

## Исследование температурной зависимости параметра кристаллической решетки SmS

© В.В. Каминский, Н.В. Шаренкова, Л.Н. Васильев, С.М. Соловьёв

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

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

(Поступила в Редакцию 1 июня 2004 г.)

Методами рентгеновской дифрактометрии исследовано поведение параметра решетки монокристаллов SmS в температурном интервале 100–700 К. Наблюдаемые особенности связываются с температурным изменением степени заполнения мультиплетных уровней основного терма  $f$ -оболочки иона  $\text{Sm}^{2+}$ . Получены температурные зависимости коэффициента теплового расширения SmS. Показано, что в образцах с выраженным эффектом генерации ЭДС при нагреве на поведении постоянной решетки сказывается переход дефектных ионов самария из двух- в трехвалентное состояние, а в основе эффекта лежат фазовые переходы в SmS.

Моносulfид самария (SmS) представляет собой редкоземельное полупроводниковое соединение с  $n$ -типом проводимости, кристаллической решеткой типа NaCl с постоянной решетки  $a = 5.97 \text{ \AA}$ . Наиболее интересные свойства SmS основаны на способности иона самария сравнительно легко изменять свою валентность при внешних воздействиях. В металлическом состоянии и в соединениях большинство редкоземельных металлов оказываются трехвалентными ( $\text{Ln}^{3+}$ ). Однако ряд из них обладает аномальной валентностью ( $\text{Ln}^{2+}$  или  $\text{Ln}^{4+}$ ). Это связано с особой устойчивостью полностью заполненных или пустых, а также наполовину заполненных атомных  $4f$ -оболочек. В силу этого аномальную валентность при нормальных условиях проявляют элементы в начале (Ce) в середине (Eu, Sm) и в конце (Tm, Yb)  $4f$ -периода. Двухвалентное состояние наиболее устойчиво в Eu (в  $\text{Eu}^{2+}$  с конфигурацией  $4f^7$   $f$ -оболочка заполнена ровно наполовину) и в Yb ( $\text{Yb}^{2+}$  обладает полностью заполненной  $f$ -оболочкой,  $4f^{14}$ ). В Sm двухвалентное состояние гораздо менее стабильно, чем в Eu и Yb, так как  $\text{Sm}^{2+}$  имеет конфигурацию  $4f^6$  [1]. Эта нестабильность проявляется в наличии у SmS структурного ( $\text{NaCl-NaCl}$ ,  $a = 5.97$  и  $5.70 \text{ \AA}$  соответственно) фазового перехода I рода полупроводник–металл при всестороннем давлении  $\sim 6.5 \text{ kbar}$  [2] и эффекта генерации электродвижущей силы (ЭДС) при нагреве образца в условиях отсутствия внешних градиентов температуры при  $T \geq 400 \text{ K}$  [3]. Оба эти явления связаны с изменением валентности:  $\text{Sm}^{2+} \rightarrow \text{Sm}^{3+}$ . Ионы  $\text{Sm}^{2+}$  и  $\text{Sm}^{3+}$  существенно отличаются по своим размерам и имеют ионные радиусы  $1.14$  и  $0.96 \text{ \AA}$  соответственно, что находит отражение в величинах постоянной решетки SmS. Если для фазового перехода в SmS под давлением поведение параметра решетки исследовано достаточно хорошо [4], то для эффекта генерации ЭДС таких исследований не проводилось. В то же время экспериментально валентность часто определяют по параметру решетки с помощью линейной интерполяции, поэтому исследование зависимостей  $a(T)$ , отражающих поведе-

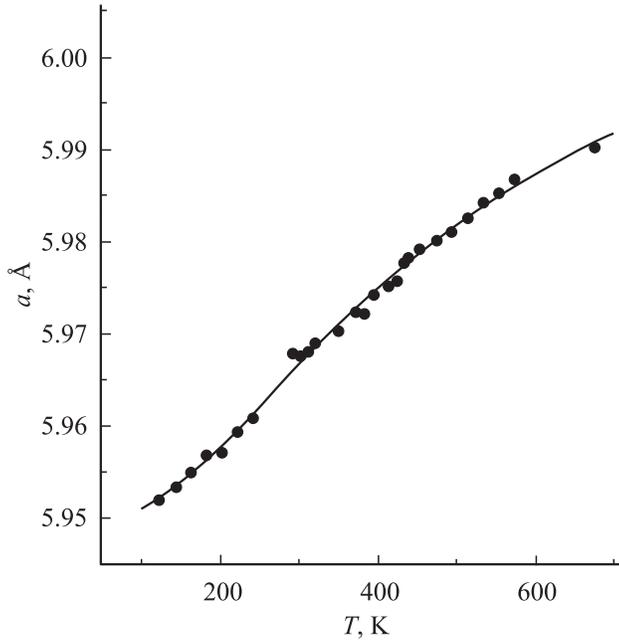
ние валентности ионов самария с температурой, может внести существенный вклад в понимание физического механизма эффекта генерации ЭДС в SmS. Помимо этого знание зависимости  $a(T)$  позволяет определить коэффициент теплового расширения ( $\alpha$ ) SmS и его температурную зависимость. Величина  $\alpha$  является важным технологическим параметром при создании различных структур на основе SmS. Ранее  $\alpha$  для SmS была измерена лишь в температурном интервале 80–300 К. При этом наблюдалось соответствие рентгеновских данных с результатами, полученными на гальваномагнитном dilatометре [5]. В настоящей работе исследование  $a(T)$  и  $\alpha(T)$  было продлено до  $T \sim 700 \text{ K}$ .

Моносulfид самария был синтезирован из простых веществ, Sm и S, и сплавлен в индукционной печи в герметично заваренных молибденовых тиглях. По данным рентгеновского фазового анализа монокристаллы SmS были однофазны и достаточно хорошо сформированы.

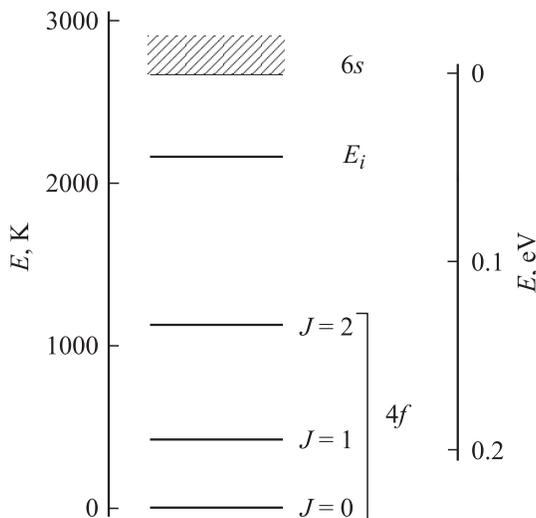
В интервале температур 100–300 К запись дифрактограмм для определения постоянной решетки проводилась на низкотемпературной приставке УРНТ-180 к рентгеновскому дифрактометру ДРОН-2. В интервале 300–700 К дифрактограммы записывались на том же дифрактометре с высокотемпературной приставкой УРВТ-2000. Точность измерений составляла  $\pm 0.0005 \text{ \AA}$ .

На рис. 1 представлены результаты измерения постоянной решетки SmS, полученные на монокристаллическом образце с концентрацией электронов проводимости  $n = 9 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  (экспериментальные точки).

При анализе зависимости  $a(T)$  была использована модель, предложенная в [5] для объяснения поведения температурной зависимости коэффициента теплового расширения SmS. Модель основана на изменении с температурой числа заполнения мультиплетных уровней основного терма  $f$ -оболочки иона  $\text{Sm}^{2+}$ . Этот ион содержит 6  $f$ -электронов, имеющих суммарный орбитальный момент  $L = 3$  и суммарный спиновый момент  $S = 3$ . Наинизший уровень мультиплета имеет полный момент  $J = 0$  (синглет). Следующий по энергии уровень с  $J = 1$



**Рис. 1.** Зависимость постоянной решетки монокристаллического образца SmS от температуры. Точки — эксперимент, сплошная линия — расчетная кривая, полученная по формуле (1).



**Рис. 2.** Схема энергетических уровней SmS вблизи дна зоны проводимости ( $6s$ -состояния).  $E_i$  — уровни дефектов.  $4f$ -уровни представлены в виде основного ( $J = 0$ ) и первых двух возбужденных состояний ( $J = 1, 2$ ).

(триплет) отстоит от низшего на 415 K, третий уровень с  $J = 2$  (квинтет) — на 1115 K и т.д. Схема нижних уровней, которые учитываться не будут, приведена на рис. 2. При низких температурах все ионы  $\text{Sm}^{2+}$  имеют  $J = 0$ . С повышением температуры часть ионов возбуждается в состояние с  $J = 1$ , а затем и в состояние с  $J = 2$ . Возбужденные ионы имеют больший ионный радиус по сравнению с невозбужденными. Появление

этих ионов увеличивает среднюю постоянную решетки. Расчетная кривая, представленная на рис. 1, получена с использованием обычных соотношений статистики

$$a = (a_0 \cdot W_0 + a_1 \cdot W_1 + a_2 \cdot W_2) / Z, \quad (1)$$

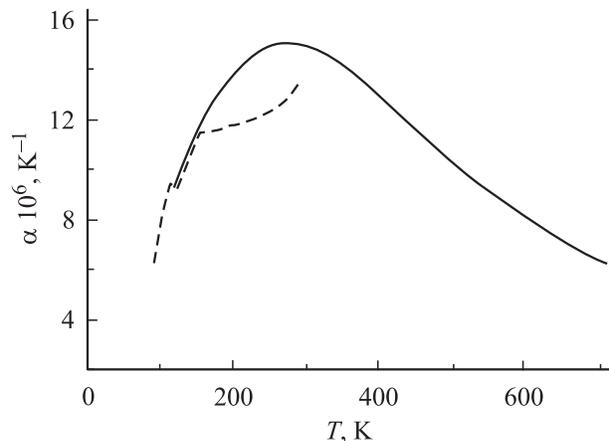
где  $W_i = (2J_i + 1) \exp(-E_i/T)$  — вероятности заполнения состояний с энергией  $E_i$ ,  $Z = W_0 + W_1 + W_2$  — статсумма,  $a_i$  — постоянные решетки SmS в предположении, что все ионы  $\text{Sm}^{2+}$  имеют  $J = 0, 1, 2$  соответственно. Расчетная кривая получалась подгонкой к эксперименту по методу наименьших квадратов с использованием  $a_i$  в качестве параметров. В результате хорошее соответствие с экспериментальными точками было достигнуто при  $a_0 = 5.9500 \text{ \AA}$ ,  $a_1 = 5.9727 \text{ \AA}$  и  $a_2 = 6.0624 \text{ \AA}$ . В предположении адекватности этих величин могут быть оценены ионные радиусы ( $r$ ) ионов  $\text{Sm}^{2+}$  в основном и возбужденных состояниях:  $r = (a - 2r_s)/2$ , где  $r_s = 1.84 \text{ \AA}$  — радиус иона серы. Полученные значения  $r_0 = 1.13 \text{ \AA}$ ,  $r_1 = 1.141 \text{ \AA}$  и  $r_2 = 1.186 \text{ \AA}$  выглядят вполне реальными.

На рис. 3 представлена зависимость  $\alpha(T)$ , полученная из данных рис. 1 с использованием соотношения

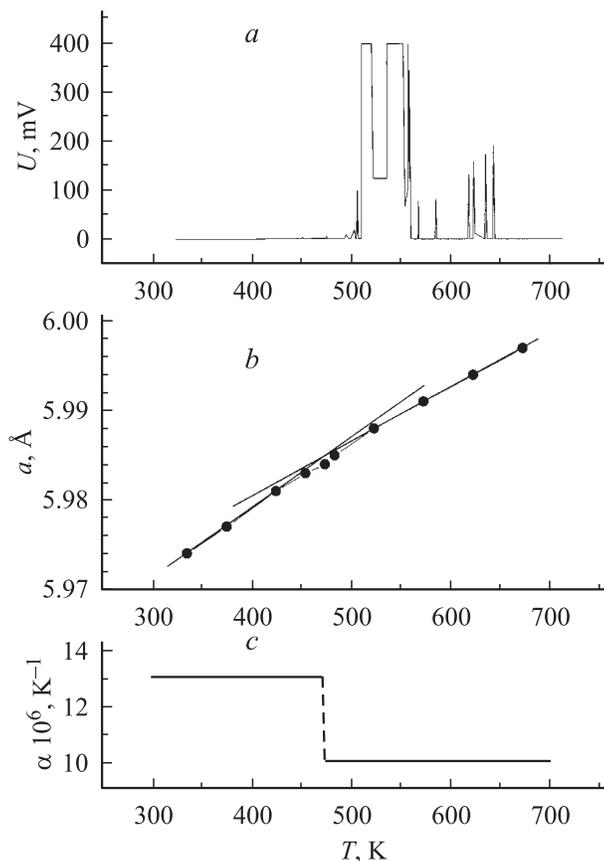
$$\alpha = \frac{1}{a} \frac{\partial a}{\partial T} = \frac{\partial \ln a}{\partial T}. \quad (2)$$

Здесь же приведены данные, полученные dilatометрическим методом в [5] (штриховая линия). Различие составляет для разных температур от 0 до 15%, что может быть объяснено не столько различием методов и погрешностями измерений, сколько различием параметров образцов, в частности, степени их дефектности.

Представляет интерес рассмотрение поведения постоянной решетки в образцах SmS с ярко выраженным эффектом генерации электродвижущей силы при нагреве в условиях отсутствия внешних градиентов температуры [3]. Поскольку ответственными за возникновение эффекта являются дефектные ионы самария,



**Рис. 3.** Зависимость коэффициента теплового линейного расширения монокристалла SmS от температуры (сплошная кривая). Штриховая линия — эксперимент [5].



**Рис. 4.** Особенности поведения параметров SmS при наличии эффекта генерации электродвижущей силы. *a* — ЭДС, генерируемая образцом при нагреве, *b* — температурная зависимость параметра решетки, *c* — температурная зависимость коэффициента теплового линейного расширения того же образца SmS.

располагающиеся в вакансиях подрешетки серы [6], для экспериментов должен быть выбран образец номинально стехиометрического состава с максимальным количеством таких дефектов и градиентом их распределения по объему. Количество дефектных ионов самария оценивалось согласно [6], по концентрации электронов проводимости  $n$ , определявшейся из измерений эффекта Холла. В результате был выбран монокристаллический образец размером  $2 \times 2 \times 0.5 \text{ mm}^3$ , выколотый по плоскостям спайности [100] из более крупного монокристалла с  $n = (1-2) \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Большой разброс  $n$  в исходном образце обеспечивал наличие градиента  $n$  в исследуемом монокристалле SmS. На рис. 4, *a* представлена температурная зависимость ЭДС, генерируемой образцом при его нагреве. Температура начала генерации 450–500 К соответствует расчетным значениям, полученным в [6], 440–640 К. На рис. 4, *b* представлена зависимость параметра решетки от температуры, снятая на этом же образце. Зависимость имеет излом в сторону уменьшения  $a$  при температурах, соответствующих началу генерации. Таким образом, генерация ЭДС сопровождается уменьшением параметра решетки. Это можно

объяснить, исходя из модели эффекта генерации [3], согласно которой дефектные ионы самария при генерации изменяют свою валентность:  $\text{Sm}^{2+} \rightarrow \text{Sm}^{3+} + e^-$ . Ионный радиус  $\text{Sm}^{3+}$  меньше, чем  $\text{Sm}^{2+}$  (0.96 и 1.14 Å соответственно). В процессе генерации при повышении температуры количество ионов  $\text{Sm}^{3+}$  постепенно увеличивается вследствие вовлечения в процесс новых областей кристалла при понижении локальных значений концентрации дефектов. Однако, это не приводит к снижению параметра  $a$ , а лишь уменьшает его рост с температурой из-за перехода ионов  $\text{Sm}^{2+}$  в возбужденные состояния вследствие того, что количество дефектных ионов в нашем образце составляет лишь  $\sim 1\%$  от общего количества ионов самария (расчет по [6]). Таким образом, поведение зависимости  $a(T)$  подтверждает модель эффекта генерации ЭДС в SmS.

На рис. 4, *c* представлена зависимость  $\alpha$  для монокристалла SmS, рассчитанная из зависимости  $a(T)$ , представленной на рис. 4, *b*. Поскольку изменение объема кристалла,  $\Delta V$ , пропорционально  $3\Delta a$ , из рис. 4, *b* и *c* следует, что монокристалл SmS в целом претерпевает фазовый переход II рода, так как  $a$  с ростом температуры изменяется непрерывно, а  $\alpha = \frac{1}{a} \frac{\partial a}{\partial T}$  изменяется скачкообразно, т.е. скачкообразно изменяется  $\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T}$  и термодинамический коэффициент расширения. Однако, в подсистеме дефектных ионов самария имеет место фазовый переход I рода, так как ионные радиусы ионов самария в ней изменяются скачкообразно (энергия фазового перехода  $46 \text{ J/cm}^3$  [3]). Это заключение может иметь существенное значение для практического применения эффекта генерации. Во-первых, тепловые эффекты и эффект генерации ЭДС должны носить обратимый (импульсный) характер, так как основная матрица из ионов самария в SmS сохраняет свою стабильность при фазовом переходе в системе дефектов. Во-вторых, инверсная заселенность зоны проводимости в результате моттовского перехода в системе дефектов может привести к генерации излучения с энергией 0.03–0.06 eV при возвращении электронов на уровни дефектов  $E_i = (0.045 \pm 0.015) \text{ eV}$  (рис. 2).

Авторы благодарны А.В. Голубкову за предоставление монокристаллов SmS.

## Список литературы

- [1] Д.И. Хомский. УФН **129**, 3, 443 (1979).
- [2] A. Jayaraman, V. Narayanamurti, E. Bucher, R.G. Maines. Phys. Rev. Lett. **25**, 20, 1430 (1970).
- [3] В.В. Каминский, С.М. Соловьев. ФТТ **43**, 3, 423 (2001).
- [4] И.А. Смирнов, В.С. Оскотский. УФН **124**, 2, 241 (1978).
- [5] Т.Б. Жукова, В.В. Жданова, В.М. Сергеева, Л.С. Парфеньева, В.П. Сергеев, В.С. Оскотский, Е.В. Шадринцев, И.А. Смирнов. В сб.: Тугоплавкие соединения РЗМ. Наука, Новосибирск (1979). С. 220.
- [6] В.В. Каминский, А.В. Голубков, Л.Н. Васильев. ФТТ **44**, 8, 1501 (2002).