03,19

Кинетика эндотермических эффектов в $Sm_{1+x}S$ в температурной области 240−260 K

© С.М. Соловьев, В.М. Егоров

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

E-mail: victor_egorov1@inbox.ru

Поступила в Редакцию 16 сентября 2026 г.
В окончательной редакции 5 октября 2026 г.
Принята к публикации 12 октября 2026 г.

Исследована кинетика эндотермических эффектов в температурной области 240−260 K в полупроводниковых образцах сульфида самария с избытком самария. Определены энергии активации и частотные факторы процессов теплопоглощения. Показано, что эти параметры определяются энтропией активации, вследствие чего переход электронов в зону проводимости с примесных донорных уровней, требующий дополнительной тепловой энергии, носит кооперативный характер.

Ключевые слова: сульфид самария, калориметрия, энтропия активации.

DOI: 10.61011/FTT.2026.10.64088.10678

1. Введение

Полупроводниковый сульфид самария нестехиометрического состава $Sm_{1+x}S$ может использоваться для создания преобразователей тепловой энергии в электрическую на основе термовольтаического эффекта [1,2]. В поликристаллических образцах сульфида самария термовольтаический эффект связан с формированием локальной избыточной концентрации ионов самария. В таких образцах при нагревании при температурах 235−250 K наблюдается поглощения тепла в виде эндотермических пиков. Определенная методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК, DSC) энергия этих пиков [3–5] оказалась сопоставимой с энергией перехода электронов с примесных донорных уровней в зону проводимости ~ 0.045 eV.

Кинетика этих эндотермических процессов в предыдущих работах оказалась вне нашего внимания. В настоящей работе делается попытка оценить эту кинетику для поликристаллических образцов с теми же составами $Sm_{1+x}S$, где $0 \le x \le 0.17$.

2. Методика ксперимента

Способ изготовления образцов описан в [6]. Тепловые свойства образцов исследовались на калориметре DSC-2 Perkin-Elmer по методике, описанной ранее [5]. Измерения проводились для кристаллов, быстро охлажденных от комнатной температуры до температуры жидкого азота.

3. Результаты

Как показали калориметрические исследования, на температурной зависимости теплоемкости всех образцов $Sm_{1+x}S$ при нагревании наблюдались аномалии в виде эндотермических пиков при температурах 240−260 K (рис. 1). Численные значения энтальпии пиков ΔH, пропорциональные площади пиков на кривых ДСК, поскольку $\Delta H = \int C_P(T)dT$ (C_P — теплоемкость, T — абсолютная температура), и температуры максимумов пиков $T_{\max}$, $\Delta C_{\max}$ — максимальное значение теплоемкости, E — энергии активации, тождественной $H^{\#}$ — энтальпии активации, ΔS — энтропии активации, представлены в таблице, где A — параметр уравнения Аррениуса, R — „газовая“ постоянная.

Из этих данных видно, что физические параметры эндотермических пиков нелинейно зависят от содержания избыточного самария. Экстремальные значения наблюдаются при $x \approx 0.04$.

Следует отметить, что наблюдаемые эндотермические эффекты являются кинетическими процессами, т. е. процессами, зависящими от времени: в динамическом методе ДСК теплоемкость $C_P = dH/dT$ может быть представлена в виде $C_P = (dH/dt)/(dT/dt) = (1/V)dH/dt$, где V — скорость изменения температуры, в нашем случае — скорость нагревания. Следовательно $dH/dt = V \cdot C_P$.

Кинетические процессы описываются исходя из теории, согласно которой скорость процесса определяется концентрацией веществ, претерпевающих изменение. При этом концентрация выражается степенной зависимостью с показателем n, который можно определить из приведённого в работе [7] соотношения

$$n = 1.26\sqrt{S}, \quad (1)$$

где $S = a/b$ — фактор формы, представляющий собой отношение тангенсов наклона касательных в точках перегиба экспериментальной ДСК-зависимости (для примера показано на одном из пиков на рис. 1).

Параметры эндотермических эффектов в $Sm_{1+x}S$

№	x	ΔH, Jg^{-1}	T_{max}, K	ΔC_{max}, JgK^{-1}	E, $\Delta H^{\#}$, eV	ΔS, kJ/mol/K	$\ln A + \Delta S/R$
1	0	0.35	238	0.070	2.33	0.701	112
2	0.008	0.21	248.5	0.028	1.98	0.494	87
3	0.02	0.23	248	0.026	1.46	0.294	63
4	0.04	1.92	260	0.120	0.75	0.012	29
5	0.07	0.46	245.5	0.055	1.38	0.269	60
6	0.17	0.17	251.5	0.022	1.46	0.286	62

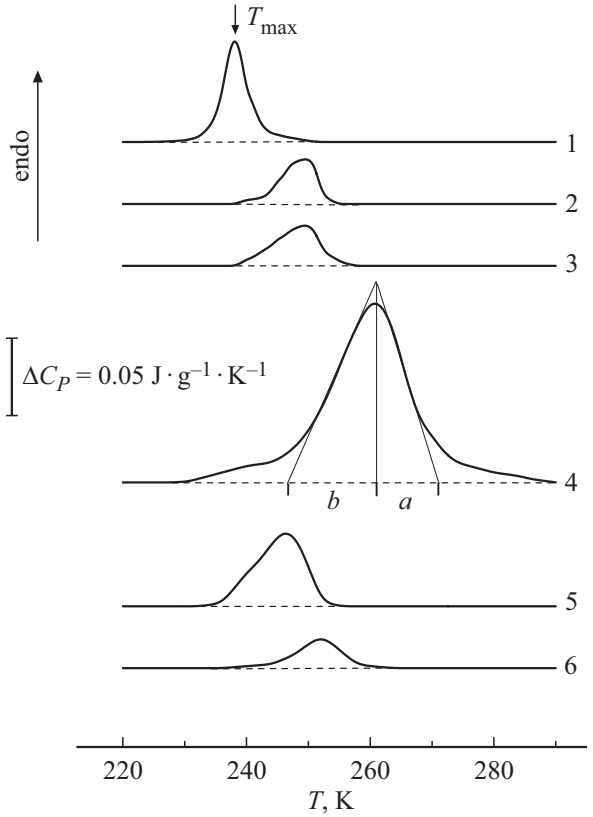


Рис. 1. Кривые ДСК теплопоглощения образцов $Sm_{1+x}S$. Цифры 1–6 относятся к строкам таблицы.

Анализ форм изображенных на рис. 1 эндотермических пиков показал, что среднее значение n для них равно 1. Таким образом, можно констатировать, что наблюдаемые кинетические процессы могут быть описаны элементарной реакцией (или стадией) первого порядка. В этом случае кинетическое уравнение для скорости процесса (W) запишется следующим образом:

$$W = dC/dt = k(1 - C), \qquad (2)$$

где C — концентрация вещества, претерпевающего изменение, коэффициент пропорциональности k при постоянной температуре является величиной постоянной и называется константой скорости. Для количественного описания температурных эффектов в кинетике используют уравнение Аррениуса, согласно которому

$$\ln k = -E/T + \ln A, \text{ или } k = A\exp(-E/RT), \qquad (3)$$

где A — предэкспоненциальный множитель, который не зависит от температуры; E — энергия активации, характеризующая избыток энергии (по сравнению со средним уровнем), необходимый для протекания процесса. Энергию активации можно определить, измерив температурную зависимость константы скорости $k(T)$ и построив эту зависимость в координатах $\ln k = f(1/T)$.

В нашем случае концентрация вещества C, претерпевающего изменение, будет равна отношению энтальпии процесса, зависящей от температуры $\Delta H(T)$ и конечной энтальпии всего процесса ΔH_0, т. е. $C = \Delta H(T)/\Delta H_0$. Тогда выражение (2) можно записать следующим образом:

$$d\Delta H/dt = k\Delta H_0 - \Delta H(T)\}. \qquad (4)$$

Выше отмечалось, что левую часть этого соотношения можно представить в виде произведения теплоемкости на скорость изменения температуры, т. е. $d\Delta H/dt = CP \cdot V$. Это позволяет выразить константу скорости k следующим образом:

$$k = C_P \cdot V/\{\Delta H_0 - \Delta H(T)\}. \qquad (5)$$

Таким образом, мы имеем зависимость $k(T)$, которую можно построить на основе экспериментальных данных, изображенных на рис. 1, поскольку в этом выражении ΔH_0 равно интегралу по температуре функции $C_P dT$ во всем температурном интервале превращения, а $\Delta H(T)$ равно интегралу по температуре функции $C_P dT$ в температурном интервале от температуры начала превращения до текущей температуры.

На рис. 2 представлены зависимости $\ln k = f(1/T)$, полученные по данным, представленным на рис. 1. Пунктирными линиями на этом рисунке обозначены прямые, отвечающие уравнению Аррениуса, построенные по экспериментальным точкам при условии минимального отклонения от экспериментальных данных. Как видно из рисунка, экспериментальные зависимости в координатах $1/T$ оказываются близкими к линейным, что позволяет по тангенсу угла α в соответствии с уравнением Аррениуса определить величину E/R и с учетом значения газовой постоянной $R = 8.31\ J\,mol^{-1}\,K^{-1}$ оценить энергию активации E. Из рисунка видно, что наклон прямых

и, следовательно, величины E для разных образцов достаточно сильно разнятся. Это особенно хорошо видно на рис. 3, где приведены рассчитанные по данным рис. 2 значения энергии активации для образцов с переменным содержанием избыточных ионов самария. Видно, что E,

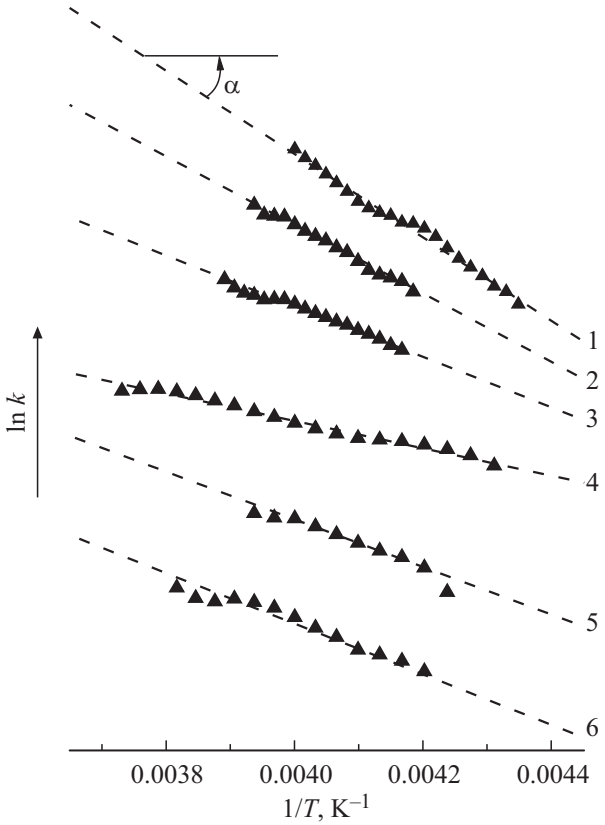


Рис. 2. Зависимость константы скорости превращения k в эндотермических процессах в образцах $Sm_{1+x}S$. Цифры 1–6 относятся к строкам таблицы.

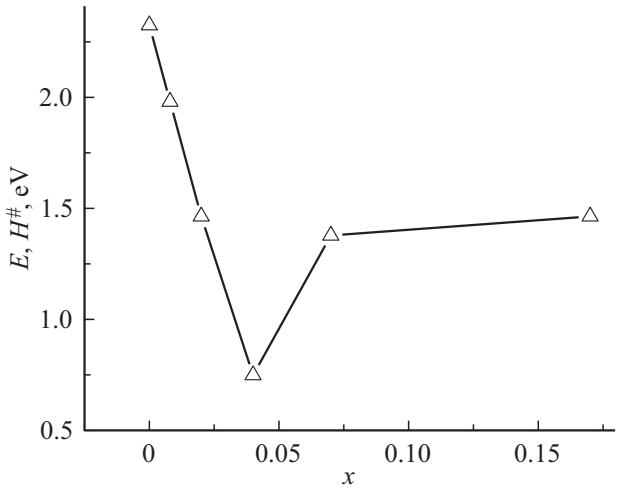


Рис. 3. Зависимость „эффективной“ энергии активации (энтальпии активации) эндотермических процессов от концентрации избыточных ионов самария в образцах $Sm_{1+x}S$.

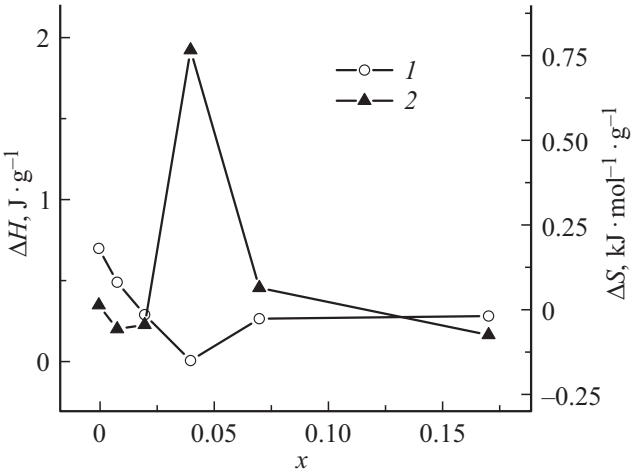


Рис. 4. Зависимость энтропии активации ΔS (кривая *1*) и энтальпии ΔH (*2*) эндотермических процессов от концентрации избыточных ионов самария в образцах $Sm_{1+x}S$.

как и $\Delta C_{\max}$ и ΔH (см. таблицу), имеют экстремальные значения при составах $x \approx 0.04$.

Единицы измерения множителя A в уравнении (3) совпадают с единицами измерения константы скорости и зависят от порядка реакции. Для реакции первого порядка он измеряется в s^{-1}; по этой причине A часто называют частотным фактором. Для процессов, в которых участвуют независимые кинетические единицы, величина A составляет $10^{13\pm1}$. В процессах с участием взаимодействующих между собой кинетических единиц величина A может значительно превосходить это значение. Экспериментально установлено, что при ослаблении этого взаимодействия вплоть до его полного исчезновения (процесс с участием независимых кинетических единиц) частотный фактор уменьшается до величины $10^{13\pm1}$.

Если A превосходит $10^{13\pm1}$, энергия активации E не имеет простого физического смысла, поэтому её называют „эффективной“ энергией активации или энергией коллективного (кооперативного) движения. В нашем случае для всех образцов частотный фактор A, получаемый экстраполяцией прямых на рис. 2 на ось ординат при $T \to \infty$, значительно превосходит величину $10^{13\pm1}$.

Частичное объяснение этому явлению дано в теории т. н. „переходного состояния“, согласно которой константу в уравнении Аррениуса можно выразить через энтропию активации процесса ΔS [8]. При этом уравнение (3) приобретает следующий вид:

$$k = A \exp(\Delta S/R) \exp(-H^{\#}/RT). \qquad (6)$$

Физический смысл энтропии активации состоит в том, что она связана с пространственным расположением кинетических единиц и степенью их свободы.

По экспериментальным зависимостям $\ln k = f(1/T)$, изображенным на рис. 2, можно определить в соответствии с уравнением (6) численные значения суммы

двух компонентов: $\ln A + \Delta S/R$. Предполагая значения A равными $\sim 10^{13\pm1}$, можно оценить величины энтропии активации для каждого из образцов $Sm_{1+x}S$. Численные значения ΔS, полученные таким образом, приведены в таблице; минимальное значение наблюдается в образце состава $x \approx 0.04$, в котором фиксируются наибольшие $\Delta C_{\max}$ и ΔH (см. таблицу).

В работе [3] эффект теплопоглощения в полупроводниковых образцах $Sm_{1+x}S$ в температурной области 240–260 K связывают с забросами электронов в зону проводимости с примесных донорных уровней. На это указывает обнаруженная корреляция величины теплового эффекта и концентрации электронов проводимости при вариации количества избыточных ионов самария (x). Поскольку энтропия активации ΔS для всех рассмотренных образцов отлична от нуля, этот „заброс“ электронов носит кооперативный характер.

Из рис. 4, на котором приведены энтропия активации ΔS и энтальпия эндотермического эффекта ΔH (не путать с энтальпией активации $H^{\#}$, которая в нашем случае тождественна „эффективной“ или кооперативной энергии активации E), видно, что наиболее массовый „заброс“ электронов, пропорциональный величине теплового эффекта, наблюдается при минимальном значении энтропии активации, и возрастание ΔS приводит к уменьшению концентрации электронов, перемещающихся с примесных донорных уровней в зону проводимости. Отсюда следует, что активационные барьеры для коррелированного „заброса“ электронов имеют энтропийную природу, связанную с дефектными ионами Sm, ответственными за возникновение примесных донорных уровней. Эти дефектные ионы расположены в слоях с нарушенной структурой [4], расположенных на поверхности кристаллических образований, образующих области когерентного рассеяния рентгеновского излучения. Минимальное значение ΔS при концентрации избыточных ионов самария $x \approx 0.04$ связано, по-видимому, с зависимостью энтропии активации от взаимного расположения дефектных ионов самария в этих слоях.

4. Заключение

Исследование кинетики эндотермических эффектов в полупроводниковых образцах сульфида самария с избытком самария показало, что активационные параметры этих процессов отличаются от аррениусовских, то есть от процессов, обусловленных участием в процессе независимых кинетических единиц. В литературе такие процессы называются „коллективными“ или „кооперативными“. В настоящей работе заброс электронов в зону проводимости с примесных донорных уровней относится к таким процессам, мерой кооперативности в которых служит энтропия активации, минимальное значение которой при концентрации избыточных ионов самария $x \approx 0.04$ обусловлено, по-видимому, наименьшей неупорядоченностью переходного состояния при такой концентрации ионов самария в сравнении с исходным состоянием.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Физико-техническому институту им. А.Ф. Иоффе (проект № FFUG-2024-0024).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] В.В. Каминский, А.В. Голубков, М.М. Казанин, И.В. Павлов, С.М. Соловьев, Н.В. Шаренкова. Патент РФ N2303834, приоритет от 22.06.2005.
[2] В.В. Каминский, С.М. Соловьев. ФТТ **43**, *3*, 423 (2001). [V.V. Kaminskii, S.M. Solov'ev. Phys. Solid State **43**, *3*, 439 (2001). (2001). https://dx.doi.org/10.1134/1.1356116]
[3] В.М. Егоров, В.В. Каминский, М.В. Романова, А.В. Голубков. ЖТФ **8**, *7*, 66 (2012). [V.M. Egorov, V.V. Kaminskii, M.V. Romanova, A.V. Golubkov. Tech. Phys. **57**, *7*, 962 (2012). https://dx.doi.org/10.1134/S1063784212070109
[4] Н.В. Шаренкова, В.В. Каминский, М.В. Романова, Л.Н. Васильев, Г.А. Каменская. ФТТ **50**, *7*, 1158 (2008). [N.V. Sharenkova, V.V. Kaminskii, M.V. Romanova, L.N. Vasil'ev, G.A. Kamenskaya. Phys. Solid State **50**, *7*, 1207 (2008). https://dx.doi.org/10.1134/S1063783408070020]
[5] В.М. Егоров, F. Wang, В.В. Каминский, S. Hirai, Н.В. Шаренкова. ФТТ **54**, *1*, 46 (2012). [V.M. Egorov, T. Kuzuya, V.V. Kaminskii, S. Hirai, N.V. Sharenkova. Phys. Solid State **54**, *1*, 48 (2012). http://dx.doi.org/10.1134/S1063783412010106]
[6] 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.
[7] Л.В. Спивак, Н.Е. Щепина, С.К. Гребеньков. ФТТ **67**, *6*, 921 (2025). DOI: 10.61011/FTT.2025.06.60935.112-25 [L.V. Spivak, N.E. Shchepina, S.K. Grebenkov. Phys. Solid State **67**, *6*, 883 (2025). DOI: 10.61011/PSS.2025.06.61681.112-25]
[8] K.J. Laidler, M.C. King. J. Phys. Chem. **87**, *15*, 2657 (1983). https://doi.org/10.1021/j100238a002

Редактор Е.В. Толстякова