

## Возникновение электродвижущей силы при изменении валентности ионов самария в процессе фазового перехода в монокристаллах SmS

© В.В. Каминский, С.М. Соловьёв

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

E-mail: [mailto: Vladimir.Kaminski@shuvpop.ioffe.rssi.ru](mailto:Vladimir.Kaminski@shuvpop.ioffe.rssi.ru)

[mailto: Serge.Soloviev@shuvpop.ioffe.rssi.ru](mailto:Serge.Soloviev@shuvpop.ioffe.rssi.ru)

(Поступила в Редакцию 29 июня 2000 г.)

Рассмотрен механизм обнаруженного авторами эффекта возникновения ЭДС при нагревании полупроводника в условиях отсутствия внешних градиентов температуры. Эксперименты проведены на монокристаллах сульфида самария (SmS). Показано, что причиной генерации ЭДС является скачкообразное изменение валентности ионов самария в результате их экранировки электронами, активированными в зону проводимости. В ходе работы получены импульсы ЭДС с амплитудой до 2.5 V длительностью 1.3 s при  $T \sim 460$  K, а также генерация в непрерывном режиме в температурном интервале 375–405 K с максимальным значением ЭДС  $\sim 50$  mV.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 00-02-16947).

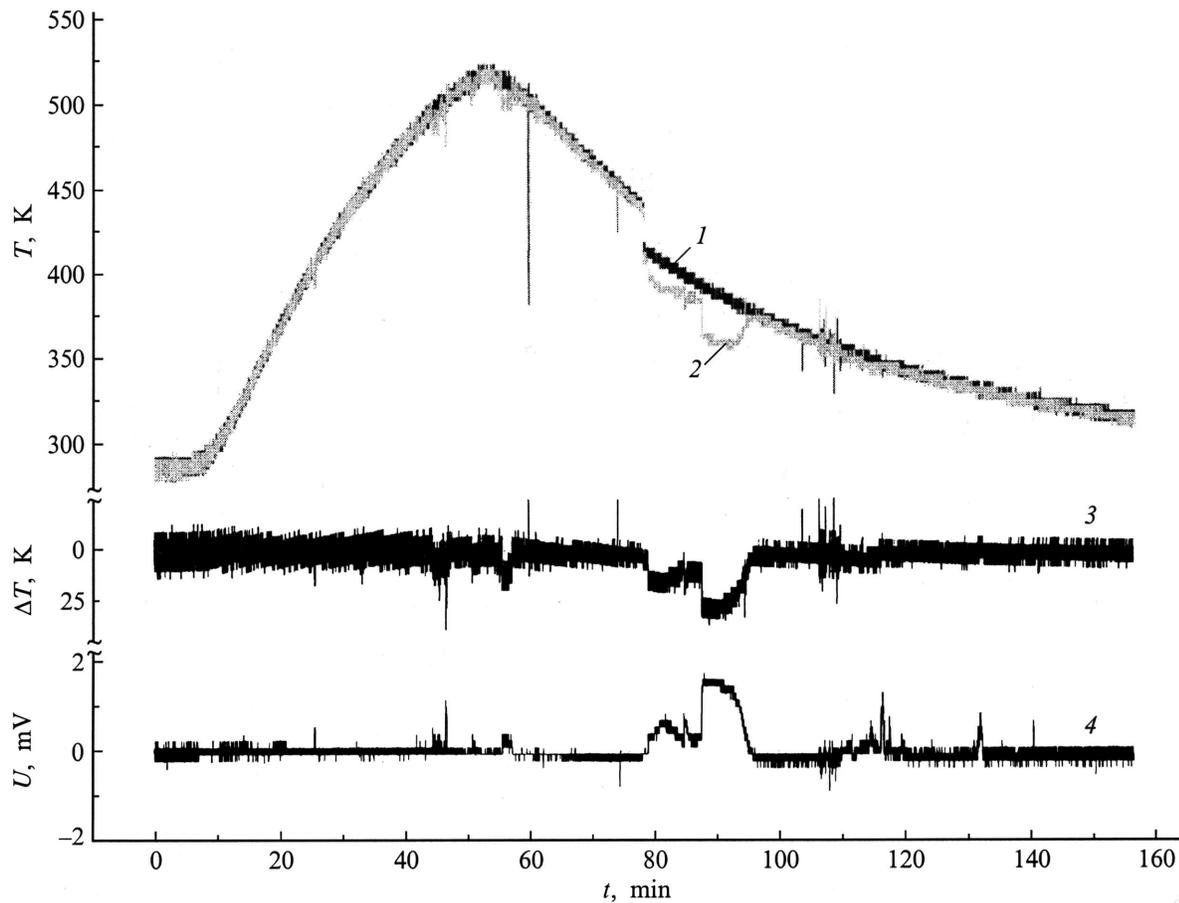
В работе [1] нами было обнаружено аномальное поведение термоэлектродвижущей силы в монокристаллах моносульфида самария (SmS) при  $T = 435\text{--}455$  K, развившееся в появлении выбросов ЭДС величиной более 10 mV. Возникновение эффекта предлагалось связать с фазовым переходом полупроводник–металл в SmS. Настоящая работа посвящена исследованию этого эффекта и выявлению механизма возникновения ЭДС в процессе фазового перехода.

Моносульфид самария претерпевает изоструктурный (NaCl–NaCl) скачкообразный переход из полупроводникового состояния в металлическое при наборе критической концентрации электронов в зоне проводимости [2]. Экспериментально эта концентрация достигалась до сих пор двумя путями: допированием SmS и различными механическими воздействиями на образец [3]. В последнем случае для индуцирования фазового перехода требуются рекордно малые среди полупроводниковых материалов величины различных видов давлений (всестороннее, одноосное, давление индентора) [3–5]. Механизм фазового перехода основан на экранировании электронами проводимости электрического потенциала ионов самария. Под действием давления переход происходит в два этапа: 1) скачкообразное увеличение концентрации электронов проводимости за счет активации с ионов, находящихся в междоузлиях кристаллической решетки и имеющих энергию активации  $E_i \sim 0.045$  eV ( $\text{Sm}^{2+} \rightarrow \text{Sm}^{3+} + e^-$ ); 2) аналогичное изменение валентности ионов самария, находящихся в узлах кристаллической решетки, за счет активации электронов с  $4f$ -уровней, имеющих энергию активации  $E_f = 0.23$  eV. Оба перехода (моттовского типа) заканчиваются выталкиванием примесных уровней  $E_i$  и  $4f^6$ -уровней в зону проводимости. При этом этап 1) стимулирует (поставляет достаточное количество электронов в зону проводимости) реализацию этапа 2) [6]. Возможность реализации этапа 2) обеспечивается еще и тем, что при критическом давлении фазового пе-

рехода (650 MPa)  $4f^6$ -уровни приближаются на  $\sim 0.1$  eV ко дну зоны проводимости, так как их барический сдвиг  $\sim 0.16$  meV/MPa [1].

В настоящей работе рассматривается возможность индуцирования фазового перехода путем нагревания монокристаллов SmS. При нагревании в исследуемом интервале температур может реализоваться только этап 1) фазового перехода [1]. Поскольку концентрация междоузельных ионов самария в SmS  $N_i \sim 10^{20}$  cm $^{-3}$  [6], мы должны получить в результате  $\sim 10^{20}$  cm $^{-3}$  дополнительных электронов в зоне проводимости. Однако примесные ионы распределяются по объему образца неравномерно, поэтому моттовский переход в системе дефектов должен происходить неодновременно по всему образцу. Это приведет к возникновению градиентов концентрации электронов проводимости. Таким образом, снимая сигнал с двух произвольных точек образца, мы должны в общем случае наблюдать возникновение ЭДС. Этим соображением и определялась конфигурация проведенных в работе экспериментов.

Помимо измерений ЭДС нами рассмотрены тепловые режимы областей образца, к которым были подсоединены провода для снятия сигнала ЭДС, а также динамика изменения температур этих областей. Температура измерялась с помощью двух термопар медь–константан, прикрепленных к двум противоположным торцам образца. С этих же торцов снимался сигнал ЭДС. Образец помещался в капсулу по объему не намного превосходящую объем образца и заполненную вакуумным маслом. Капсула помещалась в контейнер, также заполненный маслом и засыпанный порошком SiO $_2$  для предотвращения конвекционных потоков. Контейнер погружался во взвешенном состоянии в сосуд с маслом, который нагревался. Принятые меры позволили практически избавиться от перепадов температуры, возникающих на образце при нагревании, и, как следствие, от паразитных сигналов термоэдс. Сигналы с двух термопар и с образца



**Рис. 1.** Динамика изменения температур торцевых областей образца (1, 2), разницы их температур (3) и возникающей при этом ЭДС (4) в процессе нагрева и охлаждения монокристалла SmS.

обрабатывались на ЭВМ и выводились на дисплей в процессе эксперимента.

Образцы представляли собой монокристаллы SmS с размерами  $\sim 2.5 \times 2 \times 1$  mm, выколотые по плоскостям спайности [100], [010] и [001] из более крупного монокристалла и имеющие концентрацию электронов проводимости  $n = (3-4) \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Эта величина определялась из изменений коэффициентов Холла на большом числе монокристаллов, выколотых из исследовавшегося крупного кристалла. Она отражает не погрешность измерений, а ожидаемую разницу в величинах  $n$ , имевшую место в различных областях объемов исследованных образцов.

На рис. 1 показаны температуры обеих торцевых областей образца в зависимости от времени (кривые 1 и 2), разница их температур (кривая 3) и величина выходного сигнала (кривая 4), также в зависимости от времени.

При нагревании наблюдается синхронное изменение температур торцов, что указывает на отсутствие градиентов температуры на образце. Аналогичная ситуация имеет место и при остывании образца до  $T = 440$  K. При этой температуре наблюдается скачкообразное охла-

ждение образца, которое фиксируется одновременно на обоих его торцах. Величина скачка  $\Delta T \approx 28$  K. При дальнейшем общем понижении температуры данные для температур торцевых областей различаются: температура одной из них ведет себя пассивно и плавно снижается (кривая 1), в то время как на другой наблюдаются нерегулярные отклонения  $T$  в сторону понижения (кривая 2). Такое поведение сопровождается генерацией ЭДС (кривая 4). Обращают на себя внимание следующие особенности исследуемого эффекта, согласующиеся с предлагаемой моделью: 1) SmS в зависимости от температуры может находиться в двух состояниях (фазах); 2) переход из высокотемпературной области в низкотемпературную происходит с поглощением тепловой энергии; 3) генерация происходит только при наличии разницы температур областей образца, к которым присоединены провода для снятия сигнала.

Остановимся подробнее на этих особенностях.

1) Поскольку  $T = 440$  K, разграничивающая область существования двух предполагаемых состояний SmS, попадает в область аномалий термоэдс ( $\alpha$ ), воспользуемся для их характеристики данными работы [1]. Если низкотемпературная фаза SmS является его обычным

полупроводниковым состоянием, характерным для комнатной и более низких температур и имеющим энергию активации электронов проводимости  $E_i = 0.05$  eV, то высокотемпературная имеет энергию активации проводимости  $\sim 0.2$  eV. Отличаются фазы и по поведению температурной зависимости термоэдс: в низкотемпературной имеет место обычное для полупроводников уменьшение  $\alpha$  при увеличении  $T$ , в высокотемпературной фазе величина  $\alpha$  мала, постоянна и даже немного повышается с увеличением  $T$  [1]. В рамках предполагаемой модели эффект резкое увеличение энергии активации до величины, близкой к энергии активации  $4f$ -уровней ионов самария  $E_f = 0.23$  eV, может быть объяснено исчезновением уровней энергетических состояний  $E_i$  в процессе фазового перехода моттовского типа в системе этих уровней (ионизацией всех междоузельных ионов  $\text{Sm}^{2+}$  при повышении температуры). Соответствует такому объяснению и поведение  $\alpha(T)$  [1].

2) Поглощение энергии при переходе из высокотемпературной в низкотемпературную фазу может быть связано со структурными изменениями в  $\text{SmS}$  при переходе междоузельных ионов самария из трехвалентного в двухвалентное состояние, поскольку радиус  $\text{Sm}^{2+}$  значительно больше, чем  $\text{Sm}^{3+}$  (1.14 и 0.96 Å соответственно [7]). Мы попытались оценить характерное время перехода,  $\tau$ , исходя из длительности скачка  $T$ . На рис. 2 представлена зависимость  $T$  от времени в области скачка, снятая при тех же условиях, что и кривые рис. 1, но в другом цикле нагревания образца. Найденная величина  $\tau \sim 0.1$  с.<sup>1</sup> Она оказалась достаточно малой для того, чтобы можно было грубо оценить энергию, идущую на фазовое превращение образца  $Q = c\nu\Delta T$ , где  $c = 1.8$  J/(cm<sup>3</sup>·K) — теплоемкость полупроводникового  $\text{SmS}$  [8],  $\nu \approx 0.005$  cm<sup>3</sup> — объем образца.  $Q \approx 0.23$  J. Удельная энергия исследуемого фазового перехода при этом равна 46 J/cm<sup>3</sup> ( $8.3 \cdot 10^3$  J/kg). Эта величина на два порядка меньше, чем энергия фазового перехода металл–полупроводник  $\text{SmS}$  [8,9], что хорошо согласуется с тем фактом, что при фазовом переходе металл–полупроводник в  $\text{SmS}$  из трехвалентного в двухвалентное состояние переходит на 2 порядка больше ионов самария, чем в нашем случае согласно обсуждаемой модели ( $\sim 10^{22}$  и  $10^{20}$  cm<sup>-3</sup> соответственно).

3) Последняя особенность позволяет утверждать, что возникающая в данном эксперименте ЭДС обязана своим происхождением термоэдс. При этом градиент температуры в образце возникает из-за некогерентности процесса перехода из высокотемпературной фазы в низкотемпературную по его объему. Чтобы убедиться в этом, достаточно вычислить из данных рис. 1 температурную зависимость термоэдс, поделив значения ЭДС, взятые по кривой 4, на значения  $\Delta T$ , взятые по кривой 3. Для температурного интервала 385–415 К, где  $\Delta T \neq 0$ , полученная зависимость  $\alpha(T)$  представлена на рис. 3.

<sup>1</sup> Эта величина может оказаться завышенной из-за ограниченности наших экспериментальных возможностей в данном опыте.

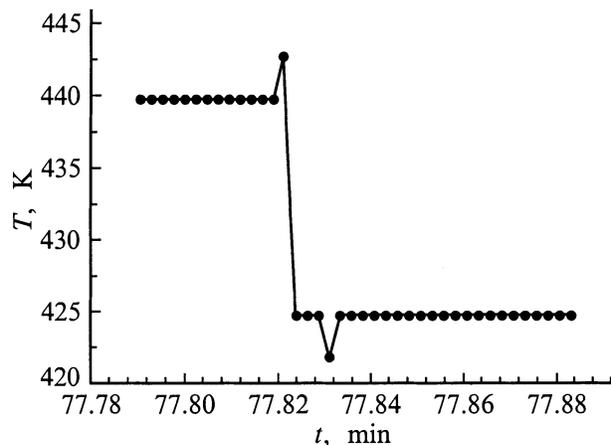


Рис. 2. Определение характерного времени перехода монокристалла  $\text{SmS}$  из высокотемпературной в низкотемпературную фазу (интервал времени между точками 0.1428 с).

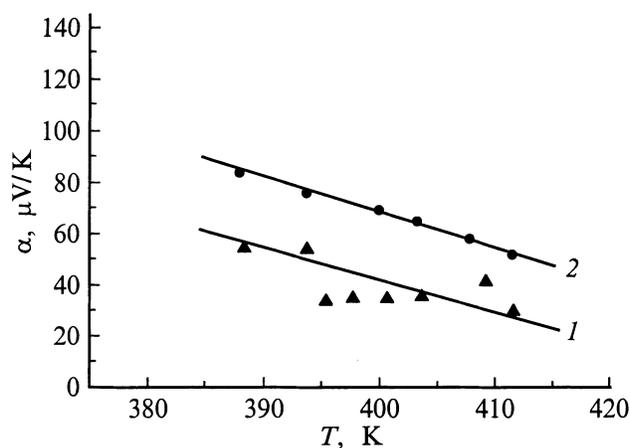


Рис. 3. Температурные зависимости термоэдс монокристаллов  $\text{SmS}$ : 1 — из данных рис. 1, 2 — из работы [1].

Она находится в согласии с зависимостью  $\alpha(T)$ , снятой в [1], что свидетельствует об общности механизмов эффектов.

Таким образом, можно считать, что один из механизмов генерации ЭДС при нагревании монокристаллов  $\text{SmS}$  состоит в том, что при возникновении локальных фазовых переходов в системе дефектных ионов самария в объеме образца образуются температурные градиенты, в результате чего и возникает ЭДС по обычному термоэлектрическому механизму.

Максимальная зафиксированная в наших экспериментах величина  $\Delta T \approx 125$  К. С учетом того, что величина  $\alpha$  в  $\text{SmS}$  при  $T \geq 400$  К не превышает  $100$   $\mu\text{V}/\text{K}$ , величина ЭДС, генерируемая за счет рассмотренного выше механизма, не должна превышать  $12$  mV. Однако в [1] наблюдались выбросы ЭДС величиной до  $80$  mV, наличие которых уже не может быть полностью объяснено в рамках указанного механизма эффекта.

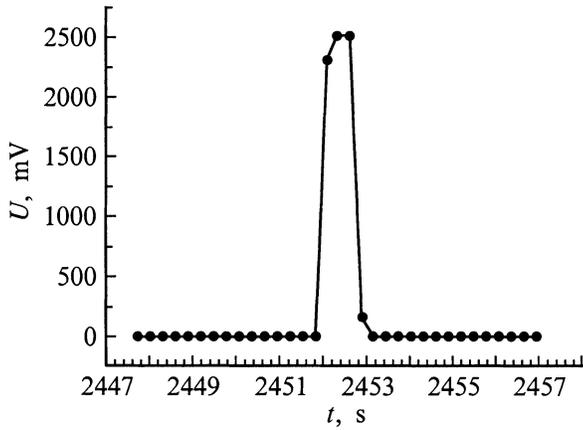


Рис. 4. Максимальный импульс ЭДС, полученный при нагревании монокристалла SmS.

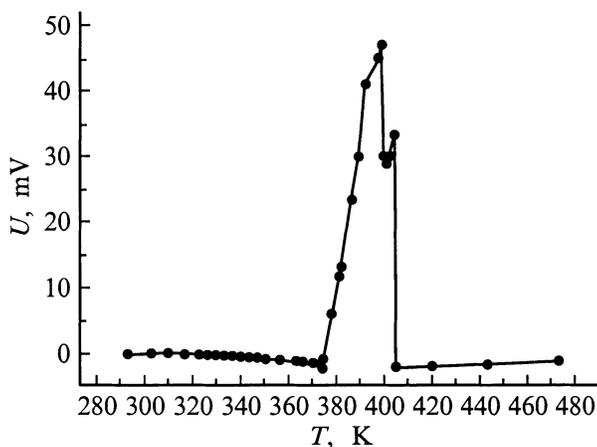


Рис. 5. Температурная зависимость ЭДС, возникающей при нагревании монокристалла SmS.

Максимальная величина выброса ЭДС, которую удалось зарегистрировать в настоящей работе, равнялась 2.5 V при длительности импульса 1.3 s (рис. 4). Импульс имел место при температурах торцевых областей образца 445 и 480 K. Его возникновение может быть объяснено возникновением большого градиента концентрации электронов проводимости за счет фазового перехода в системе дефектных ионов самария ( $\text{Sm}^{2+} \rightarrow \text{Sm}^{3+} + \bar{e}$ ), происходящего локально вблизи одного из торцов образца. Расчет по формулам электростатики показал, что появление импульса разности потенциалов амплитудой 2.5 V при имеющейся геометрии образца и контактов реально при возникновении фазового перехода в области с радиусом  $\sim 0.2 \mu\text{m}$ .<sup>2</sup> Этот второй механизм генерации ЭДС более чувствителен по сравнению с первым

<sup>2</sup> Рассчитывалась разность потенциалов между двумя точками (места подсоединения проводов к образцу) электростатического поля шара (область образца, в которой происходит фазовый переход), равномерно заряженного по объему с объемной плотностью зарядов  $\rho = 10^{20} \bar{e} \text{cm}^{-3}$ , находящегося в среде с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon = 18$  (полупроводниковый SmS [10]).

к выбору мест подсоединения проводов к образцу, а также к условиям подвода и отвода тепла. Меняя эти параметры эксперимента на более крупном монокристаллическом образце SmS с размерами  $9.5 \times 5 \times 5 \text{ mm}$  и  $n = 2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , нам удалось получить генерацию в непрерывном режиме с величиной сигнала до  $\sim 50 \text{ mV}$  (рис. 5). Можно полагать, что этот сигнал представлял собой огибающую большого числа импульсных сигналов. Температурная область проявления эффекта 375–405 K сдвинута в область низких температур по сравнению с наблюдавшейся в [1], что согласуется с предлагаемой моделью, так как величина  $n$  в данном образце выше, чем в образце работы [1].

Таким образом, при нагревании монокристаллов SmS имеет место эффект генерации ЭДС. Эффект связан с изменением валентности ионов самария в результате фазового перехода моттовского типа в системе примесных (междоузельных) ионов  $\text{Sm}^{2+}$ . ЭДС возникает по двум причинам: 1) вследствие возникновения градиентов температуры в образце из-за поглощения и выделения энергии фазового перехода; 2) вследствие возникновения градиентов концентрации электронов проводимости из-за изменения валентности  $\text{Sm}^{2+} \leftrightarrow \text{Sm}^{3+} + \bar{e}$ . Полученные результаты, в частности, данные, представленные на рис. 4, позволяют надеяться на возможность применения рассмотренного эффекта для преобразования тепловой энергии в электрическую.

Авторы благодарны А.В. Голубкову за предоставление монокристаллов SmS, а М.В. Романовой — за паспортризацию образцов.

## Список литературы

- [1] М.М. Казанин, В.В. Каминский, С.М. Соловьёв. ЖТФ **71**, 5, 144 (2000).
- [2] С.И. Гребинский, В.В. Каминский, А.В. Рябов, Н.Н. Степанов. ФТТ **24**, 6, 1874 (1982).
- [3] И.А. Смирнов, В.С. Оскотский. УФН **124**, 2, 241 (1978).
- [4] В.В. Каминский, А.А. Виноградов, Н.Н. Степанов, И.А. Смирнов. Письма в ЖТФ **9**, 10, 624 (1983).
- [5] В.В. Каминский, Ш. Лани. ЖТФ **68**, 3, 53 (1998).
- [6] В.В. Каминский, В.А. Капустин, И.А. Смирнов. ФТТ **22**, 3568 (1980).
- [7] А.В. Голубков, Н.Ф. Картенко, В.М. Сергеева, И.А. Смирнов. ФТТ **20**, 1, 228 (1978).
- [8] В.В. Каминский, Ю.Ф. Соломонов, В.Е. Егоров, Б.И. Смирнов, И.А. Смирнов. ФТТ **18**, 10, 3135 (1976).
- [9] В.В. Каминский. ФТТ **20**, 6, 1742 (1976).
- [10] V. Zelezny, J. Petzelt, V.V. Kaminski, M.V. Romanova, A.V. Golubkov. Sol. State Commun. **72**, 1, 43 (1989).