

05

Тепловые эффекты в Sm_{1+x}S в области гомогенности

© В.М. Егоров, В.В. Каминский, М.В. Романова, А.В. Голубков

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: Vladimir.Kaminski@mail.ioffe.ru

(Поступило в Редакцию 23 мая 2011 г.)

Обнаружен эффект теплопоглощения в полупроводниковых поликристаллических образцах Sm_{1+x}S в температурной области 240–260 К. Определены термодинамические параметры обнаруженных эффектов теплопоглощения. Показано, что ответственными за их появление являются коллективные забросы электронов в зону проводимости с примесных донорных уровней.

Введение

Известно, что в монокристаллах SmS стехиометрического состава при нагревании до $T \sim 450$ К происходит спонтанная коллективная делокализация электронов с примесных донорных уровней $E_i = (0.045 + 0.015)$ eV. Этот процесс сопровождается поглощением тепла [1], и вблизи температуры теплопоглощения на температурных зависимостях электропроводности наблюдается изломом, указывающий на скачкообразное изменение энергии активации электронов проводимости [2]. При наличии градиента примесных донорных уровней по объему образца возникает электрическое напряжение в направлении этого градиента (термовольтаический эффект) [2,3].

В связи с исследованием возможности применения термовольтаического эффекта в целях преобразования тепловой энергии в электрическую представляет интерес изучение поликристаллических образцов SmS нестехиометрического состава. Это тем более важно, что такие составы используются при создании подобного рода преобразователей [4,5]. Целью настоящей работы было исследование тепловых эффектов в образцах поликристаллических образцов SmS нестехиометрического состава в области гомогенности.

Методика эксперимента

Применяемые способы создания термоэлектрических структур для генерации электрического напряжения на основе термовольтаического эффекта основаны на создании градиента локальной концентрации избыточных ионов самария в области гомогенности моносulfида самария. Для экспериментов были синтезированы образцы с составами Sm_{1+x}S , где $0 < x < 0.17$, а также с дефицитом Sm ($x < 0$). Образцы были поликристаллическими и имели типичный для SmS параметр решетки $a = 5.96$ Å и величины области когерентного рассеяния рентгеновского излучения (ОКР) в интервале 500–1400 Å. Способ их изготовления описан в [6].

Определение концентрации электронов проводимости (n) осуществлялось на основе измерений эффекта

Холла. Как показано в [7], при $n \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ в SmS холл-фактор отличается от единицы не более чем на 4%, и поэтому дрейфовая подвижность и истинная концентрация носителей заряда примерно равны холловским. Измерения проводились на постоянном токе в постоянном магнитном поле напряженностью $1.3 \cdot 10^6$ Å/m. При определении коэффициента Холла учитывалась поправка на соотношение геометрических размеров образца. Точность измерений n составила $\sim 15\%$.

Тепловые свойства образцов Sm_{1+x}S исследовались на калориметре DSC-2 Perkin-Elmer в атмосфере азота при нагревании (10 K/min). Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) снимались в температурном диапазоне 220–310 К. Температурная шкала калибровалась по точкам плавления льда (273.1 К) и индия (429.7 К), а шкала теплового потока по теплоемкости лейкосапфира. Измерения проводились для кристаллов, быстро охлажденных от комнатной температуры до температуры жидкого азота. Масса образцов для калориметрических измерений составляла ~ 100 mg.

Экспериментальные результаты

Определение концентрации электронов проводимости поликристаллического образца SmS стехиометрического состава в широком температурном диапазоне показало наличие на температурных зависимостях концентрации электронов проводимости в аррениусовских координатах излома при температурах 240–260 К (рис. 1). Оценка энергии активации делокализации электронов проводимости по наклону линейных участков для различных образцов дает значения $0.020 + 0.009$ eV и $0.045 + 0.015$ eV соответственно ниже и выше указанного интервала температур. Можно предположить, что наличие двух энергий активации (двух примесных уровней в зонной структуре) связано с наличием дефектных ионов Sm, находящихся в различных положениях: в вакансиях подрешетки серы и в междоузлиях [8]. Таким образом, была определена температурная область, в которой можно ожидать появления пиков поглощения тепла, подобных обнаруженным ранее в [1] на монокристаллах SmS при $T \sim 490$ К.

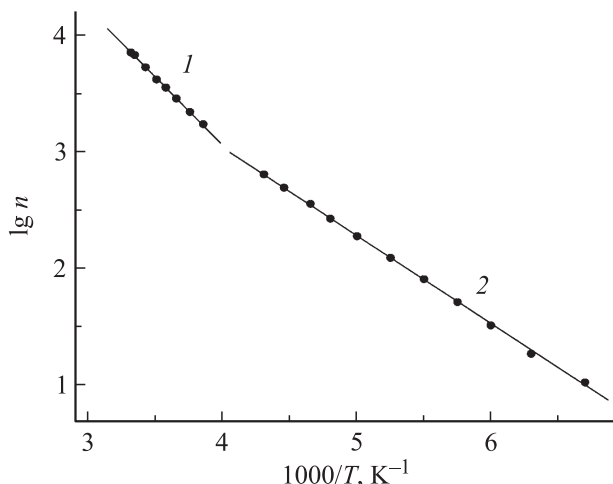


Рис. 1. Зависимость концентрации электронов проводимости от температуры в моносulfиде самария: 1 — энергия активации $E_{i1} = 0.045 + 0.015 \text{ eV}$, 2 — энергия активации $E_{i2} = 0.020 + 0.009 \text{ eV}$.

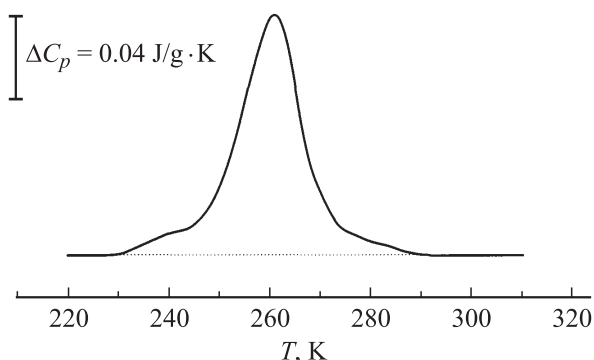


Рис. 2. Кривая ДСК образца состава $Sm_{1.04}S$.

Как показали калориметрические исследования, на температурной зависимости теплоемкости всех образцов $Sm_{1+x}S$ при нагревании наблюдались аномалии в виде эндотермических пиков при температурах 240–260 К. Эти эндотермические эффекты были необратимы, так как при доступных для регистрации в калориметре скоростях охлаждения (0.3–80 К/мин) обратных (экзотермических) эффектов не наблюдалось, так что при повторном нагревании эндотермические эффекты также отсутствовали.

На рис. 2 приведена в качестве примера кривая ДСК, полученная при нагревании поликристаллического образца $Sm_{1.04}S$. На рисунке виден эндотермический пик с температурой $T_{max} = 260 \text{ K}$, по всей остроте и форме похожий на фазовый переход первого рода, как и в случае монокристаллического образца. Энтальпия этого перехода (ΔH), пропорциональная площади пика, оказалась равна 1.921 J/g. Энтропия (ΔS), рассчитываемая по соотношению

$$\Delta S = \int C_p d \ln T, \quad (1)$$

Параметры теплового эффекта в $Sm_{1+x}S$

x	$T_{max}, \text{ K}$	$\Delta C_{max}, \text{ J/gK}$	$\Delta H, \text{ J/g}$	$\Delta S, \text{ J/gK}$
-0.02	240.5	0.018	0.121	0.0005
0	238	0.070	0.353	0.0015
0.008	248.5	0.028	0.206	0.0008
0.02	248	0.026	0.232	0.0009
1.04	260	0.120	1.921	0.0074
1.07	245.5	0.055	0.459	0.0019
1.17	251.5	0.022	0.170	0.0007
Powder	241.4	0.105	0.640	0.0027

равна $0.0074 \text{ Jh}^{-1}\text{K}^{-1}$. Аналогичные пики наблюдались и для всех указанных выше составов образцов $Sm_{1+x}S$. Полученные по ним термодинамические параметры приведены в таблице. Из таблицы видно, что зависимости всех представленных физических параметров эндотермических пиков нелинейно зависят от содержания избыточного самария. Максимальные значения наблюдаются при одних и тех же составах $x \sim 0.04$.

Наличие избыточного самария приводит, как известно, к повышению концентрации электронов проводимости [6]. Для выяснения механизма нелинейности термодинамических параметров были проведены измерения концентрации электронов проводимости (n) на нескольких образцах с избытком Sm при $T = 290 \text{ K}$. На рис. 3 представлены результаты этих измерений совместно с результатами калориметрических измерений (ΔH). Видно, что наше предположение о связи тепловых и электрических свойств, высказанное выше, оправдано, поскольку зависимости концентрации носителей зарядов и энтальпии от x носят общий характер. Исходя из этого, для количественной оценки наблюдаемой корреляции воспользуемся зонной схемой, изображенной на рис. 4.

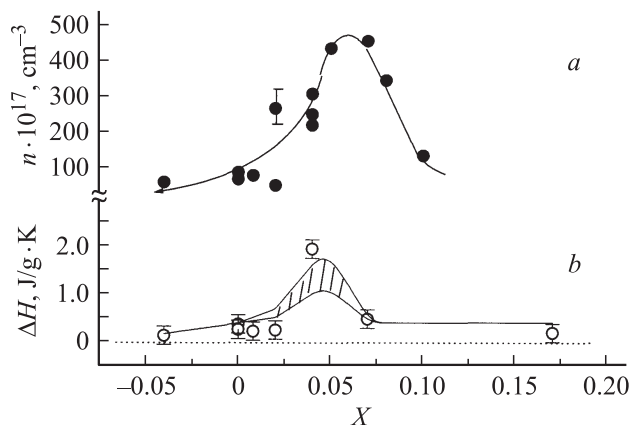


Рис. 3. Зависимости концентрации электронов проводимости (a) и энтальпии (b) от состава для образцов $Sm_{1+x}S$. Кривая на (b) — рассчитанная по (2) суммарная энтальпия перехода.

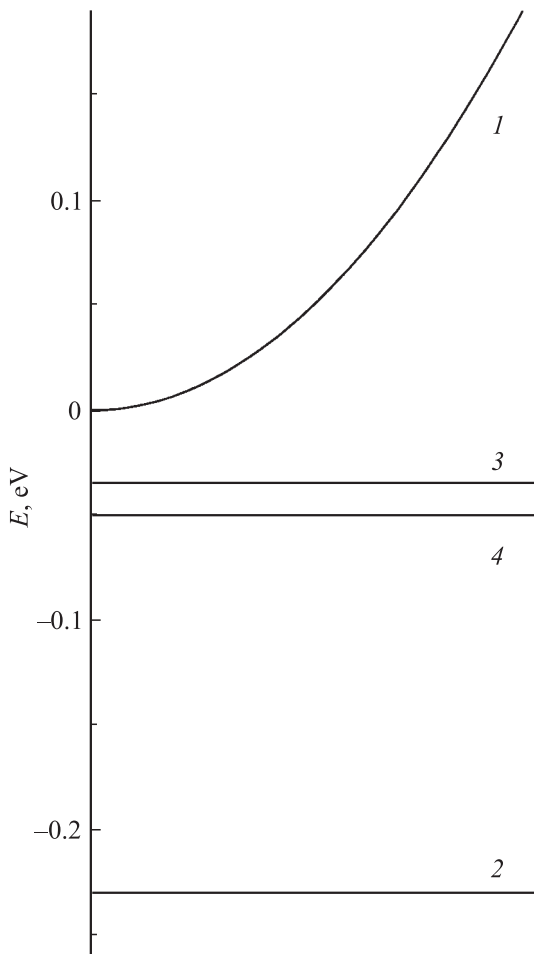


Рис. 4. Схема зонной структуры Sm_{1+x}S вблизи дна зоны проводимости. 1 — дно зоны проводимости; 2 — $4f$ -уровни ионов Sm; 3, 4 — примесные донорные уровни E_{i1} и E_{i2} .

Известно [8], что энергия активации делокализованных электронов проводимости $\sim 0.03\text{--}0.06\text{ eV}$ в стехиометрическом SmS соответствует примесному уровню E_{i1} , возникающему вследствие нахождения ионов Sm^{2+} в вакансиях подрешетки серы. Более мелкий примесный уровень при малых количествах избыточных ионов, по-видимому, соответствует нахождению ионов Sm^{2+} в междоузлиях кристаллической решетки. Такое расположение избыточных ионов самария подтверждается зависимостью удельного веса Sm_{1+x}S от x [8]. Эта зависимость показывает, что изменение позиции примесного иона Sm^{2+} происходит при $x > 0.02$. Дальнейшее увеличение концентрации избыточных ионов Sm^{2+} приводит к смене уровня E_{i2} с концентрацией N_{i2} на уровень с большей энергией активации E_{i1} и концентрацией $x \times N_0$, где $N_0 = 1.8 \cdot 10^{22}\text{ cm}^{-3}$ — концентрация ионов самария в SmS стехиометрического состава. При $x > 0.05$ все примесные ионы Sm^{2+} вследствие экранизации электронами проводимости переходят в трехвалентное состояние, которое не вносит вклад в энтальпию рассматриваемого процесса. Таким образом,

суммарная энтальпия перехода складывается из следующих составляющих для различных значений x :

$$\Delta H = \begin{cases} N_1 \times E_{i1} + x \times N_0 \times E_{i2} & \text{при } x < 0.02, \\ N_1 \times E_{i1} + x \times N_0 \times E_{i1} & \text{при } 0.02 < x < 0.05, \\ N_1 \times E_{i1} & \text{при } x > 0.05. \end{cases} \quad (2)$$

Для количественной оценки воспользуемся данными по энергии активации $E_{i1} = 0.045 + 0.015\text{ eV}$ и $E_{i2} = 0.029 + 0.009\text{ eV}$, а также данными по количеству дефектных ионов $\text{Sm}(\text{Sm}^{2+})$ $N_1 \sim 2 \cdot 10^{20}\text{ cm}^{-3}$ в SmS стехиометрического состава [9]. Расчетная кривая на рис. 3 удовлетворительно описывает экспериментальные данные, что указывает на правильность выбранной модели.

Таким образом, в поликристаллах Sm_{1+x}S экспериментально обнаружены тепловые эффекты, связанные с делокализацией электронов с примесных донорных уровней, образованных избыточными ионами самария. Обнаружена корреляция величины теплового эффекта и концентрации электронов проводимости при вариации количества избыточных ионов самария (x). Она объясняется при условии учета возможности расположения избыточных ионов самария в кристаллической решетке в двух позициях — в междоузлиях и в вакансиях подрешетки серы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 11-08-00583-а) и ООО „ЭС эм Эс-тензо“ (Санкт-Петербург).

Список литературы

- [1] Егоров В.М., Каминский В.В. // ФТТ. 2009. Т. 51. Вып. 8. С. 1521–1522.
- [2] Казанин М.М., Каминский В.В., Соловьев С.М. // ЖТФ. 2000. Т. 70. Вып. 5. С. 136–138.
- [3] Каминский В.В., Соловьев С.М. // ФТТ. 2001. Т. 43. Вып. 34. С. 423–426.
- [4] Каминский В.В., Голубков А.В., Казанин М.М., Павлов И.В., Соловьев С.М., Шаренкова Н.В. Термоэлектрический генератор (варианта) и способ изготовления термоэлектрического генератора. Пат. РФ N2303834, приоритет от 22.06.2005.
- [5] Каминский В.В., Казанин М.М. // Письма в ЖТФ. 2008. Т. 34. Вып. 8. С. 92–94.
- [6] Голубков А.В., Гончарова Е.В., Жузе В.П., Логинов Г.М., Сергеева В.М., Смирнов И.А. Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов. Л.: Наука, 1973. 304 с.
- [7] Каминский В.В., Степанов Н.Н., Васильев Л.Н., Осотский В.С., Смирнов И.В. // ФТТ. 1985. Т. 27. Вып. 7. С. 2162–2165.
- [8] Каминский В.В., Голубков А.В., Васильев Л.Н. // ФТТ. 2002. Т. 44. Вып. 8. С. 1501–1505.
- [9] Васильев Л.Н., Каминский В.В. // ФТТ. 1994. Т. 36. Вып. 4. С. 1172–1175.