

Эндотермический эффект при нагревании полупроводникового сульфида самария

© В.М. Егоров, В.В. Каминский

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Vladimir.Kaminski@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 18 ноября 2008 г.)

Обнаружен эффект теплопоглощения в температурной области возникновения термовольтаического эффекта в монокристалле сульфида самария (SmS). Показано, что ответственным за его появление является коллективный заброс электронов с донорных уровней в зону проводимости.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 07-08-00289) и ООО „Эс эм Эс-тензо“ (Санкт-Петербург).

PACS: 65.40.Ba, 72.80.Ga

Ранее нами исследовались тепловые эффекты, сопровождающие фазовый переход металл–полупроводник в сульфиде самария (SmS) [1]. В настоящей работе сообщается о тепловом эффекте, обнаруженном при температурах, соответствующих возникновению электрического напряжения при термовольтаическом эффекте в SmS [2,3]. Последний заключается в том, что при нагревании образца SmS, имеющего дефектные ионы самария, располагающиеся с некоторым градиентом локальной концентрации N_i , возникает электрическое напряжение в направлении этого градиента. Напряжение появляется при достижении критической температуры, находящейся в интервале 400–500 К. В указанном температурном интервале и были проведены исследования.

Изучались монокристаллы SmS, приготовленные методом вытягивания из расплава [4]. Образцы имели типичные для совершенных монокристаллов параметры: период кристаллической решетки (типа NaCl) $a = 5.97 \text{ \AA}$, концентрацию электронов проводимости $n \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ и размеры областей когерентного рассеяния рентгеновского излучения $\sim 2500 \text{ \AA}$. Тепловые свойства образцов массой $\sim 80 \text{ mg}$, имевших форму параллелепипеда, ограненного (выколото) по плоскостям спайности $\{100\}$, исследовались на дифференциальном сканирующем калориметре DSC-2 „Perkin-Elmer“. Измерения проводились в атмосфере азота при нагревании со скоростью 10 K/min . Температурная шкала калибровалась по точкам плавления индия (429.78 К) и свинца (505.06 К), а шкала теплового потока — по теплоемкости сапфира.

На рис. 1 приведена кривая дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), полученная при нагревании исследуемого образца SmS в дифференциальном режиме. В этом случае регулярная (решеточная) составляющая теплоемкости образца SmS компенсировалась теплоемкостью эталонного материала (сапфир). При $T_m = 493 \text{ K}$ наблюдается эндотермический пик, соответствующий поглощению тепловой энергии в количестве $\Delta H = 1.425 \text{ J/cm}^3$.

Величины параметров пика теплопоглощения хорошо согласуются с моделью термовольтаического эф-

фекта в сульфиде самария [2]. Согласно этой модели, интенсивная генерация электрического напряжения (до 2.5 V) начинается в момент достижения критической концентрации электронов проводимости (n_{cr}) за счет теплового заброса электронов с донорных примесных уровней $E_i = 0.045 \pm 0.015 \text{ eV}$ и 4*f*-уровней ионов самария (рис. 2). При достижении n_{cr} степень экранировки кулоновского потенциала доноров электронами проводимости становится такой, что валентные электроны уже не могут удерживаться на донорах ($\text{Sm}^{2+} \rightarrow \text{Sm}^{3+} + e$), и происходит их коллективный заброс в зону проводимости, т. е. переход моттовского типа в системе дефектов [5]. При этом должна поглотиться энергия $\varepsilon = E_i N_i$. Монокристаллические образцы SmS с составами, близкими к стехиометрическому, имеют $N_i = (2 \pm 1) \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Отсюда величина поглощаемой энергии должна быть $\varepsilon \approx 1.4 \text{ J/cm}^3$, что находится в хорошем соответствии с наблюдаемой в эксперименте величиной ΔH . Помимо этого наблюдается хорошее соответствие температурного положения пика теплопоглощения ($T_m = 493 \text{ K}$) и энергии примесных уровней $E_i \approx kT_m = 0.043 \text{ eV}$, где k — постоянная Больцмана.

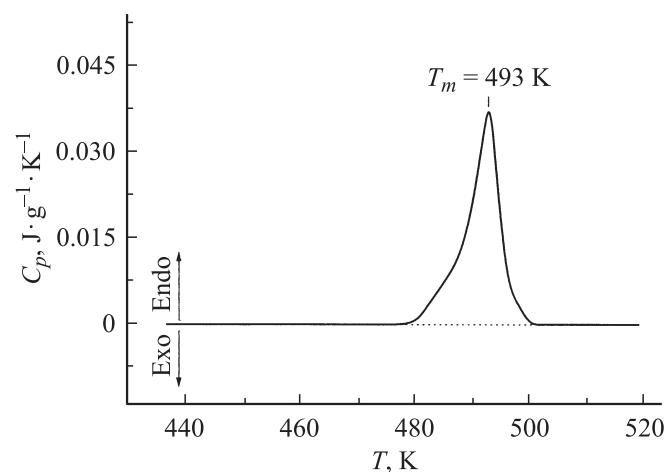


Рис. 1. Кривая ДСК теплопоглощения образца SmS.

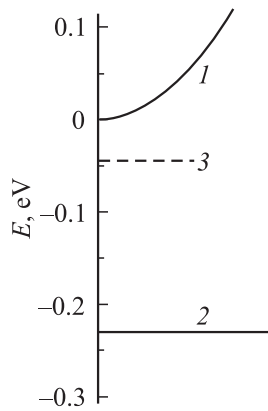


Рис. 2. Упрощенная схема структуры полупроводникового SmS вблизи дна зоны проводимости. 1 — дно зоны проводимости, образованное $6s$ -состояниями ионов самария; 2 — локализованные $4f$ -состояния ионов самария, $E_f = 0.23$ eV, $N_f = 1.8 \cdot 10^{22}$ cm $^{-3}$; 3 — примесные донорные уровни дефектных ионов самария (Sm^{2+}), $E_i = 0.03$ – 0.06 eV, $N_f = (1-3) \cdot 10^{20}$ cm $^{-3}$.

Оба эти факта подтверждают модель термовольтаического эффекта в SmS в той ее части, которая касается коллективного заброса электронов в зону проводимости. Полученные данные показывают, что такой заброс действительно происходит. Приведет ли он к возникновению электрического тока и напряжения, зависит от наличия или отсутствия градиента величины N_i в образце. Если градиент N_i отсутствует, то будет наблюдаться только скачкообразное увеличение концентрации электронов проводимости в образце без возникновения электрического тока. Наличие такого градиента может привести к возникновению электрического тока в образце за счет диффузии электронов из области, обогащенной примесями, в обедненную область.

В заключение следует отметить, что параметры эндотермического эффекта в SmS (T_m и ΔH) должны изменяться от образца к образцу, поскольку они связаны с количеством дефектных ионов Sm^{2+} . Степень же дефектности кристаллов зависит от технологии их выращивания.

Авторы благодарны А.В. Голубкову за предоставление монокристаллов SmS и Б.Н. Шалаеву за обсуждение результатов работы.

Список литературы

- [1] В.В. Каминский, Ю.Ф. Соломонов, В.М. Егоров, Б.И. Смирнов, И.А. Смирнов. ФТГ **18**, 12, 3135 (1976).
- [2] В.В. Каминский, С.М. Соловьев. ФТГ **43**, 4, 423 (2001).
- [3] В.В. Каминский, М.М. Казанин. ЖТФ **34**, 8, 92 (2008).
- [4] А.В. Голубков, Е.В. Гончарова, В.П. Жузе, Г.М. Логинов, В.М. Сергеева, И.А. Смирнов. Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов. Наука, Л. (1973). 304 с.
- [5] В.В. Каминский, Л.М. Васильев, М.В. Романова, С.М. Соловьев. ФТГ **43**, 6, 997 (2001).