

Дефектные ионы самария и эффект генерации электродвижущей силы в SmS

© В.В. Каминский, А.В. Голубков, Л.Н. Васильев

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

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

(Поступила в Редакцию 29 ноября 2001 г.)

Рассмотрена модель эффекта генерации электродвижущей силы в SmS при нагревании образца в условиях отсутствия внешних градиентов температуры. На основании анализа данных по плотности монокристаллов SmS при отклонениях от стехиометрического состава в области гомогенности показано, что избыточные ионы самария располагаются в вакансиях подрешетки серы. Определены возможные концентрации дефектных ионов самария (до $2.8 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$). Расчетным путем оценен интервал температур начала генерации электродвижущей силы в различных образцах SmS (440–640 K), а также критические концентрации электронов проводимости, при которых начинается генерация $(6-8.5) \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Предложена формула, позволяющая оценить величину наблюдаемого эффекта.

Работа поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований № 00-02-16947.

При нагревании образцов сульфида самария (SmS) в условиях отсутствия внешних градиентов температуры была обнаружена генерация значительной по величине эдс: 2.5 V в импульсе длительностью 1.3 s [1] и 0.6 V в непрерывном режиме [2]. Механизм возникновения эффекта генерации связан с наличием в этом полупроводниковом материале дефектных ионов самария [1,3]. При нагревании образца до температуры, при которой начинается генерация (T_b), в зоне проводимости достигается некоторая критическая концентрация электронов (n_b), возбужденных главным образом с примесных уровней $E_i \sim 0.045 \pm 0.015 \text{ eV}$ [4]. Эти уровни соответствуют дефектным ионам Sm^{2+} , место расположения которых в кристаллической решетке SmS (типа NaCl) не вполне ясно [5]. Величина n_b оказывается достаточной для того, чтобы заэкранировать кулоновский потенциал дефектных ионов до степени, необходимой для полной делокализации электронов с уровней E_i и перехода примесных ионов самария в трехвалентное состояние. Этот коллективный процесс имеет скачкообразный характер. Однако дефектные ионы распределены неравномерно по объему образца, и поэтому указанный процесс происходит не одновременно во всем образце. В результате возникают большие градиенты концентрации электронов проводимости, что и приводит к возникновению эдс. Действительно, в результате диффузии носителей тока в образце возникает электрический ток с плотностью

$$j = eD \text{ grad } n, \quad (1)$$

где D — коэффициент диффузии электронов в SmS. Если учесть, что удельное электросопротивление SmS в промежутке времени, близком к моменту начала генерации, и в области образца, близкой к области локализации генерации, $\rho \approx (en_b u)^{-1}$, то напряженность возникающего электрического поля будет

$$E \approx \frac{D}{n_b u} \text{ grad } n, \quad (2)$$

где u — подвижность электронов проводимости.

В рамках изложенной модели возникает необходимость в более точном определении места расположения дефектных ионов самария в SmS и диапазона их возможных концентраций. Это позволит с помощью расчетов, аналогичных проведенным нами в [3], оценить возможные значения параметров эффекта генерации эдс (T_b , n_b , и др.), а также выбрать направление дальнейших исследований эффекта.

1. Дефектная структура SmS в области гомогенности

В образцах SmS стехиометрического состава (даже монокристаллических), как правило, наблюдаются включения второй фазы, Sm_3S_4 , в количестве $\sim 1 \text{ vol.}\%$ [6]. Из этого следует, что в остальном объеме образца (номинально чистом SmS) должны находиться избыточные ионы самария. Поскольку SmS обладает областью гомогенности в сторону избытка самария, для выяснения места расположения дефектных ионов самария в кристаллической решетке и их энергетического состояния необходимо рассмотреть свойства SmS в области гомогенности.

В работах [7–9] было установлено, что моносольфид самария представляет собой одностороннюю фазу переменного состава протяженностью 50–54 at.% Sm. Коэффициент Холла, электропроводность, термоэдс и теплопроводность кристаллической решетки резко меняются в зависимости от состава в интервале 50.0–50.5 at.% Sm и плавно в области 50.5–54 at.% Sm. Плотность твердого раствора во всей области гомогенности плавно увеличивается, а период кристаллической решетки изменяется незначительно. В пределах области гомогенности свойства SmS изменяются от полупроводниковых до полуметаллических.

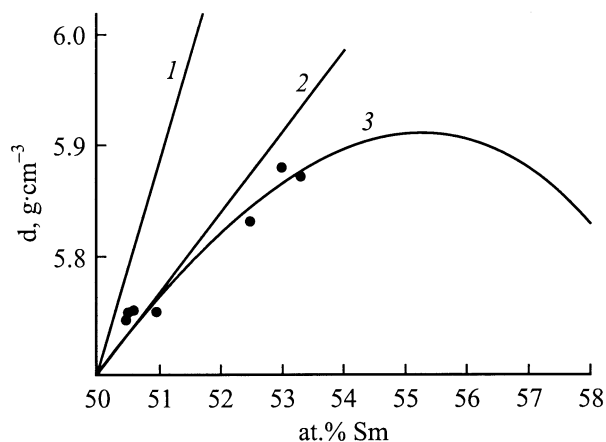


Рис. 1. Зависимость плотности образцов SmS с избытком самария от их состава. Точки — эксперимент, линии 1–3 — расчет по моделям 1–3 соответственно (см. в тексте).

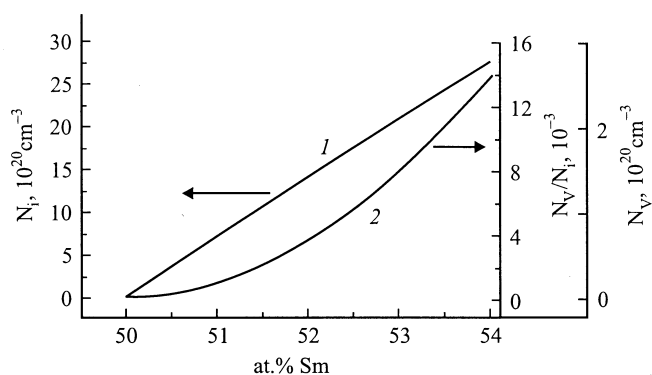


Рис. 2. Зависимость концентраций примесных (избыточных) ионов самария (1) и вакансий в подрешетке серы (2) в SmS в пределах области гомогенности от величины отклонения от стехиометрического состава.

На рис. 1 представлены значения экспериментальной (точки) и рассчитанной (кривые) плотности в зависимости от состава в предположении следующих трех моделей кристаллохимического строения SmS: 1) избыточный самарий располагается в междоузлиях кристаллической решетки — кривая 1; 2) в решетке SmS с избытком Sm образуется соответствующее количество вакансий в подрешетке серы — кривая 2; 3) избыточные ионы самария располагаются в вакансиях подрешетки серы — кривая 3 (см. далее).

Как видно из рис. 1, модель (1) не соответствует экспериментальной зависимости плотности от состава. Модель (2) пригодна лишь для малых концентраций. Модель (3) применима во всей области концентраций. Отклонение экспериментальной плотности от модели (1) в сторону ее уменьшения указывает на образование в решетке вакансий. Образование вакансий за счет простого удаления атомов серы из решетки

моносulfида самария в нашем случае неприменимо, поскольку фазы SmS с недостатком серы не существует.

Механизм образования твердого раствора на основе SmS по моделям (2) и (3) можно схематично представить следующим образом. Возьмем герметичный контейнер, в который помещен кристалл SmS и некоторое количество самария. По мере повышения температуры происходит удаление с поверхности кристалла атомов серы с образованием поверхностных вакансий. Далее сера диффундирует к поверхности, а вакансии — в объем. Что касается паров самария, находящихся в объеме контейнера, то часть из них реагирует с серой, диффундирующей к поверхности, образуя новые элементарные ячейки, а другая часть диффундирует в объем. Линия 2 на рис. 1 построена в предположении того, что число вакансий атомов серы равно числу внедренных атомов самария. Кристаллохимическая формула такого твердого раствора в данном случае будет

$$\frac{1}{1-p} \text{Sm}_{1+p} \text{S}_{1-p} V_p, \quad (3)$$

где $p = x/(2+x)$ — число вакансий атомов серы (V), x — избыток самария в формуле Sm_{1+x}S . Выражая p через x , получим

$$\text{SmS} + x\text{Sm} = \frac{2+x}{2} [\text{Sm}_{1+x/(2+x)} \text{S}_{1-x/(2+x)} V_{x/(2+x)}]. \quad (4)$$

Плотность, рассчитанная по модели (2), представляется в следующем виде:

$$d_{\text{calc.}} = \frac{Z}{Na^3} \left[M_{\text{Sm}} \left(1 + \frac{x}{2+x} \right) + M_{\text{S}} \left(1 - \frac{x}{2+x} \right) \right], \quad (5)$$

где $Z = 4$ — число атомов самария и серы в элементарной ячейке SmS стехиометрического состава, N — число Авогадро, M_{Sm} и M_{S} — атомные массы самария и серы, $a = 5.97 \text{ \AA}$ — параметр элементарной ячейки SmS. Как видно из рис. 1, расчет плотности, произведенный по этой формуле, хорошо (в пределах ошибок определения плотности) совпадает с экспериментом в области малых концентраций избыточного самария $\sim 50\text{--}50.5 \text{ at.\%}$.

В области составов $50.5\text{--}54 \text{ at.\% Sm}$ экспериментально определенные значения плотности отклоняются от рассчитанных по формуле (5) в сторону ее уменьшения. Это предполагает увеличение доли вакансий в реальном твердом растворе. Мы сделали предположение, что количество вакансий пропорционально не атомной доле серы $1/(2+x)$, а атомной доле самария $(1+x)/(2+x)$. Тогда кристаллохимическую формулу данной модели можно записать в виде

$$\text{SmS} + x\text{Sm} = \frac{2+x}{2-x^2} \times [\text{Sm}_{(1+x)(2-x^2)/(2+x)} \text{S}_{(2-x^2)/(2+x)} V_{x(1+x)/(2+x)}], \quad (6)$$

а плотность рассчитывать по формуле

$$d_{\text{calc.}} = \frac{Z}{Na^3} \left[M_{\text{Sm}} (1+x) \frac{2-x^2}{2+x} + M_{\text{S}} \frac{2-x^2}{2+x} \right]. \quad (7)$$

Как видно из кривой 3 рис. 1, расчетная плотность хорошо совпадает с экспериментальной во всей области концентраций твердого раствора. Продолжая расчет по формуле (7) за пределы области гомогенности, наблюдаем максимум при составе 55.3 at.% Sm. За пределами этой концентрации самария плотность раствора уменьшается. Рост числа вакансий происходит столь быстро, что фаза твердого раствора становится неустойчивой.

Таким образом, согласно предлагаемой модели избыточные ионы самария с концентрацией $N_i = (4/a^3)x/(1+x)$ (кривая 1 на рис. 2) располагаются в вакансиях подрешетки серы. При этом часть вакансий остается незаполненной, что видно из отношения N_V/N_i , где $N_V = (4/a^3)x^2/(2+x)$ (кривая 2 на рис. 2).

2. Энергетическое состояние дефектных ионов самария в SmS

С избыточными ионами самария связана энергия активации носителей заряда E_i , наблюдавшаяся при исследовании температурных зависимостей электропроводности образцов SmS различного состава в области гомогенности в интервале температур 100–500 К. Величина E_i уменьшается по мере возрастания числа избыточных ионов в интервале от ~ 0.1 eV до 0 [6,8,10]. Значение $E_i = 0$ достигается в составе с 50.5 at.% Sm, что соответствует $N_i \sim 4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (рис. 2), и сохраняется во всех составах с большим содержанием самария [6].

В образцах SmS стехиометрического состава не было замечено каких-либо закономерностей в поведении E_i . Однако из результатов ранней работы В.П. Жузе и др. [11] следует, что величина E_i в SmS изменяется в интервале 0.04–0.07 eV. Позднее в [4] было показано, что E_i в SmS может изменяться от образца к образцу и имеет значение 0.045 ± 0.015 eV.

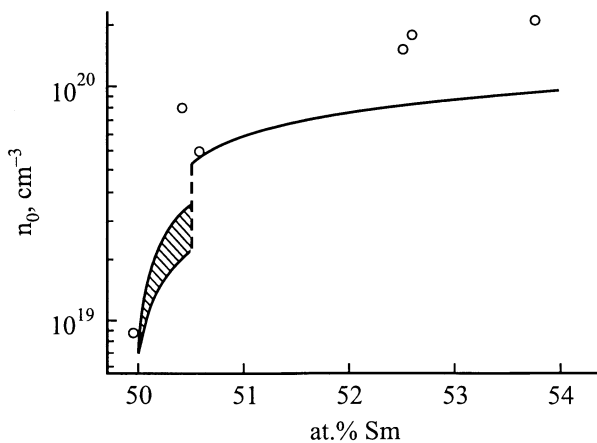


Рис. 3. Зависимость концентрации электронов проводимости от состава в области гомогенности SmS. Точки — эксперимент, кривые — расчет (заштрихована область расчетных значений n_0 при $0.03 < E_i < 0.06$ eV).

Воспользуемся концентрационной моделью, разработанной нами для описания пьезосопротивления SmS и основанной на решении уравнения электронейтральности [12]. Если подставить в нее значения N_i из рис. 2 и учесть приведенные соображения относительно величины E_i ($E_i = 0.03-0.06$ eV при $N_i < 4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ и $E_i = 0$ при $N_i > 4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$), то можно рассчитать поведение концентрации электронов проводимости, n_0 , для образцов SmS в области гомогенности. Полученная кривая на рис. 3 удовлетворительно описывает экспериментальные данные, взятые из [8]. Таким образом, наши значения N_i и E_i реальны.

3. Расчет критических параметров генерации в SmS для образцов стехиометрического состава

Важной задачей является определение температурного интервала, в котором может возникать эффект генерации эдс, и прежде всего минимальных значений T_b . Естественно предположить, что эти значения должны получаться на образцах с минимальными значениями E_i и максимальными n_0 . На рис. 4 представлена зависимость концентрации электронов проводимости SmS от концентрации дефектных ионов самария (кривая 1). Она рассчитана, исходя из концентрационной модели [12], при следующих значениях параметров: $m^* = m_0$, $E_i = 0.03$ eV, глубина залегания $4f$ -уровней ионов самария $E_f = 0.23$ eV, их концентрация $N_f = 1.8 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$. На основании большого числа проведенных нами экспериментов по определению холловской концентрации носителей заряда в монокристаллах SmS стехиометрического состава известно, что n_0 при $T = 300$ К не может превышать $3.5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. В таком случае из рис. 4 следует, что при $E_i = 0.03$ eV максимальное значение N_i может быть равным $\sim 5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

Как показано в [3], генерация эдс начинается тогда, когда при повышении температуры значения эффективного боровского радиуса примеси, a_B , и дебаевского радиуса экранирования электрического потенциала этой примеси электронами проводимости, a_D , становятся равными друг другу.

$$a_B = \frac{\varepsilon_0 \hbar^2}{m^* e^2}, \quad a_D = \left[\frac{4\sqrt{2}e^2 m^{*3/2} (k_0 T)^{1/2}}{\pi \varepsilon_0 \hbar^3} F_{1/2}(\mu) \right]^{-1/2},$$

где $\varepsilon_0 = 18$ — статическая диэлектрическая проницаемость SmS [13], $F_{1/2}(\mu) = \int_0^\infty (-\partial f_0 / \partial x) x^{1/2} dx$, $f_0(x, \mu) = [1 + \exp(x - \mu)]^{-1}$ — интеграл Ферми, μ — приведенный химический потенциал. Из условия $a_B = a_D$ при значениях m^* , E_i и N_i , приведенных выше, в результате численного расчета были найдены значения T , при которых происходит делокализация электронов с уровней E_i для случая произвольного вырождения

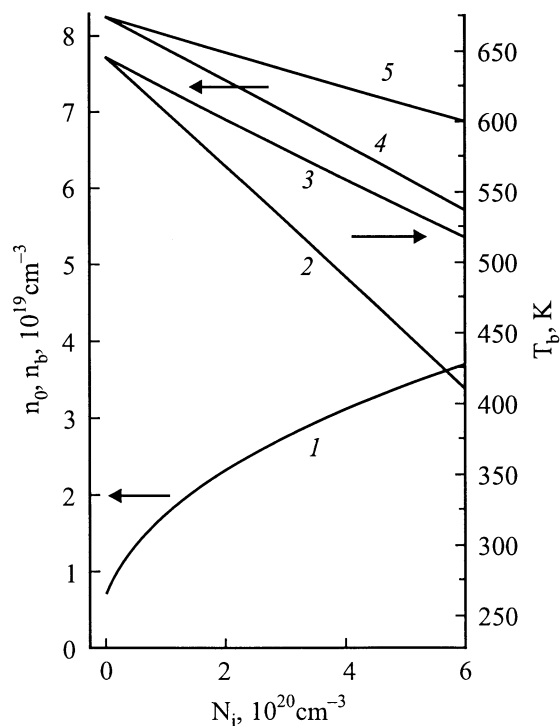


Рис. 4. Расчетные зависимости параметров SmS от концентрации дефектных ионов самария. 1 — концентрация электронов проводимости ($T = 300$ К) при $E_i = 0.03$ eV; 2, 3 — температура начала генерации при $E_i = 0.03$ и 0.06 eV соответственно; 4, 5 — критическая для начала генерации эдс концентрация электронов проводимости при $E_i = 0.03$ и 0.06 eV соответственно.

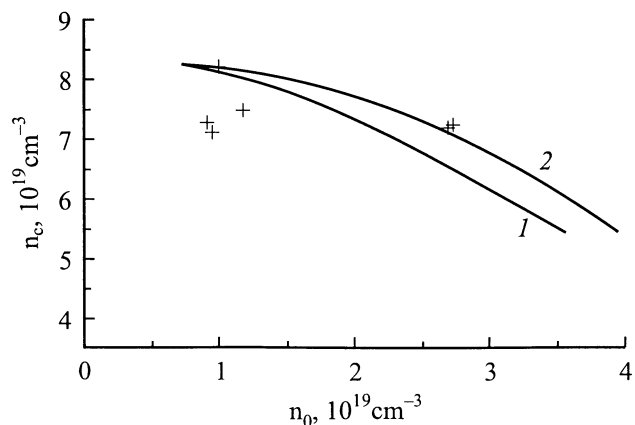


Рис. 5. Критическая концентрация электронов проводимости для фазового перехода полупроводник–металл в SmS при $T = 300$ К (экспериментальные точки) и для начала генерации эдс (расчетные кривые 1, 2 при $E_i = 0.03$ и 0.06 eV соответственно) в зависимости от концентрации электронов проводимости при $T = 300$ К, $P = 0$.

при различных значениях N_i . Функции $T_b(N_i)$ представлены на рис. 4 для $E_i = 0.03$ и 0.06 eV (кривые 2 и 3 соответственно). С учетом того, что $N_i = 5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, из кривой 2 следует минимальная величина $T_b \approx 440$ К.

Максимальные возможные значения температур начала генерации, следующие из кривых 2 и 3, соответствуют минимальным значениям N_i , не зависят от E_i и имеют значения $T_b \sim 640$ К. Таким образом, согласно проведенным расчетам величина T_b в монокристаллах SmS в различных образцах может находиться в интервале 440–640 К. Этот вывод согласуется с наблюдавшимися в экспериментах величинами: 435–455 [14], 375–405 [1], 455 [3], 390–670 [2] и 530 К [15].

На рис. 4 представлены также расчетные значения критических концентраций n_b для $E_i = 0.03$ и 0.06 eV, кривые 4 и 5 соответственно. Из этих данных следует, что величины n_b для SmS стехиометрического состава могут иметь значения в интервале $(6\text{--}8.5) \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

Расчетные значения n_b могут быть сопоставлены с экспериментальными результатами. Делокализация электронов с примесных уровней E_i является не только причиной возникновения генерации эдс в SmS, но и служит „пусковым механизмом“ для фазового перехода полупроводник–металл, происходящего в SmS под действием всестороннего давления. Последнее было показано в [16]. Отсюда следует, что величины n_b должны быть такими же, как и величины критических концентраций электронов проводимости, n_c , характерные для возникновения указанного фазового перехода. Величины n_c были измерены нами ранее [17]. На рис. 5 представлены экспериментальные значения n_c из [17] и расчетные кривые для значений n_b . Если учесть, что значения n_c были измерены с точностью $\sim 15\%$, мы имеем удовлетворительное соответствие экспериментальных точек и расчетных кривых. Это подтверждает принятую нами модель эффекта генерации эдс и ее родство с моделью фазового перехода полупроводник–металл в SmS, на что указывалось и ранее [1,14].

4. Обсуждение и выводы

Проведенный анализ электрофизических свойств и структурных особенностей SmS показывает, что определяющую роль в возникновении эффекта генерации эдс при нагреве образцов SmS в условиях отсутствия внешних градиентов температуры играет наличие избыточных ионов самария. Температура начала генерации зависит от их концентрации, а амплитуда генерируемой эдс — от величины градиента этой концентрации. Из формулы (2) следует, что

$$E = K \cdot \text{grad } N_i. \quad (8)$$

Коэффициент эффекта K сложным образом зависит от T , m^* , ϵ_0 , N_i , E_i , а также от механизма рассеяния электронов проводимости и поэтому требует эмпирического определения. Величина $\text{grad } N_i$ может быть задана допированием стехиометрического SmS избыточными атомами самария. Из данных рис. 3 видно, что эффективным в смысле повышения величины эффекта (E) может быть допирование лишь в пределах 50.5 at.% самария. При

больших количествах избыточные ионы Sm должны вести себя при нагревании пассивно, так как в данном случае $E_i = 0$. Последнее, по-видимому, связано с тем, что $a_D < a_B$ уже при комнатной температуре и концентрация электронов проводимости превосходит критическое для возникновения генерации значение. Таким образом, формула (8) справедлива для SmS стехиометрического состава и с отклонениями от стехиометрии до ~ 0.5 at.% в сторону избытка самария.

Рассмотрение приведенной модели эффекта генерации эдс в SmS позволяет сделать предположение, что аналогичные эффекты могут наблюдаться и в других полупроводниковых соединениях. Необходимым условием для этого является наличие неравномерно распределенной по объему донорной примеси с достаточно высокой концентрацией для того, чтобы при внешнем воздействии (температура, давление и т.п.) для нее могло реализоваться соотношение $a_B = a_D$. Так, нами уже наблюдался эффект генерации эдс при равномерном нагревании образцов $\text{Sm}_{0.99}\text{Gd}_{0.01}\text{S}$ и $\text{SmTe}_x\text{S}_{1-x}$, где $x = 0.02, 0.05$.

Авторы благодарны М.М. Казанину за ценные советы при обсуждении результатов работы, а М.В. Романовой — за проведение измерений на твердых растворах SmS.

Список литературы

- [1] В.В. Каминский, С.М. Соловьев. ФТТ **43**, 3, 423 (2001).
- [2] В.В. Каминский. International Workshop Results of Fundamental Research for Investments' 2001. Нетрадиционные и возобновляемые источники энергии. Тез. докл. СПб (2001). С. 45.
- [3] В.В. Каминский, Л.Н. Васильев, М.В. Романова, С.М. Соловьев. ФТТ **43**, 6, 997 (2001).
- [4] А.В. Голубков, Е.В. Гончарова, В.А. Капустин, М.В. Романова, И.А. Смирнов. ФТТ **22**, 12, 3561 (1980).
- [5] А.В. Голубков, Н.Ф. Картенко, В.М. Сергеева, И.А. Смирнов. ФТТ **20**, 1, 228 (1978).
- [6] А.В. Голубков, В.М. Сергеева. ЖВХО **26**, 6, 645 (1981).
- [7] В.М. Сергеева, Е.В. Гончарова, Н.Ф. Картенко, М.А. Демина, И.А. Смирнов, А.И. Андрияшин, Ю.К. Мисюрев. Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы **8**, 2114 (1972).
- [8] V.P. Zhuze, E.V. Goncharova, N.F. Kartenko, T.I. Komarova, L.S. Parfeneva, V.M. Sergeeva, I.A. Smirnov. Phys. Stat. Sol. (a) **18**, 63 (1973).
- [9] В.М. Сергеева. Автореф. канд. дис. ЛГУ, Л. (1972).
- [10] А.В. Голубков, Е.В. Гончарова, В.П. Жузе, Г.М. Логинов, В.М. Сергеева, И.А. Смирнов. Физические свойства халькогенидов РЗЭ. Наука, Л. (1973). 304 с.
- [11] В.П. Жузе, А.В. Голубков, Е.В. Гончарова, Т.И. Комарова, В.М. Сергеева. ФТТ **6**, 1, 268 (1964).
- [12] Л.Н. Васильев, В.В. Каминский. ФТТ **36**, 4, 1172 (1994).
- [13] V. Zelezhy, J. Petzelt, V.V.Kaminski, M.V. Romanova, A.V. Golubkov. Sol. Stat. Commun. **72**, 1, 43 (1989).
- [14] М.М. Казанин, В.В. Каминский, С.М. Соловьев. ЖТФ **70**, 5, 136 (2000).

- [15] В.В. Каминский, М.М. Казанин. Докл. VII межгосударственного семинара „Термоэлектрики и их применения“. ФТИ РАН, СПб (2000). С. 215.
- [16] В.В. Каминский, В.А. Капустин, И.А. Смирнов. ФТТ **22**, 12, 3568 (1980).
- [17] С.И. Гребинский, В.В. Каминский, А.В. Рябов, Н.Н. Степанов. ФТТ **24**, 6, 1874 (1982).