0.120	-70	1.61	10.50		2620	
PrS _{1.48}	267	0.137	-74	1.52	11.0		2590	
GdS _{1.48}	500	0.138	-81	1.50	13.28		2415	
DyS _{1.48}	222	0.15	-96	1.38	11.54		2400	

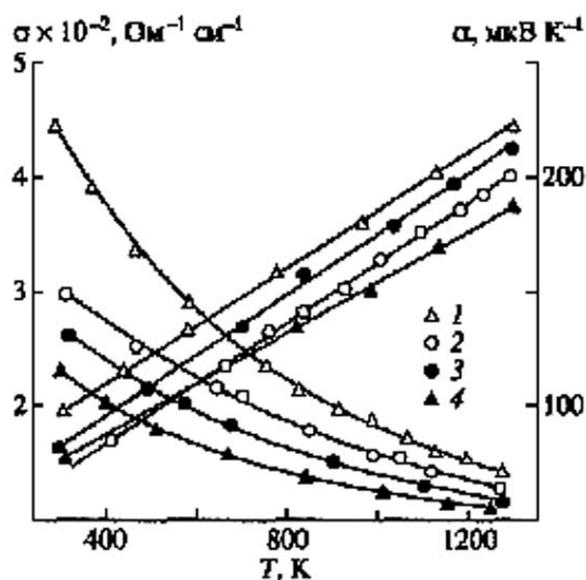


Рис. 3. Температурная зависимость электропроводности и термоэдс. LnS_{1.48}: 1 - GdS_{1.48}, 2 - LnS_{1.48}, 3-PrS_{1.48}, 4-DyS_{1.48}.

Расчеты θ , проведенные по низкотемпературным данным C_p и по формуле (2), дают хорошее согласие ($\pm 1.5\%$). От La₃S₄ к Dy₃S₄ θ уменьшается почти линейно, а КТР растет, соответственно уменьшается и решеточная составляющая теплопроводности, так как растет ангармоничность тепловых колебаний решетки (таблица).

Величина и температурная зависимость σ , α , λ , в этих составах связаны с рассеянием носителей тока и фононов на тепловых колебаниях решетки. Отклонение фононной теплопроводности от $\lambda_p \sim T^{-1}$ ($\lambda_p \sim T^{-0.95}$) скорее всего связано с присутствием

неконтролируемых примесей (избыток РЗЭ, наличие включений кислорода), которые создают дополнительное электро- и тепловое сопротивление.

Наибольший интерес для исследования явлений переноса представляют промежуточные составы Ln_{3-x}S₄ от $x = 0.241$ (LnS_{1.45}) до $x = 0.315$ (LnS_{1.49}), где σ , α , λ и КТР существенно зависят от концентрации катионных вакансий в подрешетке РЗЭ.

В литературе имеются данные о тепловых и электрических свойствах Ln_{3-x}S₄ [3, 13-16]. Однако данные разных авторов имеют большой разброс (более чем в 2 раза). Так, авторы [13] утверждают, что наибольшей термоэлектрической эффективностью обладает состав LaS_{1.48}, а [3] - LaS_{1.42}.

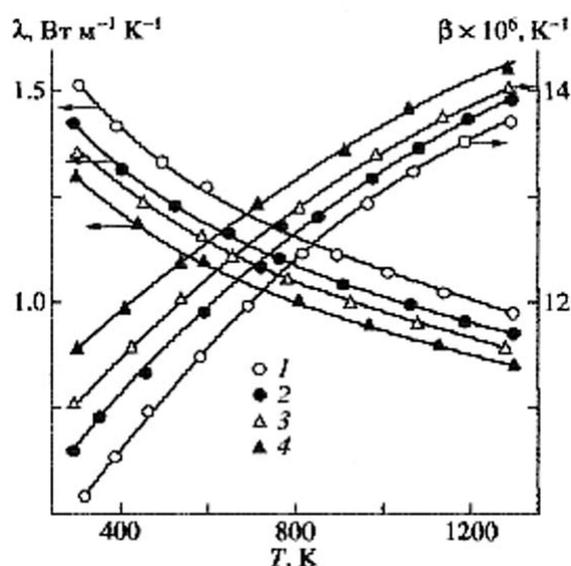


Рис. 4. Температурная зависимость теплопроводности и КТР LnS_{1.48}: 1 - LnS_{1.48}, 2-GdS_{1.48}, 3-PrS_{1.48}, 4-DyS_{1.48}

Авторы [15] установили, что $GdS_{1.49}$ имеет при $1000K$ $Z \geq 0.8 \times 10^{-3} K^{-1}$, а авторы [16] утверждают, что максимальной величиной Z обладает состав $DyS_{1.48}$. Такой разброс тепловых и термоэлектрических свойств можно объяснить несколькими факторами: во-первых, измерения проводились на образцах, полученных методом горячего прессования, где в процессе прессования может произойти улетучивание серы и ее место занимает кислород; во-вторых, идентификацию состава авторы проводили по составу исходной шихты; в-третьих, в данных составах возможно присутствие неконтролируемых примесей, которые оказывают заметное влияние на их свойства.

Ранее нами были исследованы тепловые и электрические свойства сульфидов лантана [4] и гадолиния [17], а также влияние примесей самария на теплофизические свойства LaS_x [18].

Здесь представлены экспериментальные данные температурной зависимости тепло- и электрических свойств $LaS_{1.48}$, $PrS_{1.48}$, $GdS_{1.48}$, $DyS_{1.48}$. Как видно из рис. 3, электропроводность всех исследованных составов с температурой уменьшается, а термоэдс растет. Концентрация носителей тока (таблица), величина и температурная зависимость электросопротивления (ρ), термоэдс указывают, что исследованные составы можно отнести к частично вырожденным полупроводникам. Здесь участвуют два механизма рассеяния: рассеяние носителей тока Рис. 3. Температурная зависимость электропроводности КТР $LnS_{1.48}$: 1 - $LnS_{1.48}$, 2 - $GdS_{1.48}$, 3 - $PrS_{1.48}$, 4 - $DyS_{1.48}$ на заряженных катионных вакансиях и рассеяние на тепловых колебаниях решетки. Температурную зависимость электросопротивления можно представить в виде

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_1(T) \quad (3)$$

здесь ρ_0 - электросопротивление, обусловленное рассеянием носителей тока на заряженных вакансиях в подрешетке РЗЭ (оно в основном определяется концентрацией дефектов и не зависит от температуры); $\rho_1(T) = CT(\theta)$ - электросопротивление, связанное с рассеянием носителей на тепловых колебаниях решетки ($C = const$). В исследованных составах при $300K$ $\rho_0 > \rho_1$ следовательно, здесь преобладает механизм рассеяния на заряженных катионных вакансиях РЗЭ, причем от $LaS_{1.48}$ к $DyS_{1.48}$ ρ_0 увеличивается, что, возможно, связано с дополнительным рассеянием носителей заряда на парамагнитных ионах празеодима и диспрозия.

Термоэдс с температурой растет линейно во всем исследованном интервале температур и удовлетворительно согласуется с расчетными значениями по формуле

$$a = (\pi^2 k^2 T / 3e) (8m^* / h^2) (\pi / 3n) (1 - R), \quad (4)$$

где m^* - эффективная масса носителей; $m^* \cong 2.8 - 3.1 m_0$ (m_0 - масса электрона); $R = (d \ln b / d \ln E)$; b - 0.5 - параметр рассеяния; E - энергия активации.

На рис. 4 представлены экспериментальные данные о температурной зависимости теплопроводности и коэффициента линейного расширения исследованных составов. Во всех составах теплоперенос осуществляется фоновой и электронной

составляющими $\lambda = \lambda_p + \lambda_e$. Число Лоренца для случая частичного вырождения электронного газа $L = 2 \times 10^{16}$ Вт Ом K^{-2} .

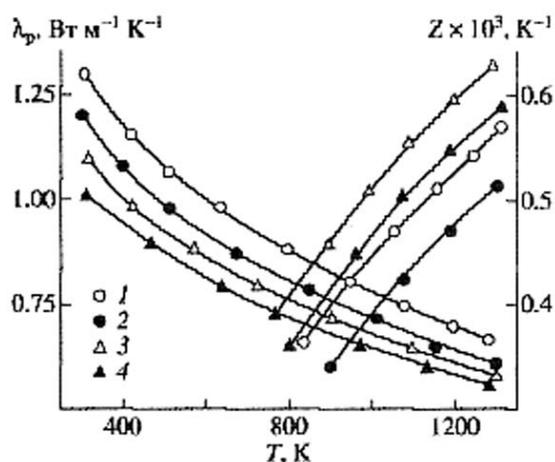


Рис. 5. Температурная зависимость теплопроводности и термоэлектрической эффективности $LnS_{1.48}$: 1 - $LnS_{1.48}$, 2 - $PrS_{1.48}$, 3 - $GdS_{1.48}$, 4 - $DyS_{1.48}$.

Электронная составляющая теплопроводности для составов $LaS_{1.48}$, $PrS_{1.48}$, $GdS_{1.48}$, $DyS_{1.48}$ при $300K$ составляет 0.2, 0.154, 0.285, 0.135 Вт $m^{-1} K^{-1}$ соответственно и растет с температурой до $\cong 0.36 - 0.30$ (при $1200K$ $\lambda_p \cong 0.75 - 0.60$ Вт $m^{-1} K^{-1}$). Температурная зависимость решеточной теплопроводности, определенная по соотношению $\lambda_p = \lambda - \lambda_e$, и температурная зависимость, рассчитанная по формуле (1), удовлетворительно согласуются между собой и изменяются как $\lambda_p \sim T^{-0.6-0.5}$ (рис. 5).

Общее тепловое сопротивление можно представить как

$$W = W_1 + W_2. \quad (5)$$

Здесь W_1 - тепловое сопротивление, обусловленное фонон-фонным рассеянием, которое с температурой растет линейно; W_2 - тепловое сопротивление, связанное с рассеянием фононов на заряженных катионных вакансиях и подрешетке РЗЭ, которое не зависит от температуры. Если считать, что W_1 - тепловое сопротивление бездефектного Ln_3S_4 , где рассеяние фононов происходит на тепловых колебаниях решетки и $W_1 = W(Ln_3S_4)$, то $W_2 = W - W(Ln_3S_4)$. Расчет показывает, что W_2 составляет более 25% от общего теплового сопротивления $LnS_{1.48}$.

Для всех исследованных составов рассчитана их термоэлектрическая эффективность (рис. 5). Наибольшей $Z = 0.62 \times 10^{-3} K^{-1}$ ($1200K$) обладает $GdS_{1.48}$.

Исследования электрических и тепловых свойств сульфидов РЗЭ показывают, что существует определенная корреляция между электропроводностью, термо-э. д. с. и теплопроводностью, которая в основном зависит от концентрации носителей тока и заряженных катионных вакансий $Ln_{3-x}S_4$. Показано, что составы $GdS_{1.48}$, $DyS_{1.48}$ можно использовать в качестве высокотемпературных ветвей для термоэлектрических преобразователей при $T \geq 900K$.

- [1]. Голубков А.В., Гончарова Е.В., Жузе В.П. и др. Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов. Л.: Наука, 1973. 304 с.
- [2]. Елесеев А.А., Гризик А.А. В сб.: Редкоземельные полупроводники. Л.: Наука, 1977. С. 146.
- [3]. Wood C., Lockwood A., Parker J. et al. Thermoelectric Properties of Lanthanum Sulfide // *J. Appl. Phys.* 1985. V. 58. № 4. P. 1542.
- [4]. Гаджиев Г.Г. В сб.: Актуальные вопросы физики и химии редкоземельных полупроводников. Махачкала: Госкомиздат, 1988. С. 24.
- [5]. Жузе В.П., Голикова О.А., Сергеева В.М. Электрические свойства и теплопроводность халькогенидов редкоземельных элементов $\text{Ln}_{3-x}\text{X}_4$ // *ФТТ*. 1971. Т. 13. Вып. 3. С. 811.
- [6]. Новиков В.И., Шалыт С.С. Исследование кинетических явлений в сульфидах неодима в области магнитного упорядочения // *ФТТ*. 1970. Т. 12. № 6. С. 3252.
- [7]. Камарзин А.А., Трушникова Л.Н., Кононова Н.Г. Гравиметрическое определение сульфидной серы в сульфидах РЗЭ // *Журн. аналит. химии*. 1981. Т. 36. № 11. С. 2273.
- [8]. Чучалина Л.С., Васильева И.Г., Камарзин А.А. и др. Косвенный газохроматографический метод определения состава сульфидов лантана // *Журн. аналит. химии*. 1978. Т. 33. № 1. С. 190.
- [9]. Магомедов Я.Б., Гаджиев Г.Г. Прибор для измерения высокотемпературной теплопроводности твердых тел и их расплавов // *ТВТ*. 1990. Т. 20. № 1. С. 185.
- [10]. Камилов И.К., Магомедов М.-Р.М., Исмаилов И.М. и др. Дилатометрическая установка с емкостным датчиком для измерения КТР в интервале температур 90-1200 К. Тез. 9-й теплофиз. конф. СНГ. Даг. научи, центр РАН. Махачкала, 1992. С. 236.
- [11]. Мэзон Э. Физическая акустика. Т. 3. М.: Мир, 1968. 391 с.
- [12]. Edgar P., Westrum Jr., Ramon B. et al. Thermophysical Properties of the Lanthanide Sesquisulfides // *J. Chem. Phys.* 1989. V. 91. № 8. P. 4838.
- [13]. Takeshita T., GSchneider RA., Beaudry B.J. Preparation of $\gamma\text{-LnS}_y$ ($1.33 < y < 1.5$) Alloys by the Pressure-Assisted Reaction Sintering Method and their Thermoelectrical Properties // *Appl. Phys.* 1985. V. 57. № 10. P. 4633.
- [14]. Golikova O.A., Rudnic L.M., Sergeeva V.M. et al. On the Conductivity of Rareearth Metal Chalcogenides // *Phys. Stat. Sol.(a)*. 1976. V. 37. P. 199.
- [15]. Марченко В.И., Самсонов Г.В. Термические свойства сульфидов некоторых лантаноидов // *ФММ*. 1963. Т. 15. С. 631.
- [16]. Syed M.T., Cruber J.B. Thermoelectrical Efficiency of Rare-Earth Sesquisulfides // *Mat. Res. Bull.* 1981. V. 16. P. 1407.
- [17]. Гаджиев Г.Г., Исмаилов Ш.М., Хамидов М.М. и др. В сб.: Термоэлектрики и их применение. Санкт-Петербург: Изд-во Ин-та ядерной физики РАН, 1997. С.Т19.
- [18]. Гаджиев Г.Г., Камарзин А.А., Айдамиров М.А. Тепловые и электрические свойства сульфидов лантана с примесями самария при высоких температурах // *ТВТ*. 1995. Т. 33. № 3. С. 382.