

03,09

Исследование электросопротивления и термоэдс монокристалла моносulfида самария при температурном циклировании в интервале 320–800 К

© Н.Н. Степанов, Г.А. Каменская, С.В. Новиков

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

E-mail: stnick@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 23 октября 2023 г.

В окончательной редакции 23 октября 2023 г.

Принята к публикации 24 октября 2023 г.

Проведено исследование температурных зависимостей электросопротивления R и термоэдс S монокристалла моносulfида самария SmS в двух циклах в интервале 320–800 К. Установлено, что циклическое температурное воздействие оказывает существенное влияние на процессы электропереноса в испытуемом образце, которое обнаруживается в гистерезисных явлениях на зависимостях $\ln[R(10^3/T)]$ и $S(T)$, а также в изменениях характера поведения последних в высокотемпературной области, как вследствие перестроения примесного и экситонного спектров, так и участия в электронном транспорте $5d$ -подзоны зоны проводимости SmS.

Ключевые слова: моносulfид самария, термоэдс, температурное циклирование, электросопротивление, энергия активации, экситоны.

DOI: 10.61011/FTT.2024.01.56931.237

1. Введение

Моносulfид самария (SmS) остается одним из интенсивно изучаемых в течение последних нескольких десятилетий соединений — представителей семейства полупроводниковых монохалькогенидов редкоземельных элементов (РЗЭ). Указанный материал обладает рядом уникальных физико-химических свойств, к каковым относятся, в частности, проходящие в нем структурные и электронные фазовые превращения в широкой термобарической области, а также рекордный по величине тензорезистивный эффект [1–4]. В то же время вопросы строения и эволюции электронного спектра SmS под действием изменяющихся внешних термодинамических параметров, обуславливающих перестройку его кристаллической решетки и изменение электротранспортных свойств, не получили еще окончательного разрешения.

В настоящей работе представлены результаты экспериментального изучения поведения электросопротивления R и термоэдс S монокристалла моносulfида самария в интервале температур 320–800 К. Необходимость подобных исследований была обусловлена тем обстоятельством, что результаты предшествующих высокотемпературных измерений R и S [1,5], выполненных в разное время на монокристаллах SmS, полученных по единому технологическому циклу, существенно различаются. Это относится, в частности, к поведению $S(T)$ монокристаллических образцов SmS в [1] и [5] в перекрываемом диапазоне температур, а также к их зависимостям $\ln R(10^3/T)$, которые различаются положением абсцисс

точек перегиба графиков функций на шкале обратных температур (с весовым множителем 10^3).

На основании изложенного в настоящей работе была поставлена задача верификации полученных ранее данных по изучению температурных зависимостей $R(T)$ и $S(T)$ монокристаллов моносulfида самария путем проведения повторных экспериментов на отдельно синтезированном по отработанной методике (ссылку см. ниже) монокристалле SmS.

В результате проведенного анализа полученных в настоящей работе экспериментальных данных высказываются ряд предположений об особенностях строения электронного спектра и транспортных свойствах носителей заряда в SmS в температурном диапазоне 320–800 К.

2. Методика эксперимента

Монокристаллы SmS стехиометрического состава приготавливались по методике [6]. Образец для исследований размерами $\sim 12 \times 5 \times 2$ мм выкалывался из синтезированного слитка по плоскостям спайности [100] материала.

Параметр кристаллической решетки испытуемого образца, согласно проведенному рентгенофазовому анализу, имел при температуре $T = 300$ К и атмосферном давлении $P = 0.1$ МПа значение $a_{\text{SmS}} = 5.968$ Å; область когерентного рассеяния рентгеновских лучей (ОКР) $L_{\text{SmS}} \sim 2500$ Å, что соответствует достаточно хорошо сформированному монокристаллу. Приведенные параметры полностью идентичны таковым, опубликованным

ранее в [7], включая также присутствие в испытуемом образце небольшого, менее 1%, количества примесей (в основном оксисульфида самария $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$), которые ввиду своей низкой электропроводности не оказывают существенного влияния на электроперенос в SmS.

Удельное электросопротивление и термоэдс SmS составляли при $T = 300$ К и атмосферном давлении, соответственно, $\rho \sim 11 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ и $S \sim -280 \mu\text{V/K}$; испытуемый образец демонстрировал полупроводниковый характер электропроводности ($\partial\rho/\partial T < 0$). В указанных термобарических условиях электроперенос в SmS удовлетворительно описывается в рамках модели зонного спектра [8].

Исследования температурных зависимостей электросопротивления R и термоэдс S монокристаллов SmS в области от 320 до 800 К выполнялись на установке, подробное описание которой приведено в [9]. В режиме температурного циклирования („нагрев-охлаждение“) было проведено два цикла измерений R и S .

Изучение температурного хода электросопротивления R монокристалла SmS осуществлялось четырехзондовым методом на переменном токе с использованием прижимных подпружиненных платиновых контактов. Аналогичным образом двумя Pt-Pt/Rh термопарами измерялись температуры и градиент температур вдоль максимального размера образца; регистрируемые в процессе эксперимента величины термоэдс S испытуемого материала рассчитывались с учетом термоэдс Pt (описание методики измерений см. в [9]).

3. Результаты измерений

На рис. 1 представлены зависимости логарифма электросопротивления R монокристалла SmS от обратной температуры с весовым множителем 10^3 для двух термических циклов измерений (термоциклов). Отметим тот факт, что по завершении первого термоцикла электросопротивление испытуемого образца возросло примерно на 4.5%. В результате повторного термоцикла прирост R SmS не превышал 3%.

На рис. 2 приведены температурные зависимости термоэдс SmS для двух термоциклов. Из рисунка видно, что в первом термоцикле кривые S нагрева и охлаждения образца существенно расходятся при низких температурах. При этом термоэдс образца в ходе охлаждения значительно возрастает по модулю. Во втором термоцикле кривые S при нагреве и охлаждении материала не сильно разнятся друг от друга, однако величины термоэдс при нагреве несколько превосходят таковые при охлаждении. Рассмотрим возможные причины изменений R и S SmS в результате проведенных экспериментов.

4. Анализ полученных результатов

Циклическое высокотемпературное воздействие на образец SmS оказывает существенное влияние на струк-

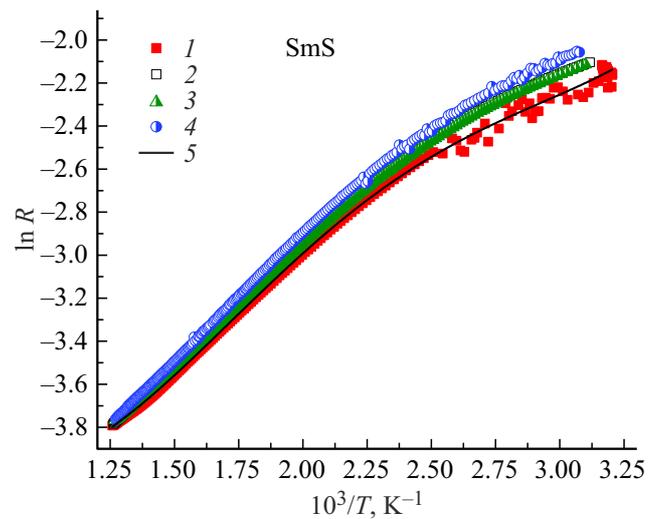


Рис. 1. Температурные зависимости $\ln R$ монокристалла SmS от обратной температуры с весовым множителем 10^3 для двух циклов измерений 1 — нагрев 1 цикл, 2 — охлаждение 1 цикл, 3 — нагрев 2 цикла, 4 — охлаждение 2 цикла, 5 — полиномиальная аппроксимационная линия.

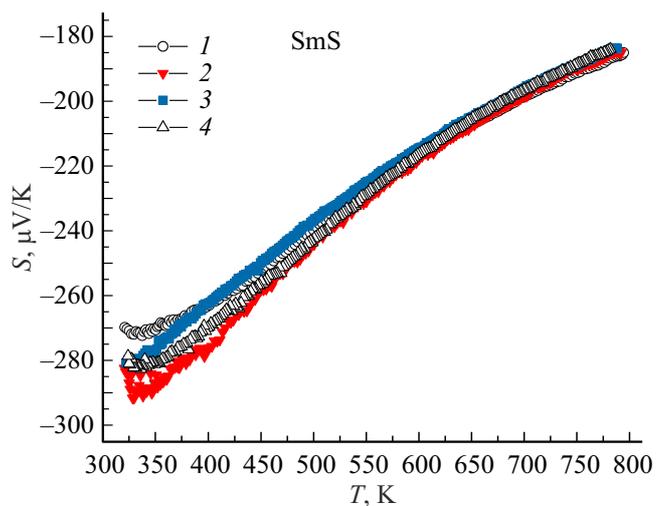


Рис. 2. Температурные зависимости термоэдс SmS для двух термоциклов 1 — нагрев 1 цикл, 2 — охлаждение 1 цикл, 3 — нагрев 2 цикла, 4 — охлаждение 2 цикла.

туру дефектов кристаллической решетки, одновременно перестраивая спектр донорных и акцепторных состояний в указанном соединении [10]. В свою очередь, изменения спектра энергетических состояний в запрещенной зоне SmS влияет на характеристики температурных зависимостей коэффициентов переноса. Так, рис. 1 демонстрирует возрастание электросопротивления R относительно его исходной величины по окончании процедуры измерений в первом термоцикле. Установленный факт может быть обусловлен несколькими причинами. Во-первых, в результате разогрева образца в вакууме при высоких температурах происходит испарение атомов

серы с его поверхности и, соответственно, возникает компенсирующий убыль анионов диффузионный поток из объема образца. Во-вторых, образовавшиеся в объеме образца вакансии серы заполняются катионами самария, ранее располагавшимися в междуузлиях кристаллической решетки. Возможность подобного процесса обосновывалась в [10]. Поскольку переход катионов самария из междуузлий на вакантные позиции в подрешетке серы оказывается энергетически выгодным, ионизационный потенциал $4f$ -электронов Sm^{2+} , перешедших на позиции анионов регулярной кристаллической решетки, возрастает. Последнее обстоятельство приводит к снижению концентрации носителей тока в зоне проводимости и, следовательно, к росту удельного электросопротивления образца SmS в исходных температурных условиях. Имеет место также диффузия в материал легких неметаллов (кислород, азот, углерод) из остаточной атмосферы в термостате, при этом последние, образуя химические связи с катионами, блокируют их возможность активировать электроны в зону проводимости [7]. В последующем термоцикле ситуация в общих чертах повторяется, с той лишь разницей, что в анионной подрешетке остаются, по-видимому, свободные вакансии, а также таковые, заполненные упомянутыми легкими неметаллами (O, N, C), отвечающие за частичную компенсацию электронов проводимости. Аргументы в пользу справедливости этого предположения (дополнительно к данным [7,10]) будут представлены ниже при анализе экспериментально полученных данных $S(T)$. Отметим также, что случае снижения концентрации междуузельных катионов в образце зарядо- и массоперенос в последнем при нагреве в вакууме будет осуществляться в основном в анионной подсистеме.

Вернемся к рассмотрению зависимостей $\ln[R(10^3/T)]$ SmS . Анализ соответствующих им графиков (рис. 1) обнаруживает на последних аномалии в виде перегибов при различных температурах. Для понимания причин проявления обнаруженных на графиках $\ln[R(10^3/T)]$ особенностей продифференцируем указанные функции по обратной температуре с весовым множителем 10^3 в областях их определения и построим температурные зависимости производных $\partial R/[R\partial(10^3/T)]$, совпадающих с точностью до постоянного множителя $k_B \cdot 10^3$ (k_B — постоянная Больмана) с таковыми локальной энергии активации $E_a(T)$ свободных носителей тока в SmS .

Зависимости $E_a(T)$ SmS , рассчитанные на основе экспериментальных данных, полученных в первом термоцикле, представлены на рис. 3. Анализ совокупности данных $E_a(T)$ подтверждает в целом модель электропереноса в SmS в температурном интервале 320–500 К посредством активации электронов с донорных уровней с глубиной залегания 0.03–0.06 eV относительно дна зоны проводимости [8], или согласно более ранним данным [1] — 0.04–0.07 eV.

В температурной области 500–550 К в SmS наблюдается некоторая стабилизация значений E_a на уровне ~ 0.08 eV (рис. 3). Отметим, что ранее в интервале

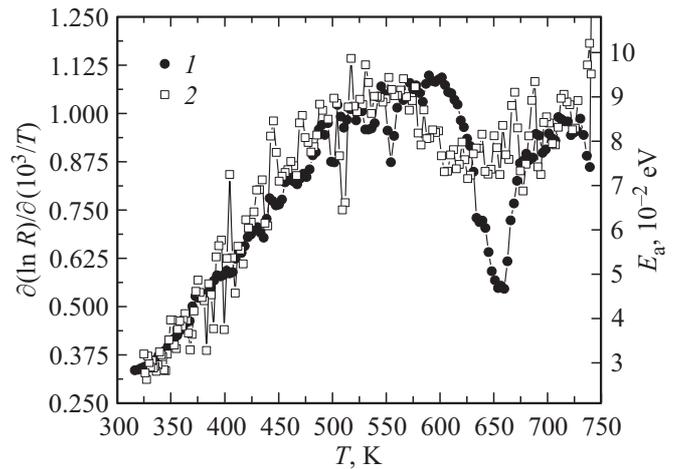


Рис. 3. Температурная зависимость локальной энергии активации свободных носителей тока в SmS . 1 — нагрев, 2 — охлаждение.

490–500 К в моносulfиде самария был обнаружен эндотермический эффект [11]. Совокупность приведенных фактов вкупе с теоретическими разработками экситонной модели фазового перехода в SmS [12] позволяет выдвинуть предположение об образовании в запрещенной зоне соединения экситонных состояний, обусловленных $4f5d$ -кулоновским взаимодействием электронов и вакансий.

По мере роста температуры образца выше 550 К в его электронной подсистеме наравне с образованием экситонов разворачивается процесс разрушения последних, сопровождаемый переходом электронов в зону проводимости, сформированную $6s$ - и $5d$ -волновыми функциями Sm [2]. При температурах, превышающих 600 К, процесс распада экситонной системы приобретает лавинообразный характер, что видно по обрушению величины локальной энергии активации носителей тока в узком температурном интервале $600 < T < 650$ К. Последующее увеличение температуры образца (до 750 К) приводит к постепенному увеличению E_a .

Гистерезис, наблюдаемый в термоцикле на зависимостях $E_a(T)$ (рис. 3) объясняется тем обстоятельством, что в температурной области собственной нестабильности спектр экситонных состояний не может быть сформирован и для его восстановления температура в образце должна опуститься до приемлемого уровня.

Обратимся к анализу температурных зависимостей термоэдс SmS (рис. 2). В процессе нагрева образца в первом термоцикле наблюдается рост термоэдс, усиливающийся вплоть до точки перегиба функции $S(T)$ в окрестности ≈ 575 К. Приведенная величина была определена из графика производной $\partial S(T)/\partial T$, представленного на рис. 4. Из анализа данных рис. 2, 4 следует, что в интервале температур 680–800 К наблюдается равномерное замедление роста термоэдс SmS . Полученные экспериментальные данные дают основа-

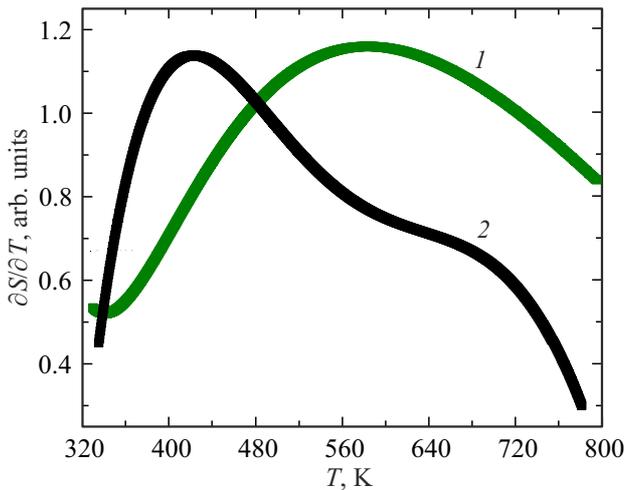


Рис. 4. Температурная зависимость производной термоэдс $\partial S/\partial T$ образца SmS в первом цикле измерений (полиномиальные аппроксимации). 1 — нагрев, 2 — охлаждение.

ние полагать, что подобное поведение $S(T)$ в указанном температурном интервале обусловлено началом ускоренного заполнения носителями заряда „тяжелой“ $5d$ -подзоны зоны проводимости SmS, расположенной несколько выше „легкой“ $6s$ -подзоны [13]. В процессе охлаждения образца скорость изменения величины термоэдс резко снижается в интервале $580 \leq T \leq 700$ К в силу невозможности формирования экситонных уровней по причине, указанной выше.

Охлаждение образца ниже 580 К открывает возможность для восстановления экситонного спектра, однако дальнейшее снижение температуры приводит к постепенному распаду экситонных состояний и переходу электронов в основное $4f$ -состояние, одновременно на локализованные состояния уходят и электроны из зоны проводимости. Есть основания полагать, что в температурной области вблизи 420 К наблюдается переход от заполнения локализованных состояний с энергией активации $E_a \approx 0.055$ eV к таковым с $E_a \approx 0.045$ eV.

Во втором термоцикле измерений характер зависимостей $R(T)$ и $S(T)$ практически не меняется, однако амплитуды гистерезисов указанных кинетических коэффициентов несколько уменьшились, что говорит, во-первых, о наличии некоторой концентрации акцепторных уровней в запрещенной зоне, снижающих значения термоэдс SmS по модулю, и, во-вторых, о постепенной стабилизации спектра носителей заряда.

5. Заключение

В результате проведенных исследований по изучению температурных зависимостей кинетических коэффициентов R и S в монокристалле SmS в интервале 320–800 К в двух температурных циклах измерений показано существенное влияние на параметры элек-

тропереноса циклических температурных воздействий. Для интерпретации полученных результатов привлекается качественная модель происходящей под действием температуры перестройки спектров как примесных, так и экситонных состояний в SmS, а также известная двухуровневая схема строения зоны проводимости указанного соединения.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] 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.
- [2] И.А. Смирнов, В.С. Оскотский. УФН **124**, 2, 241 (1978).
- [3] T. Le Bihan, S. Darracq, S. Heathman, U. Benedict, K. Mattenberger, O. Vogt. J. Alloys Compd. **226**, 1–2, 143 (1995).
- [4] В.В. Каминский, М.В. Романова. Приборы и системы управления **8**, 28 (1988).
- [5] М.М. Казанин, В.В. Каминский, С.М. Соловьев. ЖТФ **70**, 5, 136 (2000).
- [6] А.В. Голубков, В.М. Сергеева. В сб.: Физика и химия редкоземельных полупроводников (Химия и технология) / Отв. ред.: А.А. Самохвалов, Г.П. Скорняков. АН СССР УНЦ, Свердловск. (1977). С. 28.
- [7] Л.Н. Васильев, В.В. Каминский, М.В. Романова, Н.В. Шаренкова, А.В. Голубков. ФТТ **48**, 10, 1777 (2006).
- [8] А.В. Голубков, Е.В. Гончарова, В.А. Капустин, М.В. Романова, И.А. Смирнов. ФТТ **22**, 12, 3561 (1980).
- [9] А.Т. Бурков, А.И. Федотова, А.А. Касьянов, Р.И. Пантелеев, Т. Накама. Науч.-тех. вестн. информационных технологий, механики и оптики **15**, 2, 173 (2015).
- [10] В.В. Каминский, А.В. Голубков, Л.Н. Васильев. ФТТ **44**, 8, 1501 (2002).
- [11] В.М. Егоров, В.В. Каминский. ФТТ **51**, 8, 1521 (2009).
- [12] К.А. Кикоин. ЖЭТФ **85**, 3, 1000 (1983).
- [13] Е.В. Шадрин, Л.С. Парфеньева, В.И. Тамарченко, О.С. Грязнов, В.М. Сергеева, И.А. Смирнов. ФТТ **18**, 8, 2380 (1978).

Редактор Т.Н. Василевская