

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 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 (Ln^{3+}). Однако ряд из них обладает аномальной валентностью (Ln^{2+} или 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 Eu^{2+} с конфигурацией $4f^7$ f -оболочка заполнена ровно наполовину) и в Yb (Yb^{2+} обладает полностью заполненной f -оболочкой, $4f^{14}$). В Sm двухвалентное состояние гораздо менее стабильно, чем в Eu и Yb, так как Sm^{2+} имеет конфигурацию $4f^6$ [1]. Эта нестабильность проявляется в наличии у SmS структурного (NaCl – NaCl , $a = 5.97$ и 5.70 \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 Sm^{2+} и Sm^{3+} существенно отличаются по своим размерам и имеют ионные радиусы 1.14 и 0.96 \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 (α) SmS и его температурную зависимость. Величина α является важным технологическим параметром при создании различных структур на основе SmS. Ранее α 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 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 $J = 1$

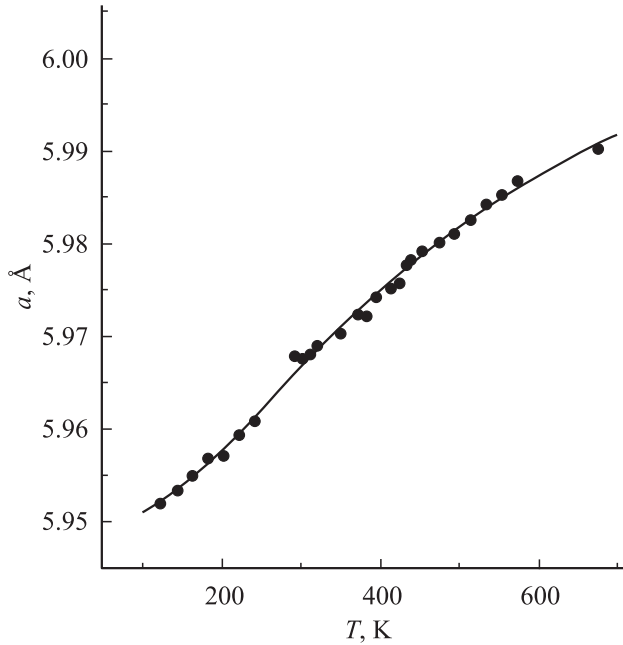


Рис. 1. Зависимость постоянной решетки монокристаллического образца SmS от температуры. Точки — эксперимент, сплошная линия — расчетная кривая, полученная по формуле (1).

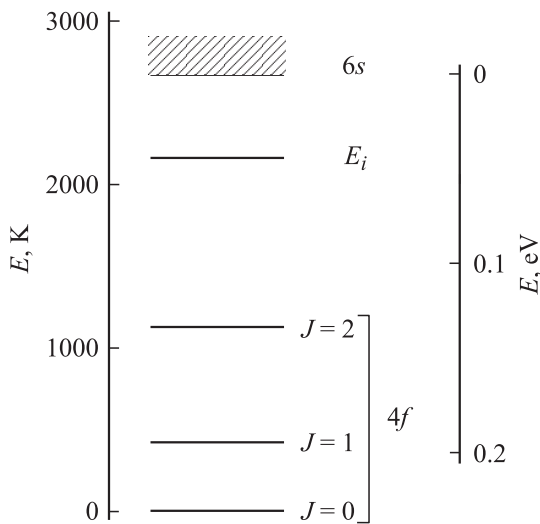


Рис. 2. Схема энергетических уровней SmS вблизи дна зоны проводимости ($6s$ -состояния). E_i — уровни дефектов. $4f$ -уровни представлены в виде основного ($J = 0$) и первых двух возбужденных состояний ($J = 1, 2$).

(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 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 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 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,

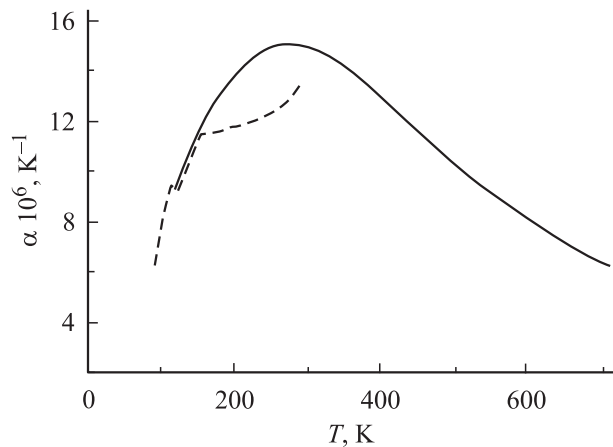


Рис. 3. Зависимость коэффициента теплового линейного расширения монокристалла SmS от температуры (сплошная кривая). Штриховая линия — эксперимент [5].

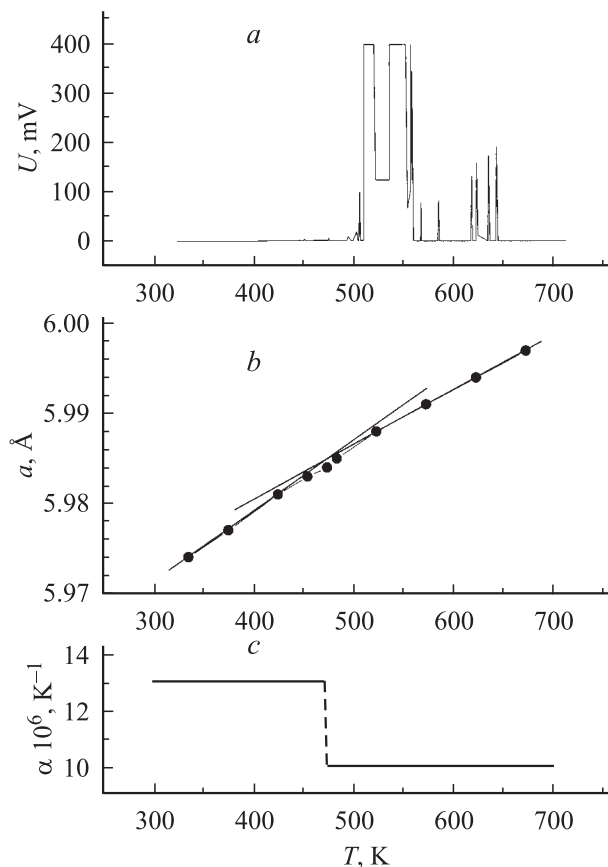


Рис. 4. Особенности поведения параметров SmS при наличии эффекта генерации электродвижущей силы. *a* — ЭДС, генерируемая образцом при нагреве, *b* — температурная зависимость параметра решетки, *c* — температурная зависимость коэффициента теплового линейного расширения того же образца SmS.

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 Sm^{3+} меньше, чем Sm^{2+} (0.96 и 1.14 Å соответственно). В процессе генерации при повышении температуры количество ионов 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 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 α для монокристалла SmS, рассчитанная из зависимости $a(T)$, представленной на рис. 4, *b*. Поскольку изменение объема кристалла, ΔV , 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 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. Шадричев, 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).