

05

## Тепловые эффекты, возникающие в монокристаллах сульфида самария под действием равномерного нагрева

© В.В. Каминский, С.М. Соловьев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург

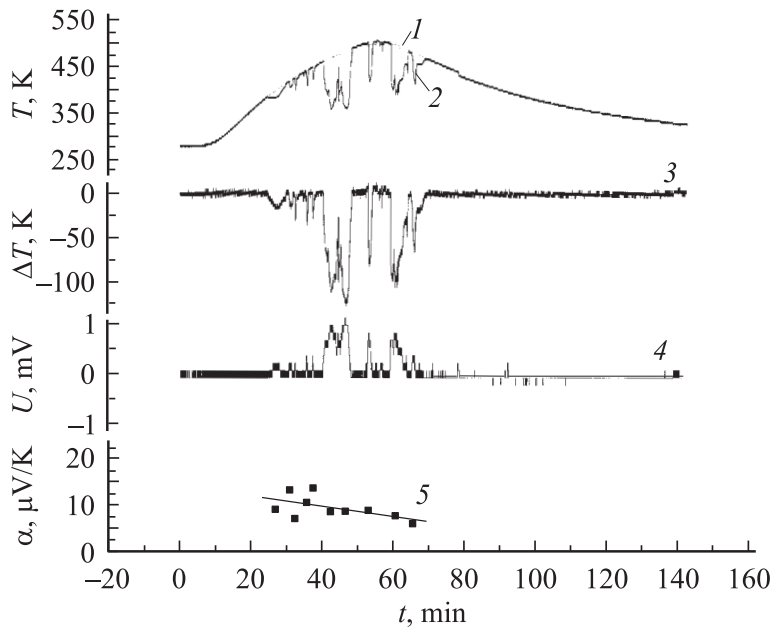
E-mail: Vladimir.Kaminski@mail.ioffe.ru

В окончательной редакции 16 февраля 2005 г.

При проведении циклов нагрева до  $T \sim 500$  К и охлаждения монокристаллов сульфида самария обнаружены скачки понижения температуры величиной до 125 К. Наличие эффекта может быть связано с характерным для SmS фазовым переходом I рода полупроводник–металл.

При исследовании эффекта генерации электродвижущей силы (ЭДС) при равномерном нагреве образца в условиях отсутствия внешних градиентов температуры в сульфиде самария (SmS) [1] нами было обнаружено существенное по величине (до 125 К) понижение температуры образца, сопровождающее генерацию ЭДС. Настоящее сообщение посвящено этому эффекту.

Эксперименты проводились на монокристаллах SmS с размерами  $\sim 2.5 \times 2 \times 1$  mm, выколотых по плоскостям спайности [100], [010] и [001]. Они имели удельное электросопротивление  $\rho = 0.02 \div 0.03 \Omega \cdot \text{cm}$  и холловскую концентрацию электронов проводимости  $n \sim 6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Методика экспериментов была аналогична [1]. Нагреваемый образец находился в среде вакуумного масла. Конструкция блока образца позволяла надежно избавиться от возникновения внешних градиентов при нагревании и, как следствие, от паразитных сигналов термоэдс. Температура измерялась с помощью двух термопар, прикрепленных к двум противоположным торцам образца. С этих же торцов снимался сигнал ЭДС. Сигналы с термопар и образца обрабатывались на ЭВМ и выводились на дисплей в процессе эксперимента с временным разрешением 0.1428 s. На рисунке показаны в зависимости от времени температуры обеих торцевых областей образца (кривые 1 и 2), разница их температур  $\Delta T$  (кривая 3) и величина выходного сигнала  $U$  (кривая 4).



Динамика изменения температур торцевых областей образца (1, 2), разницы их температур (3), возникающей при этом ЭДС (4) и значений термоэдс (5) в процессе нагревания и охлаждения монокристалла SmS.

При нагревании до 387 К наблюдается синхронное повышение температур торцов, что указывает на отсутствие градиентов температуры на образце. При дальнейшем повышении температуры на одном из торцов образца наблюдаются периоды понижения температуры на величину до  $\Delta T = 125$  К длительностью до 8 min. Эти колебания температуры заканчиваются при остывании образца до температуры  $T = 440$  К одновременным охлаждением обоих торцов, т.е. образца в целом (см. рисунок, кривые 1 и 2,  $t = 77.5$  min). При  $T < 440$  К наблюдается синхронное понижение температур торцов.

Одно из возможных объяснений наблюдаемых тепловых эффектов может основываться на изоструктурном (NaCl–NaCl) скачкообразном фазовом переходе I рода полупроводник–металл, характерном для SmS. Переход происходит при различных механических воздействиях

на образцы SmS, в частности, при всестороннем сжатии давлением  $\sim 650$  МПа [2]. Механизм фазового перехода основан на экранировании электронами проводимости электрического потенциала ионов самария и возникает при достижении критической концентрации этих электронов. Электроны проводимости с  $4f$ -уровней ионов самария ( $E_f \approx 0.23$  eV,  $N_f = 1.8 \cdot 10^{22}$  см $^{-3}$ ) и примесных донорных уровней ( $E_i \approx 0.05$  eV,  $N_i = (1 \div 5) \cdot 10^{20}$  см $^{-3}$ ), соответствующих дефектным ионам Sm $^{2+}$ , расположенным в вакансиях подрешетки серы [3]. Под воздействием давления фазовый переход происходит в два этапа: 1) скачкообразное увеличение концентрации ионов проводимости за счет активации с примесных уровней (Sm $^{2+} \rightarrow$  Sm $^{3+} + e^-$ ); 2) аналогичное изменение валентности ионов самария, находящихся в узлах кристаллической решетки, за счет активации электронов с  $4f$ -уровней. Оба перехода (моттовского типа) заканчиваются выталкиванием примесных уровней  $E_i$  и  $4f$ -уровней в зону проводимости. При этом этап 1) стимулирует (поставляет достаточное количество электронов в зону проводимости) реализацию этапа 2) [4].

Исходя из этой модели, попытаемся объяснить наблюдаемые эффекты на качественном уровне. Сразу же отметим, что концентрация дефектных ионов самария ( $N_i$ ) в SmS в общем случае не одинакова в различных частях объема образца. По-видимому, этой причиной объясняется различие в поведении температуры различных торцов образца при его нагревании (величины  $N_i$  на торцах не одинаковы), приводящее к возникновению градиента температуры.

Согласно [5], при нагревании до  $T > 450$  К монокристаллы SmS переходят в высокотемпературную фазу, характеризующуюся энергией активации электронов проводимости  $E_f = 0.18$  eV и величиной термоэдс  $\alpha \sim 10 \mu\text{V/K}$ , в то время как в низкотемпературной фазе величина  $\alpha$  на порядок выше, а энергия активации проводимости 0.05 eV. Отсюда следует, что высокотемпературная фаза может соответствовать состоянию образца SmS, когда этап 1) фазового перехода уже произошел, а этап 2) не наступил, так как давление отсутствует и  $4f$ -уровни не приблизились ко дну зоны проводимости из-за барического сдвига.

Согласно [1], переход в высокотемпературную фазу может начинаться уже при  $T > 375$  К. Таким образом, в нашем случае при  $T > 387$  К образец уже может перейти в высокотемпературную фазу, что, по-видимому, и происходит, так как величина  $\alpha = U/\Delta T$ , вычисленная из данных кривых 3 и 4, порядка  $10 \mu\text{V/K}$  (кривая 5). Справедливость

такого расчета значений  $\alpha$  вытекает из полной идентичности геометрии нашего эксперимента с таковой для измерения термоэдс. Пики на кривых 3 и 4 совпадают по времени. По этим пиковым значениям  $U$  и  $\Delta T$  рассчитаны точки на кривой 5.

При дальнейшем нагревании образца вблизи одного из его торцов (кривая 2), создаются условия для реализации этапа 2) фазового перехода. Тепловые забросы с  $4f$ -уровней приводят к достижению критической концентрации электронов проводимости, достаточной для столь сильной экранировки кулоновского поля ионов  $\text{Sm}^{2+}$ , что все электроны, находящиеся на  $4f$ -уровнях, делокализуются и попадают в зону проводимости. Однако такой коллективный заброс электронов сопровождается локальным понижением температуры, что приводит к понижению концентрации до величин, меньших критического значения, и нарушению условий реализации этапа 2). В результате конечное (металлическое) состояние фазового перехода  $\text{SmS}$  в отсутствие внешнего давления застabilizироваться не может. Можно оценить величину температурного эффекта. Поглощаемая энергия при коллективном забросе  $4f$ -электронов в зону проводимости должна быть порядка  $E_f \cdot N_f$ . В условиях отсутствия теплообмена это приведет к понижению температуры на  $\Delta T = E_f N_f / C$ , где  $C = 1.8 \text{ J/cm}^3 \cdot \text{K}$  — удельная теплоемкость полупроводникового  $\text{SmS}$  [6]. Расчет дал величину  $\Delta T \sim 300 \text{ K}$ , что согласуется с наблюдаемой  $\Delta T \leq 125 \text{ K}$ , так как в эксперименте условие отсутствия теплообмена не соблюдено.

Наблюдаемое при  $T \sim 440 \text{ K}$  понижение температуры всего образца соответствует его возвращению в низкотемпературное состояние и описано нами в [1]. При  $T < 440 \text{ K}$  скачки температуры прекращаются, так как концентрация электронов проводимости резко понижается и понижается степень экранированности кулоновского потенциала ионов самария.

Таким образом, наблюдаемый эффект понижения температуры образца может быть объяснен в рамках модели фазового перехода в  $\text{SmS}$ . Более подробное рассмотрение вопроса, а также альтернативный вариант объяснения эффекта на основе оптических и рентгеноструктурных измерений, будут представлены нами в другой работе.

Авторы благодарны А.В. Голубкову за предоставление образцов  $\text{SmS}$ , а Л.Н. Васильеву, М.М. Казанину и И.А. Смирнову за ценные замечания при обсуждении текста сообщения.

## Список литературы

- [1] Каминский В.В., Соловьев С.М. // ФТТ. 2001. Т. 43. В. 3. С. 423–426.
- [2] Смирнов И.А., Оскотский В.С. // УФН. 1978. Т. 124. В. 2. С. 241–279.
- [3] Каминский В.В., Голубков А.В., Васильев Л.Н. // ФТТ. 2002. Т. 44. С. 1501–1505.
- [4] Каминский В.В., Капустин В.А., Смирнов И.А. // ФТТ. 1980. Т. 22. В. 12. С. 3568–3572.
- [5] Казанин М.М., Каминский В.В., Соловьев С.М. // ЖТФ. 2000. Т. 70. В. 5. С. 136–138.
- [6] Каминский В.В. // ФТТ. 1978. Т. 20. В. 6. С. 1742–1744.