

УДК 621.315.592

## Температурная зависимость коэффициента теплового линейного расширения монокристаллического SmS

© В.В. Каминский<sup>¶</sup>, С.М. Лугуев<sup>+</sup>, З.М. Омаров<sup>+</sup>, Н.В. Шаренкова,  
А.В. Голубков, Л.Н. Васильев, С.М. Соловьев

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

<sup>+</sup> Институт физики Дагестанского научного центра Российской академии наук,  
367003 Махачкала, Республика Дагестан, Россия

(Получена 24 апреля 2006 г. Принята к печати 10 мая 2006 г.)

В температурном интервале 300–850 К измерена величина коэффициента теплового линейного расширения монокристаллического SmS. Измерения проведены параллельно дилатометрическим и рентгеновским методами. Показано, что различие результатов, полученных этими двумя методами, объясняется возникновением в результате нагрева фаз SmS с пониженной величиной параметра кристаллической решетки 5.62–5.8 Å, близкой к таковой для металлического SmS.

PACS: 65.40.De

Моносulfид самария (SmS) представляет собой редкоземельное полупроводниковое соединение *n*-типа проводимости, имеет кристаллическую решетку типа NaCl с постоянной решетки  $a = 5.97 \text{ \AA}$  при температуре  $T \approx 300 \text{ K}$ . Наиболее интересные свойства SmS основаны на способности иона самария сравнительно легко изменять свою валентность ( $\text{Sm}^{2+} \rightarrow \text{Sm}^{3+} + e$ ) при внешних воздействиях. Одним из таких свойств является эффект генерации электродвижущей силы при равномерном нагреве образца в условиях отсутствия внешних градиентов температуры [1]. Эффект основан на изменении валентности дефектных ионов самария, находящихся вне регулярных узлов кристаллической решетки. Дальнейшие исследования показали принципиальную возможность применения данного эффекта для целей прямого преобразования тепловой энергии в электрическую путем создания соответствующих полупроводниковых структур на основе SmS [2]. Последнее связано с выращиванием слоев SmS на различных подложках и необходимостью сопряжения их с коммутирующими элементами термопреобразователя. Этим и вызван интерес к исследованию температурной зависимости коэффициента теплового расширения ( $\alpha$ ) SmS. Кроме того, исследование температурной зависимости относительного удлинения образца позволяет судить об устойчивости кристаллической структуры при повышении температуры, которая обеспечивает стабильность эффекта генерации эдс. Вклад термически возбужденных дефектов в величину  $\alpha$  при низких температурах незначителен по сравнению с их вкладом при высоких температурах, поскольку парциальная концентрация этих дефектов  $N$  быстро возрастает с температурой по экспоненциальному закону [3]. Задача состоит в определении температур, выше которых термически возбужденные дефекты начинают вносить существенный вклад в вели-

чину  $\alpha$ . Величины этих температур можно оценить из сравнения температурных зависимостей относительного удлинения образца  $\Delta l/l_0$ , полученного дилатометрическим методом, и относительного увеличения параметра решетки  $\Delta a/a_0$ , снятых на одном и том же образце. При этом для различных температур

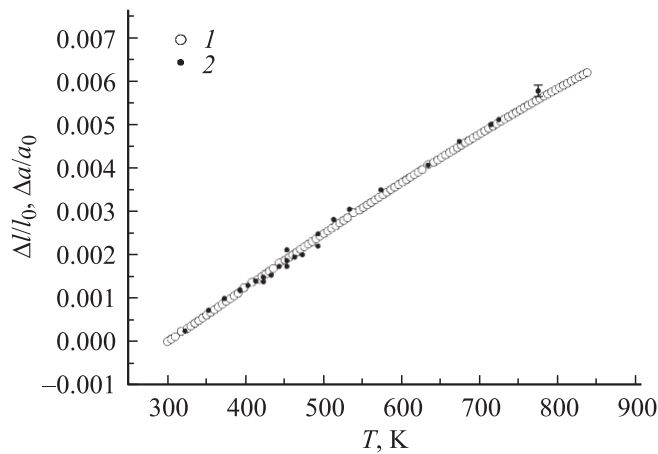
$$N = 3[(\Delta l/l_0) - (\Delta a/a_0)], \quad (1)$$

где  $l_0$  и  $a_0$  — длина и параметр решетки при такой температуре, когда  $N$  пренебрежимо мало. Если среди дефектов преобладают вакансии, то  $\Delta l/l_0 > \Delta a/a_0$ , если образуются внедренные атомы, то  $\Delta a/a_0 > \Delta l/l_0$  [3].

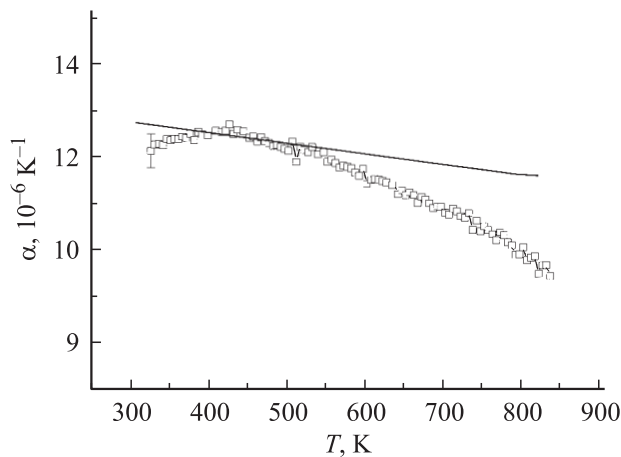
Моносulfид самария был синтезирован из простых веществ, Sm и S, и сплавлен в индукционной печи в герметично заваренном молибденовом тигле [4]. Монокристалл SmS выращивался методом направленной кристаллизации из расплава в герметически заваренном танталовом тигле, под давлением собственных паров вещества. Метод обеспечивал стехиометрическое соотношение компонентов (Sm и S). По данным рентгеновского фазового анализа, монокристалл SmS был однороден и достаточно хорошо сформирован (величина области когерентного рассеяния рентгеновского излучения не менее  $2000 \text{ \AA}$ ). Из него был выколот по плоскостям спайности [100], [010] и [001] образец для измерений с размерами  $4 \times 3.2 \times 5.3 \text{ мм}$ . Образец имел при температуре  $T = 300 \text{ K}$  удельное сопротивление  $\rho = 0.02 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ , холловскую концентрацию электронов проводимости  $n = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , величину дифференциальной термоэдс  $224 \text{ мкВ/К}$  до и после проведения измерений.

Измерения коэффициента теплового линейного расширения в диапазоне температур 300–850 К были выполнены на автоматизированной дилатометрической установке с емкостным методом регистрации изменения размеров образца [5]. Измерительный конденсатор в

<sup>¶</sup> E-mail: Vladimir.Kaminski@mail.ioffe.ru



**Рис. 1.** Температурная зависимость удлинения образца (1) и увеличения среднего значения параметра решетки (2) монокристалла SmS.



**Рис. 2.** Температурная зависимость коэффициента линейного расширения монокристалла SmS, полученная dilatометрическим (точки) и рентгеновским (сплошная линия) методами.

установке включен в колебательный контур высокостабильного высокочастотного генератора синусоидальных колебаний переменной частоты. Изменение температуры образца и соответствующее изменение его размеров приводит через подвижный кварцевый шток, опирающийся на поверхность образца, к изменению емкости конденсатора и к изменению частоты колебаний генератора. Данные о частоте и температуре передаются на компьютер, который рассчитывает зависимость  $\alpha(T)$ . Суммарная погрешность измерений  $\alpha$  на установке равна 3%. Были проведены три цикла измерения зависимости  $\alpha(T)$ , которые дали примерно одинаковые результаты. В работе приведены результаты третьего цикла, после которого были проведены рентгеновские измерения.

Дифрактограммы для определения постоянной кристаллической решетки записывались на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 с высокотемпературной при-

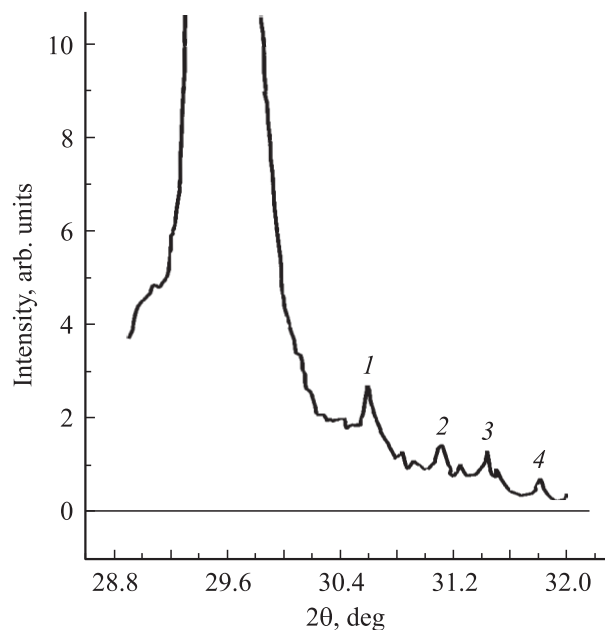
ставкой УРВТ-2000 в интервале температур 300–800 К. Точность измерений составляла  $\pm 0.0008 \text{ \AA}$ . Зависимость  $\alpha(T)$  получалась из температурной зависимости постоянной решетки  $a(T)$  с использованием соотношения

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

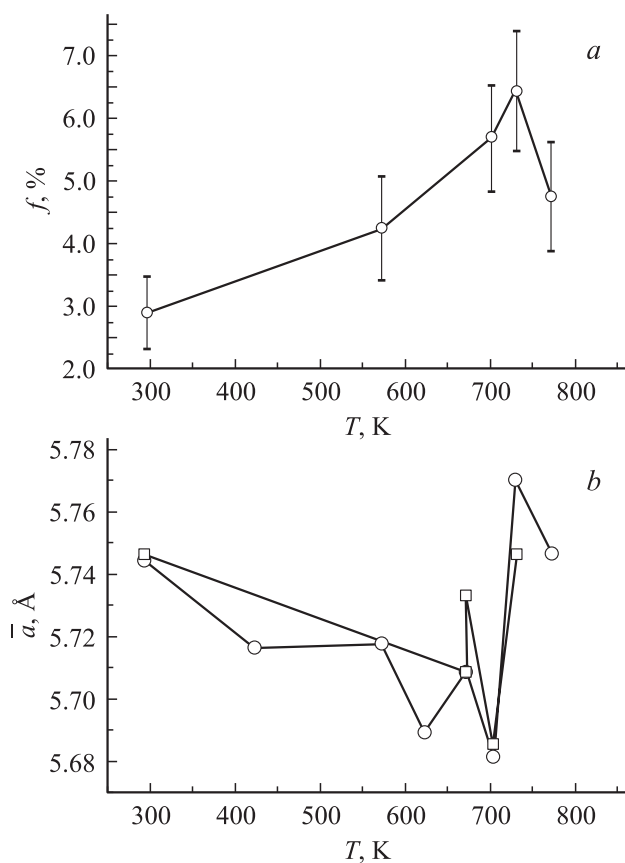
На рис. 1 представлены температурные зависимости  $\Delta l/l_0$  и  $\Delta a/a_0$ , снятые на монокристалле SmS. Наблюдается совпадение dilatометрических и рентгеновских результатов в пределах погрешности эксперимента. В таком случае из формулы (1) следует, что в рассматриваемом температурном интервале (300–800 К) термически возбужденные дефекты не образуются ни в качестве вакансий, ни в качестве внедренных атомов. Если учесть величину погрешности измерений,  $\sim 10^{-4}$ , то можно сделать оценку:  $N \leq 10^{-4}$ . Поскольку концентрация ионов самария  $1.8 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ , такому значению  $N$  может соответствовать концентрация добавочных дефектных ионов самария  $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Как известно [6], концентрация дефектных ионов самария в SmS превышает  $10^{20} \text{ см}^{-3}$ . Поэтому количество термически возбужденных дефектов составляет не более 1% от изначально имеющихся, что не должно сказываться на электрических свойствах SmS. Это нашло свое отражение в сохранении величины термоэдс образца, измеренной до и после экспериментов.

На рис. 2 представлена температурная зависимость коэффициента теплового линейного расширения монокристалла SmS, полученная dilatометрическим методом. Для сравнения приведена зависимость  $\alpha(T)$ , полученная из рентгеновских измерений по формуле (2). При этом зависимость  $a(T)$  определялась из температурного сдвига рефлекса полупроводниковой фазы SmS на дифрактограммах, снятых при различных температурах. Обращает на себя внимание тот факт, что при высоких температурах,  $T > 550 \text{ К}$ , величины  $\alpha$ , полученные различными методами, начинают заметно различаться. Было выдвинуто предположение, что эта разница может быть связана с изменением валентности ионов самария ( $\text{Sm}^{2+} \rightarrow \text{Sm}^{3+}$ ) и переходом части материала в металлическое состояние с меньшим параметром решетки (для металлической фазы SmS  $a = 5.62\text{--}5.70 \text{ \AA}$  в зависимости от способа получения). Примененная в стандартном виде рентгеновская методика определения  $\alpha(T)$  появление второй фазы учесть не может, так как исходит исключительно из положения полупроводникового рефлекса на дифрактограммах.

Было проведено тщательное исследование дифрактограмм SmS, записанных в различных режимах и при различных температурах. В результате действительно было обнаружено наличие фаз SmS с меньшим значением параметра решетки,  $a = 5.62\text{--}5.8 \text{ \AA}$  (рис 3). При каждой температуре наблюдалось несколько (от двух до четырех) фаз с различными значениями  $a$ . На рис. 4,  $a$  представлена зависимость суммарной доли ( $f$ ) фаз с пониженным параметром решетки от температуры. На



**Рис. 3.** Дифрактограмма монокристалла SmS при  $T = 730$  К. Пики 1–4 соответствуют отражениям 200 фаз с параметрами решетки  $a = 5.84$  (1), 5.74 (2), 5.68 (3), 5.62 Å (4). Пик при  $\theta = 14.6\text{--}15.0^\circ$  относится к полупроводниковой фазе.



**Рис. 4.** Процентное содержание фаз с пониженными параметрами решетки в монокристалле SmS при различных температурах (a) и температурная зависимость усредненной постоянной решетки „металлической“ фазы в SmS (b).

рис. 4, b приведена температурная зависимость усредненного параметра решетки этих фаз:

$$\bar{a} = \frac{\sum_i I_i a_i}{\sum_i I_i}, \quad (3)$$

где  $I_i$  — интенсивность рефлекса с параметром решетки  $a_i$ . Из рис. 4 следует, что при повышении температуры повышается количество фаз SmS с пониженным  $a$  и уменьшается среднее значение параметра решетки этих фаз, приближаясь к значениям, характерным для металлической фазы SmS. Такая ситуация объясняет на качественном уровне уменьшение  $\alpha$  при росте температуры, наблюдаемое при дилатометрических измерениях.

Физический механизм возникновения фаз SmS с пониженным значением параметра решетки, близким к таковому для металлической фазы SmS, ясен, если исходить из механизма фазового перехода полупроводник–металл в SmS под давлением [7]. Он заключается в достижении под действием давления критической концентрации электронов проводимости ( $n_c \sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ), достаточной для обеспечения экранировки ионов самария, при которой один электрон переходит в зону проводимости и ионы  $\text{Sm}^{2+}$  повышают свою валентность. Это явление носит коллективный характер либо по всему объему кристалла SmS, либо в части объема, имеющей наибольшую концентрацию дефектных ионов самария. Последнее имеет место при эффекте генерации эдс при нагреве образца в отсутствие внешних градиентов температуры [8]. В нашем случае при нагреве также повышается концентрация электронов проводимости. В результате должны достигаться величины концентраций электронов проводимости  $n > n_c$  и происходить фазовые переходы части объема образца из полупроводниковой фазы в состояние с пониженным параметром решетки, близким к параметру, характерному для металлической фазы SmS. Динамика образования этих фаз требует специального изучения. Области их локализации могут быть связаны с областями образца, имеющими максимальную концентрацию дефектных ионов самария. Эти ионы при нагревании сравнительно легко (энергия активации  $\sim 0.05$  эВ) переходят в трехвалентное состояние. Поскольку ионный радиус  $\text{Sm}^{3+}$  значительно меньше, чем  $\text{Sm}^{2+}$  (0.96 и 1.14 Å соответственно), возникает локальное сжатие решетки, что эквивалентно приложению гидростатического давления к подрешетке Sm, аналогично тому, как это происходит при допировании SmS трехвалентными ионами других редкоземельных элементов [9]. Все это облегчает переход SmS в „металлическую фазу“ в данной области образца при нагревании.

Обращает на себя внимание нестабильность поведения „металлических“ фаз SmS при  $T > 700$  К, выражающаяся в некотором уменьшении их суммарного количества и увеличении  $\bar{a}$  (рис. 4). Причина этой нестабильности неясна, однако мало вероятно, чтобы ее

возникновение было случайным, поскольку по величине температуры она совпадает с интенсивной генерацией эдс, наблюдавшейся в [10]. Возможно, такое поведение „металлических“ фаз связано с частичным отжигом дислокаций несоответствия, возникающих на границах с полупроводниковой фазой. Аналогичная ситуация имеет место при переходе обратно в полупроводниковую фазу при нагреве до 500–600 К металлической фазы SmS, полученной на поверхности образца путем полировки [9].

Таким образом, из анализа полученных экспериментальных данных следует, что в рассмотренном температурном интервале 300–800 К в монокристаллическом SmS термически возбужденные дефекты (вакансии, внедренные атомы) не образуются. Различие в величинах коэффициентов теплового линейного расширения, измеренных дилатометрическим и рентгеновским методами, наблюдающееся при повышении температуры, объясняется образованием фаз SmS с пониженным параметром кристаллической решетки („металлических“ фаз). Следует отметить, что в ходе экспериментов впервые удалось наблюдать образование „металлической“ фазы SmS при нагревании образца.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке ООО „Технопроект“ (г. Санкт-Петербург).

## A temperature dependence of the coefficient of the linear thermal expansion of SmS single crystals

V.V. Kaminskii, S.M. Luguev<sup>+</sup>, Z.M. Omarov<sup>+</sup>, N.V. Sharenkova, A.V. Golubkov, L.N. Vasiliev, S.M. Soloviev

Ioffe Physicotechnical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St. Petersburg, Russia

<sup>+</sup> Institute for Physics  
of Dagestan Scientific Center,  
Russian Academy of Sciences,  
367003 Makhachkala, Dagestan Republic, Russia

## Список литературы

- [1] В.В. Каминский, С.М. Соловьёв. ФТТ, **43** (3), 423 (2001).
- [2] В.В. Каминский, А.В. Голубков, М.М. Казанин, И.В. Павлов, С.М. Соловьёв, Н.В. Шаренкова. Заявка на изобретение № 2005120519/28 от 22.06.2005.
- [3] А.Д. Леклер. В сб.: *Исследования при высоких температурах* (М., Наука, 1967) с. 284.
- [4] А.В. Голубков, Е.В. Гончарова, В.П. Жузе, Г.М. Логинов, В.М. Сергеева, И.А. Смирнов. *Физические свойства халькогенидов РЗЭ* (Л., Наука, 1973).
- [5] М.-Р.М. Магомедов, И.К. Камиллов, Ш.М. Исмаилов, М.М. Расулов, М.М. Хамидов, З.М. Омаров. *Докл. VII Межгос. сем.* (СПб., 2000) с. 241.
- [6] В.В. Каминский, А.В. Голубков, Л.Н. Васильев. ФТТ, **44** (8), 1501 (2002).
- [7] В.В. Каминский, В.А. Капустин, И.А. Смирнов. ФТТ, **22** (12), 3568 (1980).
- [8] М.М. Казанин, В.В. Каминский, С.М. Соловьёв. ЖТФ, **70** (5), 136 (2000).
- [9] И.А. Смирнов, В.С. Оскотский. УФН, **124** (2), 241 (1978).
- [10] В.В. Каминский, С.М. Соловьёв, А.В. Голубков. Письма ЖТФ, **28** (6), 29 (2002).

Редактор Л.В. Шаронова