

19,07

## Влияние механического воздействия и легирования примесями на эндотермический эффект в SmS

© В.М. Егоров, В.В. Каминский, А.В. Голубков

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

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

(Поступила в Редакцию 21 октября 2010 г.  
В окончательной редакции 5 апреля 2011 г.)

В порошкообразных образцах сульфида самария (SmS) в температурной области 235–250 К обнаружен эффект теплопоглощения. Проведено сравнение с аналогичным эффектом в монокристаллическом SmS и определены термодинамические параметры процесса. Показано, что ответственным за появление этого эффекта в обоих случаях является коллективный заброс электронов в зону проводимости с примесных донорных уровней. Смещение эндотермического пика при дроблении в сторону низких температур и увеличение энтальпии связано с уменьшением характерных размеров областей когерентного рассеяния рентгеновского излучения и, как следствие, с увеличением концентрации примесных донорных уровней.

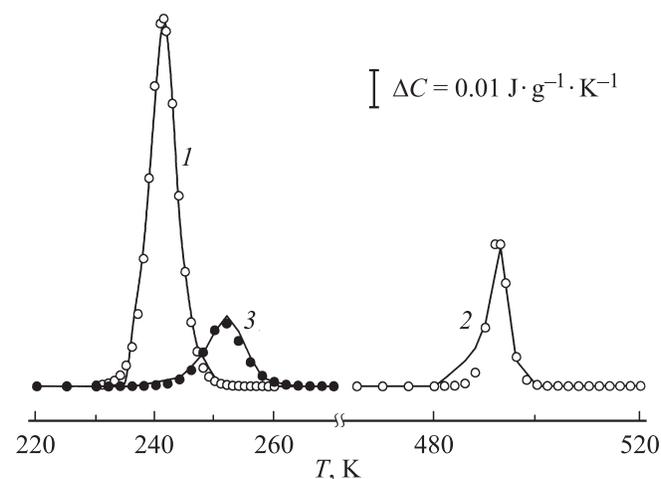
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 11-08-00583-а) и ООО „Эс эм Эс-тензо“ (Санкт-Петербург).

Известно, что в SmS при нагревании до  $T \sim 450$  К происходит спонтанная коллективная делокализация электронов с примесных донорных уровней  $E_i = 0.045 + 0.015$  eV. При наличии градиента этих примесей по объему образца возникает электрическое напряжение в направлении этого градиента (термовольтаический эффект) [1,2]. Как показано в [3], на монокристаллических образцах, этот эффект сопровождается поглощением тепла. Спецификой электронной зонной структуры SmS является наличие высокой концентрации примесных донорных уровней ( $N_i \sim 10^{20} - 10^{21}$  см<sup>-3</sup>). Величина  $N_i$  зависит от степени дефектности образца, наибольшей в порошках. В таком случае в порошках можно ожидать появления таких же и даже более интенсивных пиков поглощения тепла, какие были обнаружены на монокристаллах при  $T \sim 490$  К в [3]. Проверка этого предположения и была изначальной целью настоящей работы.

Измельчение SmS до состояния порошка с размером частиц в несколько десятков микрометров было проведено по специальной методике, исключающей возникновение металлической фазы. При этом параметр кристаллической решетки полученного порошка составлял 5.964 Å, характерный размер областей когерентного рассеяния (ОКР) рентгеновского излучения — 250 Å. Металлическая фаза SmS отсутствовала. Исходные кристаллы получали методом вытягивания из расплава [4], как и в работе [3].

Тепловые свойства образцов исследовались на калориметре DSC-2 Perkin-Elmer в атмосфере азота при нагревании (10 K/min). Температурная шкала калибровалась по точкам плавления льда (273.1 К) и индия (429.7 К), а шкала теплового потока — по теплоемкости лейкосапфира. Измерения проводились при нагревании образцов, предварительно быстро охлажденных от комнатной температуры до температуры жидкого азота. Масса их составляла  $\sim 100$  мг.

На рисунке приведена кривая 1 дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), полученная при нагревании порошкообразного образца SmS. Виден эндотермический пик с максимумом при температуре  $T_{\max} = 241$  К, по своей остроте и форме похожий на наблюдаемый при фазовом переходе первого рода, как и в случае монокристаллического образца (на этом же рисунке приведена кривая 2 ДСК для монокристалла SmS, взятая из нашей предыдущей работы [3]). Энтальпия эндотермического превращения  $\Delta H$ , пропорциональная площади пика, оказалась для порошка равной 0.64 J/g, что существенно больше, чем для монокристалла (0.2 J/g). Энтропия эндотермического превраще-



Экспериментальные (кривые) и расчетные (точки) зависимости избыточной теплоемкости от температуры, полученные при нагревании образцов. 1 — порошок SmS, 2 — монокристалл SmS, 3 — поликристалл Sm<sub>1.17</sub>S.

ния для порошка  $\Delta S$ , рассчитываемая по соотношению  $\Delta S = \int C_p d \ln T$ , оказалась равна  $0.0027 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

Из рисунка (кривая 1) видно, что механическое воздействие на кристалл SmS (дробление) приводит к двойному эффекту: во-первых, эндотермический пик сильно смещается в сторону низких температур; во-вторых, величина энтальпии существенно возрастает по сравнению с результатами для монокристалла SmS.

В нашей работе [3] показано, что величина пика определяется концентрацией уровней дефектов  $N_i$ . В таком случае увеличение энтальпии превращения в порошке представляется вполне естественным ввиду большей его дефектности. Количественно концентрация дефектов может быть оценена из результатов работы [5] по величине ОКР: кристалл имеет ОКР 250 nm, чему соответствует  $N_i \sim 2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , порошок — 25 nm и соответственно  $N_i \sim 2 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ . Относительно температурного сдвига пика можно сказать следующее: поскольку концентрация примесных уровней в порошке существенно больше, чем в монокристалле, критическая концентрация электронов в зоне проводимости, необходимая для делокализации электронов с уровней  $E_i$ , достигается при более низких температурах. Следует отметить, что снижение критической температуры перехода может быть обусловлено также увеличением относительной доли дефектной части материала при дроблении и уменьшением неповрежденной части кристаллов до размера зерна. В работе [6] теоретически обоснован этот эффект, обусловленный, по мнению автора, природой размытого фазового перехода первого рода.

Для проверки обоснований, изложенных выше, нами был проведен эксперимент на образце с составом Sm<sub>1.17</sub>S. Такой состав находится в области гомогенности SmS, но избыток Sm в нем приводит к существенно повышению концентрации электронов проводимости ( $n \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  [4]). На рисунке (кривая 3) представлена кривая ДСК для такого образца, на которой виден эндотермический пик, также смещенный в область низких температур. Таким образом, независимо от способа повышения концентрации электронов проводимости оно приводит к сдвигу пика в низкотемпературную область.

Важная дополнительная информация о физической природе и структурных характеристиках обнаруженного эндотермического эффекта может быть получена при анализе формы пиков теплоемкости на кривой ДСК. Поскольку форма всех обнаруженных эндотермических пиков имела симметричный  $\Lambda$ -образный вид, их анализ проводили согласно теории самосогласованного поля [7–10] применительно к размытым переходам первого рода. Тот факт, что переход становится размытым, означает, что изменение фазового состояния происходит не внезапно, а осуществляется в пределах некоторого температурного интервала.

Теория анализирует изменение в фазовом состоянии системы взаимодействующих частиц различных фаз, в частности образование и последующий рост устойчивых зародышей новой фазы в матрице старой фазы. Основная

идея теории состоит в том, что в объеме старой фазы происходит локализация многочисленных флуктуаций в ограниченном объеме в виде стабильных зародышей новой фазы, так называемых элементарных объемов перехода  $\omega$ . Образование зародышей-доменов требует изменения температуры на малую величину, которая определяется энергией, необходимой для возникновения таких областей. Это и приводит к размытию перехода по температуре. Например, для сегнетоэлектрических материалов было показано, что элементарные объемы превращения сопоставимы с объемом так называемой области Кенцига ( $\sim 10^3 - 10^4 \text{ nm}^3$ ) и по своему масштабу находятся на мезоскопическом уровне [11,12]. Оказалось, что размеры устойчивых зародышей  $\omega$  можно определить из формы пиков на кривых ДСК, т. е. зависимостей изменения теплоемкости от температуры  $\Delta C(T)$ . В работе [13] получено соотношение для температурной зависимости теплоемкости при размытом фазовом переходе в виде

$$\Delta C(T) = 4\Delta C_{\max} \exp[B(T - T_0)/T_0] \times [1 + \exp[B(T - T_0)/T_0]]^{-2}, \quad (1)$$

где  $T_0$  — температура фазового перехода первого рода,  $\Delta C_{\max}$  — максимальное значение теплоемкости при  $T = T_0$ ,  $B$  — атермический параметр.

Расчет теплоемкости по соотношению (1) проводился с целью получения наилучшего соответствия теоретических и экспериментальных кривых. Вариацией параметра  $B$  достигалось максимальное соответствие кривых в целом; при этом наблюдалось практически полное совпадение экспериментальных значений  $T_{\max}$  с теоретическими параметрами  $T_0$  (см. таблицу). На рисунке точками показаны результаты расчета теплоемкости образцов на основании значений  $\Delta C_{\max}$  и  $T_0$ , представленных в таблице, в сравнении с экспериментальной кривой. Наилучшее совпадение расчетных и экспериментальных зависимостей для них наблюдалось при значениях параметра  $B$ , также указанных в таблице. Совпадение экспериментальных результатов для всех образцов с модельными свидетельствует о применимости модели фазового перехода для данного случая. Это дает основания для проведении оценки других физических параметров процесса.

Параметр  $B$  в приведенном выше соотношении (1) содержит наиболее интересную информацию о физической природе фазового перехода, поскольку он связан с величиной пика теплоемкости  $\Delta C_{\max}$

$$\Delta C_{\max} = q_0 \cdot B/4T_0 \quad (2)$$

( $q_0$  — теплота превращения [11]) и элементарным объемом превращения  $\omega$

$$B = \omega \rho q_0/kT_0, \quad (3)$$

где  $k$  — постоянная Больцмана,  $\rho$  — плотность. Параметр  $B$  является структурно-чувствительным параметром, поскольку определяет в материалах с размытыми фазовыми переходами объемы зародышей новой

Термодинамические параметры эндотермического превращения в SmS

Образец	$T_{\max}$ , К	$T_0^*$ , К	$B^*$	$\Delta C_{\max}$ , $\text{Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$	$\Delta H$ , $\text{Jg}^{-1}$	$q$ , $\text{Jg}^{-1}$	$\Delta S$ , $\text{Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$	$\omega$ , $\text{nm}^3$
SmS (кристалл)	493	492.2	410	0.040	0.20	0.195	0.0004	2500
Sm <sub>1.17</sub> S (кристалл)	251	251.5	120	0.022	0.17	0.184	0.0007	400
SmS (порошок)	241	241.4	160	0.105	0.64	0.635	0.0027	140

\* Параметры расчета

фазы [8]. Из соотношения (2) можно найти значения удельной теплоты (энтальпии) превращения, из соотношения (3) — элементарный объем превращения  $\omega$  (плотность кристаллов SmS  $\rho \sim 5.7 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ). Результаты расчета по этим соотношениям также представлены в таблице.

Отметим, что полученные размеры элементарных зародышей „новой фазы“ сопоставимы с размерам области Кенцига ( $\sim 10^3 - 10^4 \text{ nm}^3$ ). Это является еще одним свидетельством схожести механизмов наблюдаемого эндотермического эффекта и фазового перехода первого рода. Полученные величины  $\omega$  для монокристалла мы можем сопоставить с характерными размерами элементов структуры SmS. На мезоскопическом уровне структура кристаллов SmS состоит из областей двух типов: областей с идеальной и нарушенной кристаллическими структурами. В последней расположены дефектные ионы Sm, ответственные за возникновение примесных донорных уровней  $E_i$  [5]. Соотношение объемов этих областей определяется размерами областей когерентного рассеяния рентгеновского излучения, характерный линейный размер которых в нашем случае ( $L$ ) составляет величину  $\sim 250 \text{ nm}$  [3]. Относительную долю областей с нарушенной структурой ( $V$ ) можно определить по известному [5] соотношению

$$V = 1 - (L - 2a)^3 L^{-3}, \quad (4)$$

где  $a$  — постоянная кристаллической решетки, составляющая в кристаллах SmS величину  $0.597 \text{ nm}$ . Из соотношения (4) можно оценить объем области с нарушенной кристаллической структурой, окружающей ОКР. Он будет равен  $\sim V \cdot L^3 = 0.014 \cdot 250^3 = 2.2 \cdot 10^5 \text{ nm}^3$  для кристалла и  $\sim 2 \cdot 10^3 \text{ nm}^3$  для порошка. Эта оценка показывает, что объем зародыша  $\omega$  составляет несколько процентов от объема окружающей ОКР дефектной области, в которой происходит наблюдаемое нами превращение. Данный факт вполне согласуется с нашим предположением о том, что природа эндотермического эффекта связана с дефектными ионами самария.

Обращает на себя внимание (см. таблицу) зависимость величины  $\omega$  от степени дефектности образца, которая была искусственно создана двумя различными способами — механическим воздействием и допированием. В обоих случаях при увеличении дефектности наблюдается существенное уменьшение элементарных объемов перехода  $\omega$ . Это можно качественно объяснить следующим образом. При увеличении концентрации дефектных ионов самария для достижения критической концентрации электронов в зоне проводимости, инициирующей коллективный заброс электронов с уровней  $E_i$

в зону проводимости, требуются меньшие объемы материала, в которых содержится такое же число дефектных ионов самария. Таким образом, превращение происходит в меньшем объеме.

Из результатов проведенной работы следует, что эндотермический эффект, связанный с коллективным забросом электронов с примесных донорных уровней в зону проводимости SmS, зависит от степени дефектности образца. При этом температура превращения понижается, а энтальпия повышается с увеличением степени дефектности.

Авторы благодарят Н.В. Шаренкову за приготовление и паспортизацию образцов.

## Список литературы

- [1] В.В. Каминский, С.М. Соловьев. ФТТ **43**, 423 (2001).
- [2] В.В. Каминский, М.М. Казанин. Письма в ЖТФ **34**, 8, 92 (2008).
- [3] В.М. Егоров, В.В. Каминский. ФТТ **51**, 1521 (2009).
- [4] А.В. Голубков, Е.В. Гончарова, В.П. Жузе, Г.М. Логинов, В.М. Сергеева, И.А. Смирнов. Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов. Наука, Л. (1973). 304 с.
- [5] Н.В. Шаренкова, В.В. Каминский, М.В. Романова, Л.Н. Васильев, Г.А. Каменская. ФТТ **50**, 1158 (2008).
- [6] Г.А. Малыгин. ФТТ **50**, 1480 (2008).
- [7] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Статистическая физика. Наука, М. (1976).
- [8] Б.Н. Ролов, В.Э. Юркевич. Физика размытых фазовых переходов. Изд-во Ростов. ун-та, Ростов (1983).
- [9] Г.А. Малыгин. УФН **171**, 2, 187 (2001).
- [10] М. Фишер. Природа критического состояния. Мир, М. (1973). [M.E. Fisher. The nature of critical points. University of Colorado Press. Colorado USA (1965).].
- [11] В. Кенциг. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. ИИЛ, М. (1960).
- [12] В.Я. Фрицберг. Изв. АН СССР. Сер. физ. **47**, 698 (1983).
- [13] Г.А. Малыгин. ФТТ **43**, 1911 (2001).