

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОПЕРЕНОСА В Sm_3S_4

© Л.Н.Васильев, В.В.Каминский, М.В.Романова

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия
(Поступила в Редакцию 20 ноября 1995 г.
В окончательной редакции 20 декабря 1995 г.)

Целью настоящей работы является уточнение механизма электропереноса в Sm_3S_4 , исследованного ранее в общих чертах в [1,2]. Исследования проводились на четырнадцать различных моно- и поликристаллических образцах, изготовленных по методике [3], имевших номинально стехиометрический состав и постоянные кристаллической решетки, лежащие в интервале типичных для Sm_3S_4 значений. Исходя из особенностей электрических свойств, образцы можно условно разделить на четыре группы. В таблице приведены параметры четырех образцов, наиболее ярко отражающих их специфику.

Снятые на постоянном токе температурные зависимости электропроводности $\alpha(T)$ для этих образцов представлены на рис. 1. Кривые для образцов группы № 4 во всем интервале температур несут активационный характер ($E_a = 0.13\text{eV}$). Для остальных образцов $E_a \approx 0.13\text{eV}$ лишь при $120 \leq T \leq 300\text{K}$, а при $T < 120\text{K}$ E_a постепенно уменьшается. Частотные зависимости электропроводности (вставка на рис. 2) приближаются по своей форме к виду $\alpha \sim f^{0.8}$ [4], что указывает на наличие перескоковой проводимости. Для сравнения показана аналогичная зависимость для поликристалла SmS (кривая 2), где перескоки отсутствуют. С целью выяснения наличия вклада зонной проводимости в электропроводность мы попытались измерить холловскую концентрацию носителей тока n_H . Это удалось лишь для некоторых монокристаллических образцов и при наиболее высоких температурах. Результаты для образца № 1 приведены на вставке а на рис. 1. Как видно, изменение α с $E_a = 0.069\text{eV}$ при $T > 240\text{K}$ примерно пропорционально изменению n_H , что характерно для зонной проводимости. На существенность вклада зонной проводимости в электроперенос указывают также сравнительно невысокие n_H и большие величины коэффициента пьезосопротивления всестороннего сжатия π_g (см. таблицу), характерные для случая зонной проводимости. Можно предположить, что в Sm_3S_4 имеются два конкурирующих типа проводимости: перескоковый и зонный, причем при более высоких температурах превалирует зонная проводимость. Условными границами областей температур с разными механизмами электропереноса могут служить температуры излома на кривых (рис. 1). Изломы при $T = 110\text{--}120\text{K}$ наблюдались и

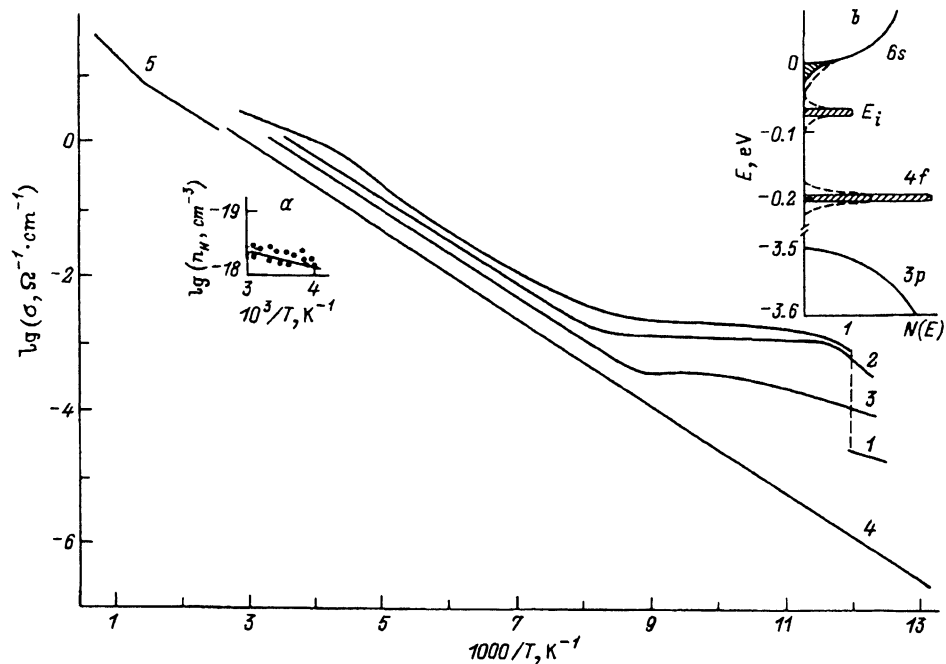


Рис. 1. Температурные зависимости электропроводности различных образцов Sm_3S_4 , измеренные на постоянном токе.

Номера 1-4 соответствуют номерам образцов в таблице, 5 — по данным [6]. На вставке а — температурная зависимость холловской концентрации носителей тока для образца, соответствующего кривой 1. На вставке б — схема зонной структуры Sm_3S_4 : заштрихованы области локализованных состояний, штриховыми линиями показано размытие этих областей в менее совершенных образцах.

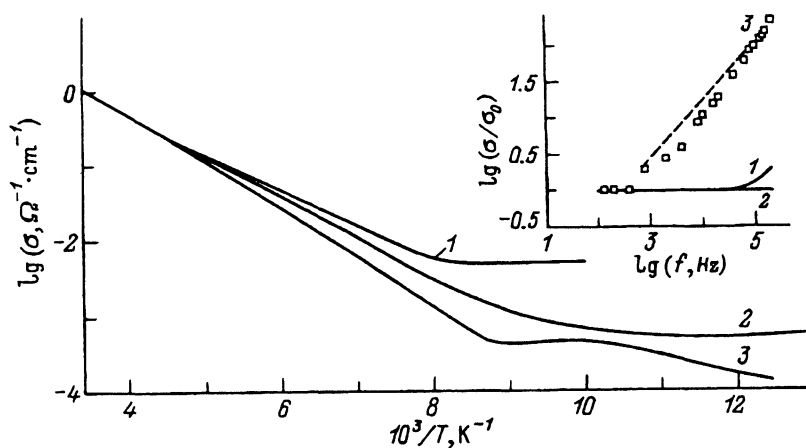


Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности образца Sm_3S_4 (№ 3), снятые на различных частотах.

(kHz): 1 — 200, 2 — 20, 3 — 0. На вставке — частотные зависимости электропроводности объемных поликристаллических образцов Sm_3S_4 (1) и SmS (2) при $T = 300\text{ K}$, а также монокристалла Sm_3S_4 (3) ($T = 77\text{ K}$), штриховая линия соответствует зависимости $\alpha \sim f^{0.8}$.

Электропроводность (α), холловские подвижности u_H и концентрация n_H носителей тока, коэффициент пьезосопротивления всестороннего сжатия π_g и постоянная кристаллической решетки a образцов Sm_3S_4 при $T = 300 \text{ K}$

Номер образца	α , $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	u_H , $\text{cm}^2 \text{V} \cdot \text{s}$	n_H , cm^{-3}	π_g , 10^{-4} МПа^{-1}	a , Å	Тип образца
1	1.34	5.5	$1.5 \cdot 10^{18}$	7.3	8.538 ± 0.001	Монокристалл
2	1.25	1.77	$4.4 \cdot 10^{18}$	7.3	8.5396 ± 0.0005	»
3	1.12	$\leq 4 \cdot 10^{-2}$	$\geq 2 \cdot 10^{20}$	8.2	8.540 ± 0.004	Поликристалл
4	0.67	$\leq 10^{-2}$	$\geq 5 \cdot 10^{20}$	—	—	»

ранее (например, в [1] при $T = 125 \text{ K}$), излом при $T = 240 \text{ K}$ наблюдается нами впервые и, по-видимому, служит границей области проявления зонной проводимости.

Для исследованных образцов Sm_3S_4 были сняты зависимости $\alpha(T)$ на различных частотах (рис. 2). При высоких температурах они имеют активационный характер с $E_a \sim 0.13 \text{ eV}$. При понижении температуры и повышении частоты наблюдается уменьшение E_a вплоть до нуля. Такое поведение α можно объяснить тем, что при низких температурах ответственным за электроперенос является квантово-механическое туннелирование $4f$ -электронов между соседними ионами Sm^{2+} и Sm^{3+} . Вероятность таких перескоков зависит от частоты и не зависит от температуры [4]. Аналогичное объяснение поведения α на переменном токе дано в [5] для Sm_3Se_4 .

Относительно наличия и величины изломов $\alpha(T)$ для различных образцов (рис. 1) можно сказать следующее. Sm_3S_4 обладает широкой областью гомогенности в сторону недостатка Sm . Поэтому номинально стехиометрический по составу образец может иметь локальные неоднородности в распределении ионов Sm по объему. В результате имеется часть ионов Sm , находящихся либо в междоузлиях, либо в узлах серы, и соответствующее им количество вакансий в катионной подрешетке, число которых зависит от технологии приготовления образца. По вакансиям также может осуществляться перескоковая проводимость вследствие образования хвостов плотности локализованных состояний вблизи дна зоны проводимости [3]. Величина вклада перескоковой проводимости в электроперенос в различных образцах различна, что отражается на форме кривых. Этот вклад минимален в наиболее совершенных образцах (группа № 1).

На кривой 5 (рис. 1) представлена зависимость $\alpha(T)$ при $T > 400 \text{ K}$, полученная в [6]. Если предположить, что высокотемпературный участок ($T > 720 \text{ K}$) с $E_a \sim 0.2 \text{ eV}$ связан с тепловыми забросами с $4f$ -уровней в зону проводимости, то можно изобразить схему зонной структуры Sm_3S_4 так, как показано на вставке b на рис. 1. Локализованные состояния $E_i \sim 0.07 \text{ eV}$, по-видимому, связаны с ионами Sm , находящимися в междоузлиях. Аналогичная ситуация имеет место в SmS [7]. Изображенное на вставке b на рис. 1 размытие областей локализованных состояний, увеличивающееся в менее совершенных образцах, вызвано наличием соответствующего числа вакансий и происходит согласно модели, примененной ранее к $\text{Ce}_{3-x}\text{S}_4$ [3,4]. Опи-

раясь на данную схему, можно объяснить все особенности электропереноса, наблюдавшиеся в Sm_3S_4 : 1) безактивационное туннелирование $4f$ -электронов (горизонтальные участки кривых на рис. 1,2); 2) проводимость, обусловленную перескоками электронов с $4f$ -уровней на уровни E_i с $E_a \sim 0.13\text{eV}$; 3) зонную проводимость с $E_a \sim 0.07\text{eV}$ при тепловом возбуждении электронов с уровней E_i в зону проводимости (участок $240 < T < 330\text{K}$ на рис. 1 (кривая 1)) (на менее совершенных образцах такая проводимость не наблюдается вследствие перекрытия хвоста зоны проводимости и уровней E_i); 4) зонную проводимость с $E_a \sim 0.2\text{eV}$ при возбуждении электронов с $4f$ -уровней в зону проводимости (кривая 5 на рис. 1, $720 < T < 143\text{K}$). При различных температурах и частотах превалирует тот или иной механизм электропереноса.

В ряде наиболее совершенных монокристаллических образцов при температурах, близких к азотным, был обнаружен скачок α на 1–2 порядка (кривая 1 на рис. 1). Аналогичный скачок наблюдался в Eu_3S_4 и связывался с зарядовым упорядочением ионов Eu^{2+} и Eu^{3+} [3]. В Sm_3S_4 механизм упорядочения можно представить следующим образом. Флуктуации валентности ионов Sm разупорядочивают систему зарядов. Частота этих флуктуаций при понижении температуры от комнатной до азотной уменьшается на несколько порядков [5]. В результате при $T \sim 83\text{--}84\text{K}$ в Sm_3S_4 сильное кулоновское взаимодействие между ионами Sm^{2+} и Sm^{3+} вызывает упорядочение в катионной подрешетке. Оно происходит скачком при уменьшении частоты флуктуаций до некоторого критического значения. В менее совершенных образцах больше дополнительная экранировка кулоновского потенциала ионов электронами, осуществляющими движение по локализованным состояниям дефектов, поэтому в них в рассматриваемом интервале температур зарядового упорядочения не происходит.

Список литературы

- [1] Batlogg B., Kaldis E., Schlegel A., van Schulthess G., Wachter P. Solid State Commun. 19, 673 (1976).
- [2] Смирнов И.А., Парфеньева Л.С., Хуснутдинова В.Я., Сергеева В.М. ФТТ 14, 7, 2412 (1972).
- [3] Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов / Под ред. В.П. Жузе. Л. (1973). 304 с.
- [4] Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М. (1974). 472 с.
- [5] Tamaki A., Goto T., Kunii S., Suzuki T., Fujimura T., Kasuya T. J. Phys. C: Solid State Phys. 18, 31, 5849 (1985).
- [6] Голубков А.В., Сергеева В.М. ЖВХО 26, 6, 45 (1981).
- [7] Васильев Л.Н., Каминский В.В. ФТТ 36, 4, 1172 (1994).