

03,19

Структурные особенности строения поликристаллов полупроводникового SmS в области гомогенности

© В.М. Егоров¹, Fei Wang², В.В. Каминский¹, Shinji Hirai², Н.В. Шаренкова¹

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

² Muroran Institute of Technology, Muroran, Hokkaido, Japan

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

(Поступила в Редакцию 21 июня 2011 г.)

Исследована структура и тепловые свойства поликристаллических образцов моносulfида самария в области гомогенности (Sm_{1+x}S при $0 < x < 0.17$). Измерены рентгеноструктурные параметры, пористость образцов и их связь с термодинамическими параметрами фазового перехода первого рода при температурах 240–260 К в Sm_{1+x}S . Высказано предположение, что измеряемые наноразмерные поры соответствуют промежуткам между разориентированными областями когерентного рассеяния рентгеновского излучения. Показано, что максимум поглощаемой тепловой энергии достигается в случае, когда объем поры сравнивается с объемом зародыша новой фазы sulfида самария, вычисленным из термодинамических соотношений.

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

Полупроводниковый моносulfид самария в области гомогенности имеет кристаллическую структуру типа NaCl с постоянной решетки $a = 5.965\text{--}5.973 \text{ \AA}$ [1]. В работах [2–4] методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) было обнаружено и исследовано теплопоглощение в образцах Sm_{1+x}S , наблюдающееся при температурах 240–260 К. Показано, что ответственными и за его появление являются коллективные забросы электронов в зону проводимости с примесных донорных уровней, наличие которых обусловлено нахождением некоторых ионов самария вне регулярных узлов подрешетки самария: в междоузлиях и в вакансиях подрешетки серы. В [5] показано, что концентрация этих дефектных ионов связана с размером областей когерентного рассеяния (ОКР) рентгеновского излучения в образце. Наличие такой корреляции наводит на мысль, что другие свойства SmS должны зависеть от сверхструктурных особенностей строения образцов. В настоящей работе исследовалась связь между величиной ОКР, пористостью образца и термодинамическими параметрами эффекта теплопоглощения. Отыскание таких корреляций важно по той причине, что поглощение тепла является одним из ключевых пунктов преобразования тепловой энергии в электрическую на основе термо voltaического эффекта в SmS [6].

Для выявления структурных особенностей исследовались поликристаллические образцы Sm_{1+x}S , где $x = 0.02; 0.03; 0.04; 0.05; 0.08$ с размерами $\sim 7 \times 7 \times 15 \text{ mm}^3$. Изготавливались методом синтеза из простых веществ Sm и S с последующим брикетированием и отжигом при $T = 1600^\circ\text{C}$ [7]. Эндотермический эффект исследовался на тех же образцах, что и в [4] с составами, соответствующими $0 < x < 0.17$, а также с

дефицитом Sm ($x = -0.02$). Экспериментальные данные по теплопоглощению были получены с помощью методов ДСК на установке DSC-2 „Perkin-Elmer“, как и в [4]. По ним рассчитывались термодинамические параметры фазового превращения. Методом газовой сорбции с применением азота исследовались поры с размерами несколько нанометров. Измерения проводились на установке Autosorb с расчетом линейных размеров (l) и суммарного объема пор (V) по методам Saito–Foley (SF) и Horvath–Kavazoe (HK) [8], предполагающих цилиндрическую и клиновидную формы пор. Были измерены также постоянные кристаллической решетки образцов и линейные размеры ОКР (L) в различных кристаллографических направлениях. Величины ОКР рассчитывались из данных рентгеноструктурного анализа по методу Селякова–Шеррера [9].

На рис. 1 представлены полученные в настоящей работе зависимости усредненного значения линейного размера ОКР (L) (кривая 1), измеренного по различным кристаллографическим направлениям ([111], [200], [220]), и линейного размера пор (l) (кривая 2), рассчитанного по методу SF, от состава поликристаллического образца Sm_{1+x}S . Видно, что размеры областей с идеальной кристаллической структурой (ОКР), в которых поры отсутствуют, превосходят размеры пор в 20–30 раз. Очевидно, измеряемые наноразмерные поры расположены в промежутках между кластерами, размеры которых определяются величиной ОКР.

На рис. 2 представлена также полученная в настоящей работе зависимость суммарного объема пор в образце от состава. Она имеет немонотонный характер и изменяется в пределах двух порядков, в то время как размер пор варьируется в пределах 10%. Это дает

возможность оценить ход зависимости концентрации пор (n) от состава образца, исходя из соотношения $n \sim V/l^3$, где l — линейный размер пор.

Ход полученной зависимости концентрации пор от состава, как видно из рис. 3, кривая 1, также имеет немонотонный характер, и форма этой зависимости и расположение максимума хорошо коррелируют с пред-

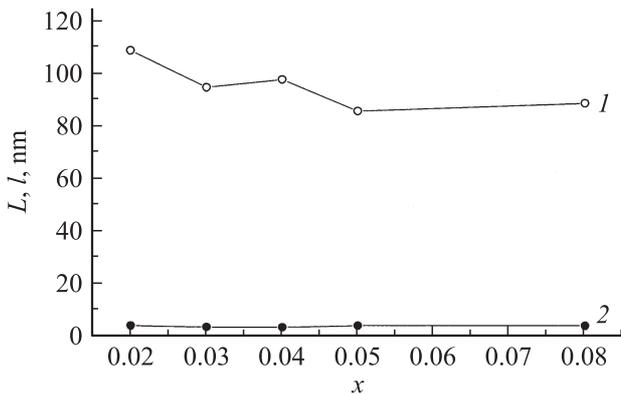


Рис. 1. Зависимости усредненного значения линейного размера ОКР (1) и линейного размера пор (2) от состава поликристаллического образца $Sm_{1+x}S$.

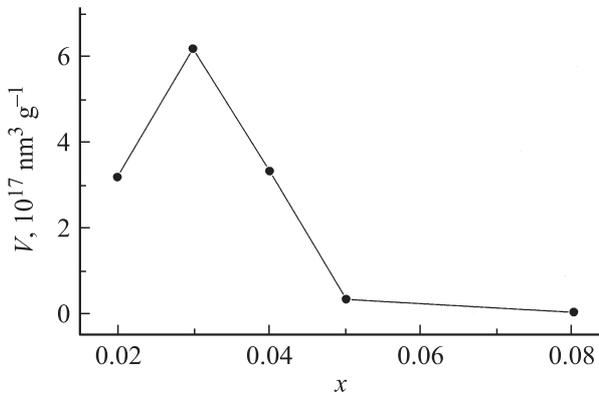


Рис. 2. Зависимости суммарного объема нанопор от состава поликристаллических образцов $Sm_{1+x}S$.

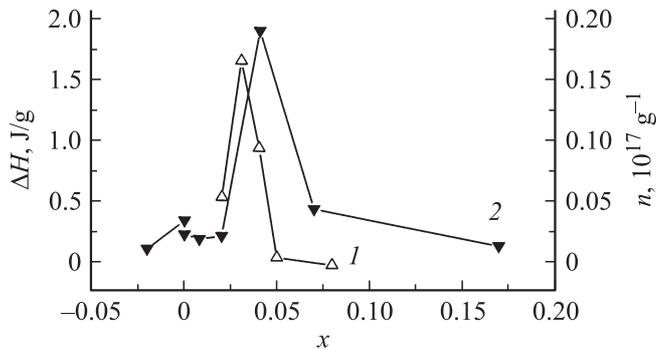


Рис. 3. Зависимости концентрации нанопор (1) и величины эндотермического эффекта (2) от состава поликристаллических образцов $Sm_{1+x}S$.

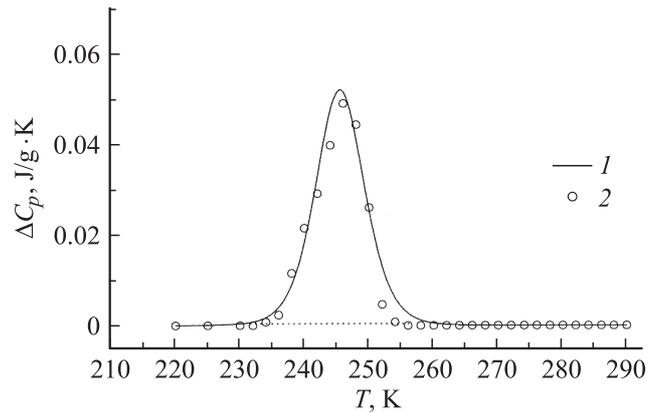


Рис. 4. Экспериментальная кривая ДСК (1) и расчетная зависимость (2) избыточной теплоемкости от температуры, полученные при нагревании образца состава $Sm_{1.07}S$.

ставленной на этом же рисунке (кривая 2) зависимостью величины эндотермического эффекта от состава. Такая корреляция находит свое объяснение в предположении, что новая фаза возникает на границах пор. В пользу этого предположения говорят два факта. Во-первых, фазовые переходы первого рода начинаются, как правило, на границе раздела фаз. Во-вторых, дефектные (избыточные) ионы самария находятся на границах ОКР [5]. Для проверки этой гипотезы необходимо сравнить размеры пор с полученными из независимых экспериментальных данных размерами областей материала, в которых возникает новая фаза. Такую возможность дают термодинамические расчеты, проведенные по результатам измерения теплопоглощения.

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 К. На рис. 4 приведена в качестве примера кривая ДСК, полученная при нагревании поликристаллического образца $Sm_{1.07}S$. На рисунке виден эндотермический пик с температурой $T_{max} = 246$ К, по своей остроте и форме соответствующий фазовому переходу первого рода, как и в случае монокристаллического образца [2]. Энтальпия этого перехода (ΔH), пропорциональная площади пика, оказалась равна 0.46 J/g. Энтропия (ΔS), рассчитываемая по изменению теплоемкости $\Delta C_p(T)$ по соотношению $\Delta S = \int \Delta C_p(T) d \ln T$, равна $0.0019 \text{ Jg}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Аналогичные пики наблюдались и для всех указанных выше составов образцов $Sm_{1+x}S$. Полученные по ним термодинамические параметры приведены в таблице.

Важная информация о структурных характеристиках обнаруженного эндотермического эффекта может быть получена при анализе формы пиков теплоемкости на основании имеющихся в настоящее время теорий фазовых переходов. Анализ пиков, обнаруженных при нагревании на температурной зависимости теплоемкости образцов $Sm_{1+x}S$, проводили согласно термодинамической теории

Термодинамические параметры фазового перехода первого рода в Sm_{1+x}S

x	T_0, K	B	$\Delta C_{\max}, \text{J/gK}$	$\Delta H, \text{J/gK}$	$q, \text{J/gK}$	$\Delta S, \text{J/gK}$	ω, nm^3
-0.02	240.5	160	0.018	0.121	0.108	0.0005	800
0	238	200	0.070	0.353	0.334	0.0015	340–360
0.008	248.5	130	0.028	0.206	0.215	0.0008	360
0.02	248	100	0.026	0.232	0.260	0.0009	230
0.04	260	70	0.120	1.921	1.783	0.0074	20
0.07	245.5	105	0.055	0.459	0.515	0.0019	120
0.17	251.5	120	0.022	0.170	0.184	0.0007	400

самосогласованного поля [10–13] применительно к Λ -образным 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 объектов перехода ω . 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 [14,15].

Оказалось, что размеры устойчивых зародышей ω можно определить из формы пиков на кривых ДСК, т.е. зависимостей изменения теплоемкости от температуры $\Delta C_p(T)$. В работе [16] получено соотношение для температурной зависимости теплоемкости при размытом фазовом переходе в виде

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

где T_0 — температура фазового перехода первого рода, ΔC_m — максимальное значение теплоемкости при $T = T_0$, B — атермический параметр.

Расчет теплоемкости по соотношению (1) проводился с целью 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} и ΔC_{\max} с теоретическими параметрами T_0 и ΔC_m (см. таблицу). На рис. 4 показан результат расчета теплоемкости образца $\text{Sm}_{1.07}\text{S}$ на основании значений ΔC_m и T_0 , представленных в

таблице, в сравнении с экспериментальной кривой. Для образцов с другими составами были проведены аналогичные расчеты. 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 проведения 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 ΔC_m

$$\Delta C_m = q_0 B / 4T_0, \quad (2)$$

(q_0 — теплота превращения [15]) и элементарным объемом превращения ω

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

где k — постоянная Больцмана, ρ — плотность. Параметр B является структурно чувствительным, поскольку определяет в материалах с размытыми фазовыми переходами объемы зародышей новой фазы [12]. Из соотношения (2) можно найти значения удельной теплоты (энтальпии) превращения, из соотношения (3) — элементарный объем превращения ω (плотность кристаллов Sm_{1+x}S $\rho \sim 5.7 \text{g/cm}^3$).

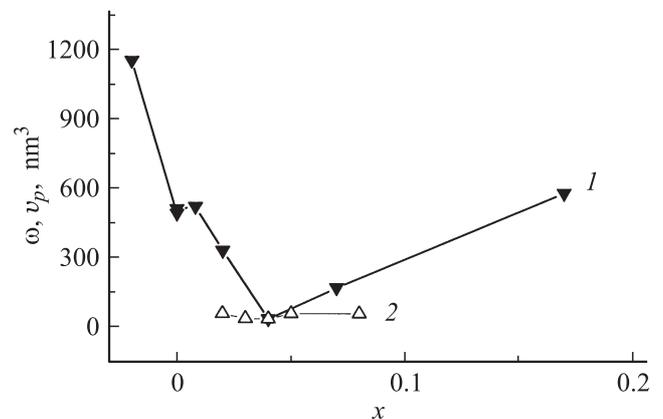


Рис. 5. Зависимости элементарного объема зародыша новой фазы (I) и объема поры (2) от состава образца Sm_{1+x}S .

Результаты расчета ω по этим соотношениям представлены на рис. 5. Для сравнения на этом же рисунке показаны объемы индивидуальных пор v_p , определенные по соотношению $v_p \sim l^3$, где l — линейный размер пор, оцененный как среднее арифметическое от величин, полученных SF и НК методами. Сравнение величин ω и v_p показывает, что по мере увеличения количества избыточного самария в материале зависимость $v_p(x)$ изменяется слабо в сравнении с зависимостью $\omega(x)$. Последняя имеет резко выраженный минимум при $x = 0.04$, при этом элементарный объем превращения практически совпадает, как это видно из рис. 5, с объемом индивидуальной поры, т.е. $\omega(x) = v_p(x)$.

Таким образом, в работе показано, что в поликристаллических образцах моносulfида самария в области гомогенности количество поглощаемой тепловой энергии (эндотермический эффект при $T = 240\text{--}260\text{ К}$) зависит от концентрации нанопор и достигает максимального значения в случае, когда концентрация максимальна. При этом объем поры сравнивается с объемом зародыша новой фазы sulfида самария, вычисленным из термодинамических соотношений.

Авторы благодарны А.В. Голубкову и Г.А. Каменской за изготовление образцов.

Список литературы

- [1] Н.В. Шаренкова, В.В. Каминский, А.В. Голубков, Л.Н. Васильев, Г.А. Каменская. ФТТ **47**, 598 (2005).
- [2] В.М. Егоров, В.В. Каминский. ФТТ **51**, 1521 (2009).
- [3] В.М. Егоров, В.В. Каминский, А.В. Голубков. ФТТ **53**, 2072 (2011).
- [4] В.М. Егоров, В.В. Каминский, М.В. Романова, А.В. Голубков. ЖТФ, в печати.
- [5] Н.В. Шаренкова, В.В. Каминский, М.В. Романова, Л.Н. Васильев, Г.А. Каменская. ФТТ **50**, 1158 (2008).
- [6] В.В. Каминский, А.В. Голубков, М.М. Казанин, И.В. Павлов, С.М. Соловьёв, Н.В. Шаренкова. Пат. на изобр. № 2303834. Термоэлектрический генератор (варианты) и способ изготовления термоэлектрического генератора. Приоритет изобр. 22.06.2005.
- [7] 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.
- [8] P. Klobes, K. Meyer, R.G. Munro. Porosity and Specific Surface Area Measurements for Solid Materials. National Institute of Standards and Technology. Technology Administration, U.S. Department of Commerce. Special Publication 960–17.
- [9] С.С. Горелик, Л.Н. Расторгуев, Ю.А. Скаков. Рентгенографический и электронографический анализ. Металлургия, М. (1970). 368 с.
- [10] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Статистическая физика. Наука, М. (1976). 768 с.
- [11] Б.Н. Ролов, В.Э. Юркевич. Физика размытых фазовых переходов. Изд-во Ростовского гос. ун-та, Ростов (1983). 342 с.
- [12] Г.А. Малыгин. УФН **171**, 187 (2001).
- [13] M.E. Fisher. The Nature of critical Points. Colorado: University of Colorado Press, USA (1965). М. Фишер. Природа критического состояния. Мир, М. (1973). 382 с.
- [14] В. Кендиг. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. ИЛЛ, М. (1960). 264 с.
- [15] В.Я. Фришберг. Изв. АН СССР. Сер. физ. **47**, 698 (1983).
- [16] Г.А. Малыгин. ФТТ **43**, 1911 (2001).