

05;12

Аномальная термоэдс в моносulfиде самария

© М.М. Казанин, В.В. Каминский, С.М. Соловьев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 30 марта 1999 г.)

Исследована температурная зависимость термоэдс в моносulfиде самария в интервале температур 300–530 К. Обнаружено аномальное повышение эдс при $T = 435\text{--}455$ К. Эффект объяснен некогерентным изменением валентности ионов самария.

В работах [1,2] наблюдалась смена энергий активации электропроводности в моносulfиде самария (SmS) при $T \sim 450$ К. Принято считать, что при $T > 450$ К носители тока активируются с $4f$ -уровней ионов самария ($E_f = 0.23$ eV), а при $T < 450$ К — с неких неконтролируемых примесей. В [3] было сделано предположение, что эти примесные уровни ($\Delta E = 0.045 \pm 0.015$ eV) обязаны своим существованием ионам Sm^{2+} , находящимся не в узлах кристаллической решетки (типа NaCl), а в междоузлиях. В то же время в [4] показано, что фазовый переход полупроводник–металл в SmS под действием гидростатического давления происходит в различных образцах при достижении концентрации электронов проводимости одной и той же величины порядка $n_k = (8 \pm 1) \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. В связи с вышеизложенным представляет интерес индуцировать указанный фазовый переход путем термической активации носителей до концентрации n_k . Регистрировать фазовый переход предполагалось по изменению электрических параметров образца. Измерение электропроводности, проводившееся четырехзондовым методом на постоянном токе, оказалось ненадежным ввиду нестабильности выходного сигнала, возникавшей в интервале температур 400–500 К. Подобные экспериментальные трудности наблюдались, по-видимому, и в более ранних работах, посвященных исследованию кинетических явлений в SmS, в которых экспериментальные значения электропроводности и термоэдс в указанном интервале температур отсутствуют [2,5]. В связи с этим предпринята попытка более тщательного исследования температурной зависимости термоэдс в интервале 300–530 К.

Нами были исследованы монокристаллические образцы SmS, полученные сколом по плоскости спайности [100] размером $8 \times 2 \times 2$ мм с концентрацией носителей $n_k \sim 6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ и термоэдс $300 \mu\text{V/K}$ при $T = 300$ К. В процессе нагрева и охлаждения образца в вакууме непрерывно регистрировались значения термоэдс и температуры, которые измерялись двумя термопарами медь–константан. Термопары фиксировались либо непосредственно на образце, либо на напыленных никелевых контактах. Расстояния между термопарами составляли 6–8 мм. С целью контроля существования эффекта и для избежания воздействия случайных градиентов температуры ряд экспериментов проводился при нагреве образца, погруженного в вакуумное масло ВМ-1.

На рис. 1 представлены результаты измерения термоэдс, на рис. 2 — рассчитанные по ним данные для дифференциальной термоэдс. Обращает на себя внимание выброс электродвижущей силы (эдс), имеющий место при $T = 435\text{--}455$ К, величина которого (более 10 mV) почти на 2 порядка превосходит фоновое ее значение (0.2–0.4 mV) и имеет противоположный знак. Эти факты указывают на то, что механизм возникновения эдс в области выброса отличен от механизма ее возникновения в остальной исследованной области температур.

Механизм возникновения эффекта естественно идентифицировать на основе механизма фазового перехода полупроводник–металл, наблюдаемого в SmS при гидростатическом сжатии [6], который проходит в два этапа: 1) изменение в электронной подсистеме с изменением валентности иона самария $\text{Sm}^{2+} \rightarrow \text{Sm}^{3+} + \bar{e}$ в системе дефектов и 2) аналогичное изменение в системе ионов самария, находящихся в узлах кристаллической решетки, с последующим изменением ее параметра. В обоих случаях изменение валентности происходит за счет экранировки электрического потенциала ионов электронами проводимости. Причем этап 1 создает условия (поставляет достаточное количество электронов в зону проводимости) для реализации этапа 2. По-видимому, в нашем случае реализуется лишь этап (1). Без давления $4f$ -уровни ионов Sm^{2+} , находящихся в узлах кристаллической решетки, отстоят на 0.23 eV от дна зоны проводимости. При фазовом переходе в условиях гидростатического сжатия при $P_k = 650$ МПа $4f$ -уровни сдвигаются на 0.1 eV ближе ко дну зоны проводимости (барический сдвиг $4f$ -уровней ~ 0.16 meV/МПа [3]). При этом электроны слабее удерживаются потенциалом при P_k , чем при $P = 0$. Таким образом, можно предположить, что при отсутствии гидростатического сжатия экранирующего действия электронов, находившихся в зоне проводимости в результате этапа 1, оказывается недостаточно для осуществления этапа 2. SmS остается в полупроводниковом состоянии, что и наблюдалось в [1,2,5]. Однако примесные ионы самария расположены неравномерно по объему образца и, кроме того, могут занимать в междоузлиях неэквивалентные позиции. В результате при изменении температуры мы имеем несогласованное протекание во времени и пространстве (некогерентность) процесса изменения валентности этих ионов самария. Появляющиеся в результате дополни-

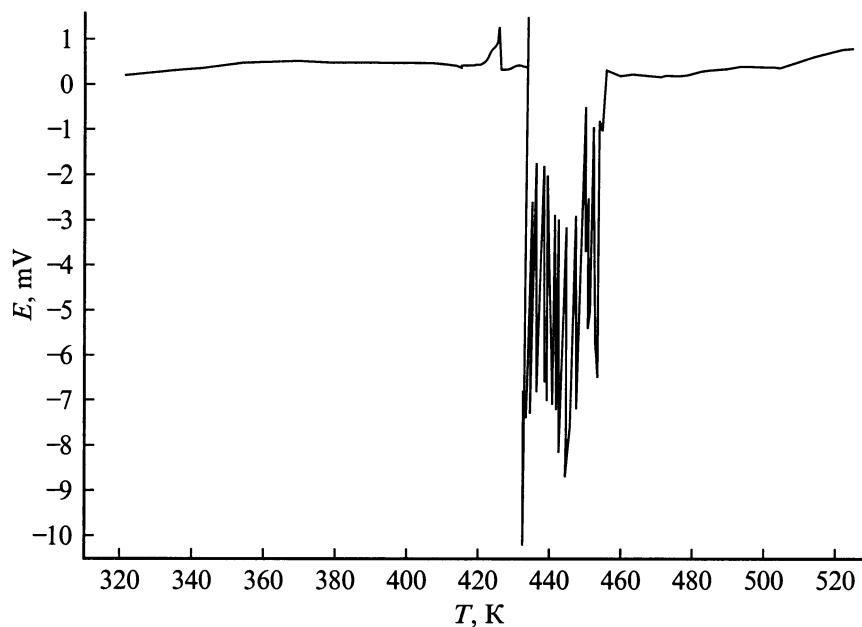


Рис. 1. Температурная зависимость сигнала эдс с образца SmS.

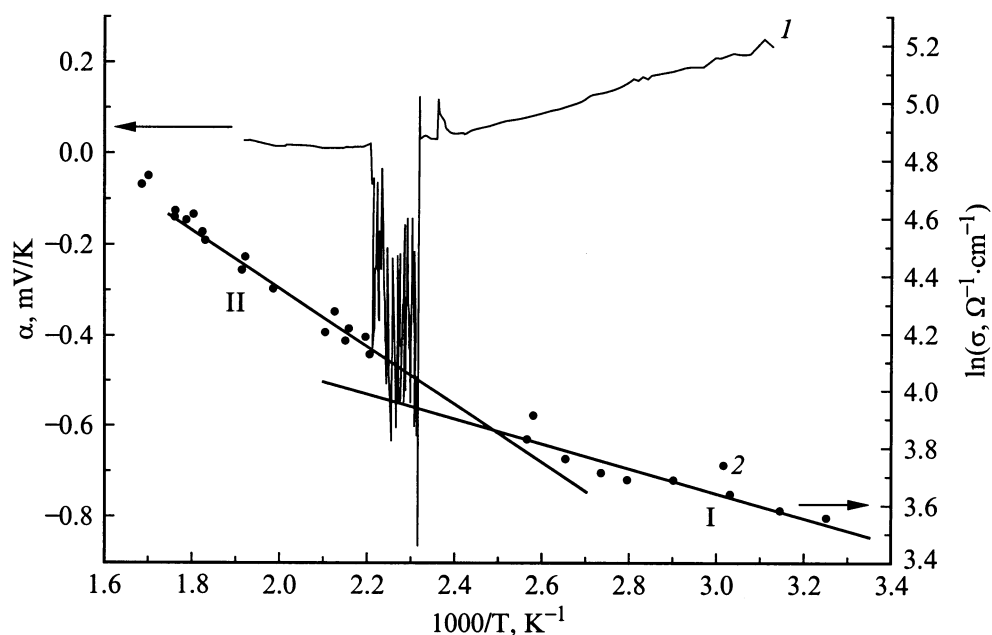


Рис. 2. Температурная зависимость дифференциальной термоэдс SmS (I); 2 — электропроводность (σ) [5], I — энергия активации 0.056 eV, II — энергия активации 0.18 eV.

тельные электроны в зоне проводимости создают градиент концентрации и соответствующую им эдс, регистрируемые при измерениях. Таким образом, обнаруженная аномальная эдс обязана своим возникновением не наличию градиента температур, а появлению градиента концентрации электронов проводимости за счет внутренних процессов, протекающих в образце, т.е. это не термоэдс в обычном понимании данного термина. Этот вывод подтверждается экспериментами, проведенными в масле,

где внешний градиент температуры отсутствовал, а эдс регистрировалась.

Исследования термоэдс, а также электропроводности SmS в рассматриваемом интервале температур проводились и ранее. На рис. 2 (кривая 2) приведена зависимость, снятая на образце SmS с параметрами, близкими к параметрам нашего образца ($\alpha = 315 \mu\text{V/K}$, $n = 7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ при $T = 300 \text{ K}$) [5]. Нам впервые удалось зарегистрировать эффект возникновения

эДС вследствие некогерентности изменения валентности благодаря тому, что была применена непрерывная запись выходного сигнала в отличие от дискретных измерений, применявшихся ранее.

Следует отметить некоторые особенности эффекта, выявленные в результате многократного его воспроизведения: 1) возникновение эДС сопровождается самопроизвольным тепловым эффектом в образце, 2) максимальные выбросы эДС в отдельных экспериментах достигали 50–80 мВ, 3) эффект может проявляться в интервале температур 400–500 К.

Относительно поведения дифференциальной термоэДС в исследованном температурном интервале вне наблюдавшейся аномалии можно сказать следующее. При $T < 435$ К имеет место обычное для полупроводников уменьшение α при увеличении T . При $T > 455$ К α постоянна и даже немного повышается при увеличении T . Такое поведение не согласуется с наблюдавшимся в [5] ростом σ (рис. 2), если придерживаться традиционных зонных представлений об электропереносе в SmS. Однако если при $T = 435$ –455 К в образце появились ионы Sm^{3+} с концентрацией $\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$ (именно такова концентрация ионов самария в междуузлиях [3]), т.е. $\sim 1\%$ ионов самария стал трехвалентным, то может заработать перескоковый механизм электропереноса. Такая ситуация наблюдалась в тонких пленках SmS [7]. Это делает поведение α трудно предсказуемым и требует дополнительных исследований. Термоактивированные перескоки могли бы осуществляться между 4f-уровнем ионов Sm^{2+} и дырками, образовавшимися на примесных уровнях, с энергией активации, равной $E_f - \Delta E \sim 0.185 \pm 0.015$ эВ. Такую энергию мы и находим из данных по электропроводности при $T > 455$ К (рис. 2).

Авторы благодарны М.И. Федорову за плодотворную дискуссию.

Список литературы

- [1] Голубков А.В., Гончарова Б.В., Жузе В.П. и др. Физические свойства халькогенидов РЗЭ. Л.: Наука, 1973. 340 с.
- [2] Zhuze V.P., Goncharova E.V., Kartenko N.F. et al. // Phys. St. Sol. (a). 1973. Vol. 18. N 1. P. 63–69.
- [3] Васильев Л.Н., Каминский В.В. // ФТТ. 1994. Т. 32. Вып. 4. С. 1173–1175.
- [4] Гребинский С.И., Каминский В.В., Рябов А.В., Степанов Н.Н. // ФТТ. 1982. Т. 24. С. 1874–1876.
- [5] Шадринцев Е.В., Парфеньева Л.С., Тмарченко В.И. и др. // ФТТ. 1976. Т. 18. Вып. 8. С. 2380–2386.
- [6] Каминский В.В., Капустин В.А., Смирнов И.А. // ФТТ. 1980. Т. 22. Вып. 12. С. 3568–3571.
- [7] Васильев Л.Н., Каминский В.В., Курапов Ю.М. и др. // ФТТ. 1996. Т. 38. Вып. 3. С. 779–785.