

## Низкотемпературная проводимость сульфидов гадолиния

© С.Н. Мустафаева\*, С.М. Асадов<sup>+</sup>

\* Институт физики Национальной академии наук Азербайджана,  
Az-1143 Баку, Азербайджан

<sup>+</sup> Институт катализа и неорганической химии Национальной академии наук Азербайджана,  
Az-1143 Баку, Азербайджан

E-mail: solmust@gmail.com, mirasadov@gmail.com

(Получена 26 января 2016 г. Принята к печати 4 февраля 2016 г.)

В образцах  $GdS_x$  ( $x = 1.475-2$ ) различного состава исследованы температурные зависимости проводимости на постоянном токе в области низких температур (4.2–225 К). Установлено наличие активационного и безактивационного прыжковых механизмов переноса заряда по запрещенной зоне образцов фаз  $GdS_x$ . Определены параметры локализованных состояний в  $GdS_x$ .

Полупроводниковые халькогениды редкоземельных элементов, как известно, используются в области электроники как активные материалы тензорезисторов, термосопротивлений, магнитосопротивлений, средств записи информации, а также для создания других приборов. В частности, сульфиды гадолиния могут быть применены как эффективные материалы для термоэлектрических преобразователей энергии [1]. Возможности использования полупроводниковых материалов существенно зависят от их электрических характеристик, предельные значения которых опираются на определенные физические модели и механизмы. К настоящему времени  $T-x$ -фазовая диаграмма состояния бинарной системы Gd-S [2], которая графически изображает области стабильности формирующихся промежуточных фаз, построена не полностью. В системе известны следующие четыре соединения:  $GdS$ ,  $Gd_2S_3$ ,  $Gd_3S_4$ ,  $GdS_2$ . Фазы  $GdS$  и  $Gd_2S_3$  (или  $GdS_{1.5}$ ) плавятся конгруэнтно, а  $Gd_3S_4$  и  $GdS_2$  — инконгруэнтно. Соединение  $GdS_{1.5}$  имеет две полиморфные модификации; температура фазового перехода  $Gd_2S_3$  составляет  $1223 \pm 423$  К.  $GdS_2$  имеет широкую область гомогенности, зависящую от температуры. Физико-химические и термодинамические свойства указанных бинарных фаз системы Gd-S приведены в работе [3].

Сведения об электрических свойствах соединений системы Gd-S скудны. В работе [4] была изучена температурная зависимость удельного сопротивления поликристаллического образца  $GdS_2$  в области температур 63–310 К, а в работе [5] — образцов на основе  $GdS_x$  ( $x \leq 1.5$ ) при  $T = 4.2-300$  К. Температурный ход этих зависимостей свидетельствовал о том, что указанные образцы являются полупроводниками. В работе [5] изучены также магнитные свойства кристаллов  $GdS_{1.5}$  в магнитных полях до 70 кЭ и показано, что уменьшение концентрации серы в  $GdS_{1.5}$  приводит к формированию неоднородного магнитного состояния (смесь антиферромагнитного и ферромагнитного фаз), а затем гомогенного ферромагнитного состояния. Однако авторы работ [4,5] не привели никакой интерпретации относительно механизма проводимости этих образцов.

Цель данной работы — исследование температурной зависимости проводимости  $GdS_x$  ( $x = 1.475-2$ ) на постоянном токе в области низких температур. Методика приготовления образцов на основе сульфидов гадолиния известна [4–6]. По данным рентгенофазового анализа порошков измельченных образцов  $GdS_2$ , они имеют моноклинную структуру ( $a = 7.879(1)$ ,  $b = 3.936(1)$ ,  $c = 7.926(1)$  Å,  $\beta = 90.08^\circ(1)$ ). Образцы на основе низкотемпературной фазы  $\alpha$ - $GdS_x$  ( $x = 1.475-1.5$ ) имеют орторомбическую структуру, тогда как образцы на основе высокотемпературной модификации  $\beta$ - $GdS_x$  кристаллизуются в кубической структуре типа  $Th_3P_4$  (в частности, для  $\beta$ - $GdS_{1.5}$   $a = 8.400$  Å). При комнатной температуре все образцы имеют электронный тип проводимости. Методика измерения электросопротивления образцов  $GdS_x$  ( $x = 1.475-2$ ) на постоянном токе приведена в работах [4,5].

На рис. 1 представлена зависимость удельного сопротивления образцов  $GdS_x$  от их состава ( $x = 1.475-2$ ) при 300 К. Видно, что по мере увеличения значения  $x$  от 1.475 до 2 удельное сопротивление образцов  $GdS_x$  монотонно растет.

На рис. 2 приведены экспериментальные значения проводимости  $GdS_2$  и  $GdS_x$  ( $x = 1.475-1.4998$ ), полученные в работах [4,5], в координатах  $\lg \sigma$  от  $10^3/T$ . Из рисунка видно, что  $GdS_2$ ,  $GdS_{1.4998}$  и  $GdS_{1.488}$  (кривые 1–3) характеризуются проводимостью с монотонно уменьшающейся энергией активации по мере уменьшения температуры. Для состава  $GdS_{1.485}$  (кривая 4) с понижением температуры от 44 до 16 К наблюдался спад проводимости, а с дальнейшим понижением температуры вплоть до 4.2 К проводимость почти не изменялась. В то же время в  $GdS_{1.48}$  и  $GdS_{1.475}$  (кривые 5, 6) проводимость во всей изученной области температур оставалась практически постоянной.

Проводимость с монотонно уменьшающейся энергией активации по мере понижения температуры наблюдается обычно в аморфных, поликристаллических, сильно легированных и компенсированных полупроводниках [7–12]. В запрещенной зоне таких материалов вблизи уровня

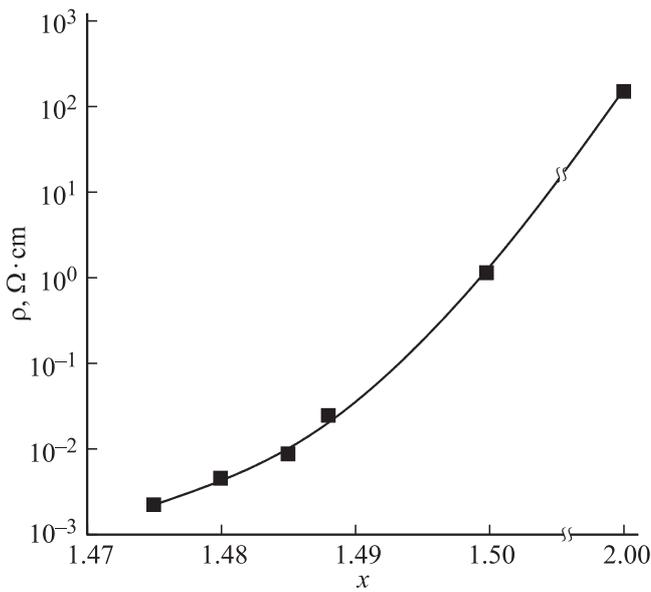


Рис. 1. Зависимость темного удельного сопротивления образцов  $GdS_x$  от их состава ( $1.475 \leq x \leq 2$ ) при  $T = 300$  К.

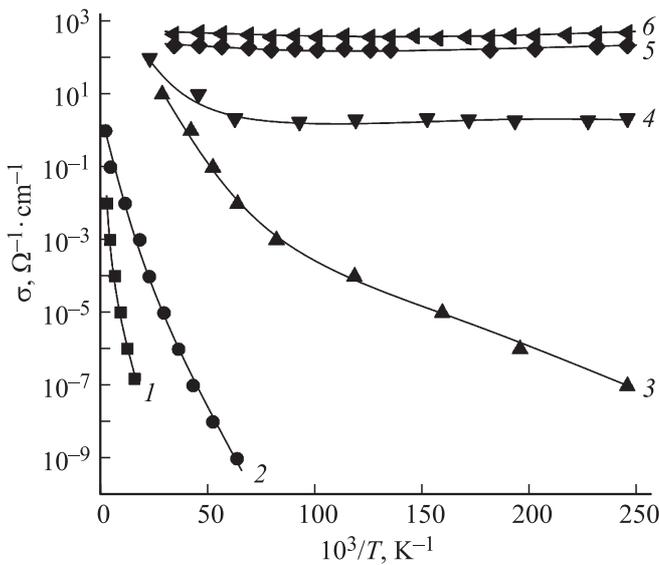


Рис. 2. Температурные зависимости проводимости образцов  $GdS_x$  ( $1.475 \leq x \leq 2$ ) в координатах Аррениуса: 1 —  $GdS_2$ , 2 —  $GdS_{1.4998}$ , 3 —  $GdS_{1.488}$ , 4 —  $GdS_{1.485}$ , 5 —  $GdS_{1.480}$ , 6 —  $GdS_{1.475}$ .

Ферми имеется энергетическая полоса с высокой плотностью состояний. По этим состояниям осуществляются прыжки носителей заряда из одного локализованного состояния в другое. Это так называемая активационная прыжковая проводимость.

Прыжковая проводимость проявляется при низких температурах, когда для наблюдения примесной, а тем более собственной проводимости еще не достигнута нужная температура. Температурная зависимость прыжковой проводимости подчиняется закономерности

Мотта [13]:

$$\sigma \sim \exp[-(T_0/T)^{1/4}] \quad (1)$$

с наклоном

$$T_0 = \frac{16}{kN_F a^3}, \quad (2)$$

где  $k$  — постоянная Больцмана;  $N_F$  — плотность локализованных состояний вблизи уровня Ферми;  $a$  — радиус локализации волновой функции. Таким образом, проводимость полупроводников на постоянном токе может быть описана при помощи двух параметров: плотности состояний на уровне Ферми и радиуса локализации волновой функции.

Перестроенные нами в координатах Мотта графики зависимости  $\lg \sigma$  от  $T^{-1/4}$  для различных составов  $GdS_x$  представлены на рис. 3. В указанных координатах температурные зависимости проводимости образцов  $GdS_x$  спрямлялись. Из наклонов зависимостей  $\lg \sigma$  от  $T^{-1/4}$  определены значения  $T_0$  (см. таблицу). Из таблицы видно, что по мере увеличения  $x$  значения  $T_0$  увеличиваются. Во втором столбце таблицы показаны диапазоны температур, при которых в образцах различного состава наблюдается активационная прыжковая проводимость. Из экспериментально найденных значений  $T_0$  по формуле (2) определена плотность локализованных состояний вблизи уровня Ферми в образцах  $GdS_x$ . При этом для радиуса локализации взято значение  $a = 30 \text{ \AA}$  (по аналогии с  $TiGdS_2$  [14]). По мере уменьшения концентрации серы в образцах  $GdS_x$  значения  $N_F$  увеличивались.

По формуле из работы [13]:

$$R = \frac{3}{8} a (T_0/T)^{1/4} \quad (3)$$

мы определили расстояния прыжков в  $GdS_x$  при различных температурах. Значения средних расстояний прыжков ( $R_{av}$ ) приведены в таблице. Видно, что  $R_{av}$  суще-

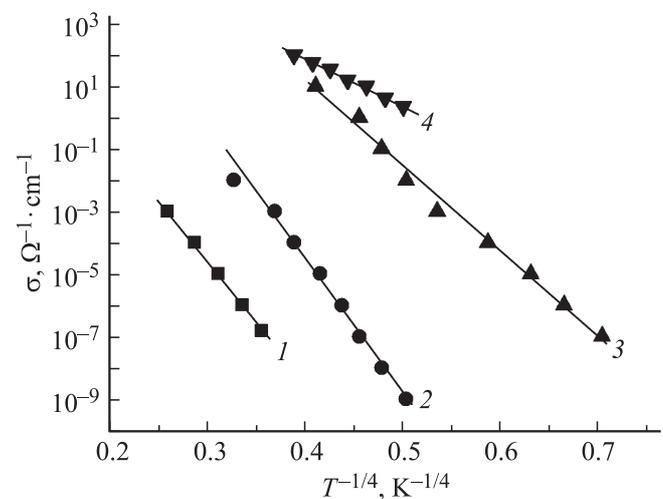


Рис. 3. Низкотемпературная проводимость образцов  $GdS_x$  ( $1.485 \leq x \leq 2$ ), перестроенная в координатах Мотта: 1 —  $GdS_2$ , 2 —  $GdS_{1.4998}$ , 3 —  $GdS_{1.488}$ , 4 —  $GdS_{1.485}$ .

Параметры локализованных состояний в  $GdS_x$  ( $1.485 \leq x \leq 2$ )

Состав	$\Delta T$ , К	$\Delta T_0$ , К	$N_F$ , $\text{эВ}^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$	$R_{av}$ , $\text{А}$	$\Delta E$ , мэВ	$\Delta W$ , мэВ	$N_t$ , $\text{см}^{-3}$
$GdS_2$	63–225	$6.9 \cdot 10^7$	$10^{17}$	315	150	100	$10^{16}$
$GdS_{1.4998}$	15.7–88	$6.4 \cdot 10^7$	$1.1 \cdot 10^{17}$	416	80	70	$8.8 \cdot 10^{15}$
$GdS_{1.488}$	4.2–35.2	$1.6 \cdot 10^7$	$4.4 \cdot 10^{17}$	394	27	23	$1.2 \cdot 10^{16}$
$GdS_{1.485}$	16–44	$1.3 \cdot 10^6$	$5.3 \cdot 10^{18}$	169	21	18	$1.1 \cdot 10^{17}$

ственно превышало среднее расстояние между центрами локализации носителей заряда в  $GdS_x$ .

По формуле

$$\Delta E = \frac{3}{2\pi R^3 N_F} \quad (4)$$

мы оценили энергетический разброс ловушечных состояний вблизи уровня Ферми ( $\Delta E$ ). Значения  $\Delta E$  также приведены в таблице. С уменьшением концентрации серы в  $GdS_x$  размытие состояний вблизи уровня Ферми увеличивалось. Именно в этой энергетической полосе  $\Delta E$  в запрещенной зоне  $GdS_x$  происходит прыжковый перенос заряда. При этом значения энергии активации прыжков ( $\Delta W$ ) в  $GdS_x$ , определенные по формуле из работы [15]:

$$\Delta W = \frac{(kT)^{3/4}}{[N_{Fa}^3]^{1/4}}, \quad (5)$$

в среднем составляли от 18 до 100 мэВ (см. таблицу), т.е. были несколько меньше, чем значения  $\Delta E$  (21–150 мэВ).

Нами оценена также концентрация локализованных состояний ( $N_t$ ), ответственных за перенос заряда в  $GdS_x$  на постоянном токе:

$$N_t = N_F \cdot \Delta E. \quad (6)$$

Значения  $N_t$  в  $GdS_x$  приведены в последнем столбце таблицы.

Как было показано на рис. 2, проводимость образцов  $GdS_{1.48}$  и  $GdS_{1.475}$  при низких температурах не проявляла температурной зависимости. По-видимому, в этих образцах имеет место безактивационная прыжковая проводимость, когда прыжки носителей заряда по локализованным состояниям осуществляются не с поглощением, а с испусканием фононов [15].

Таким образом, анализ экспериментальных результатов по изучению процессов переноса зарядов в образцах  $GdS_x$  ( $x = 1.475-2$ ) в области низких температур ( $T = 4.2-225$  К) позволяет утверждать, что в этих кристаллах имеет место прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка, переходящая в безактивационную прыжковую проводимость. Оценены параметры локализованных в запрещенной зоне кристаллов  $GdS_x$  состояний и их зависимость от состава ( $x = 1.475-2$ ). Установлено, что с уменьшением концентрации серы в образцах  $GdS_x$  плотность локализованных состояний в окрестности уровня Ферми увеличивается от  $10^{17}$  до  $5.3 \cdot 10^{18} \text{эВ}^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$ , а энергия активации прыжковой проводимости уменьшается в интервале 18–100 мэВ.

## Список литературы

- [1] *CRC Handbook of Thermoelectrics*, ed. by D.M. Rowe (CRC Press, 1995).
- [2] *Диаграммы состояния двойных металлических систем*. Справочник: В 3-х т., под общей ред. Н.П. Лякишева (М., Машиностроение, 1977) т. 2.
- [3] O. Knacke, K. Kubaschewski, K. Hesselmann. *Thermochemical Properties of Inorganic Substances* (Springer, Berlin–Heidelberg–N.Y., 1991).
- [4] C.J. Muller, U. Schwarz, P. Schmidt, W. Schnelle, T. Doert. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*. 2010. DOI: 10.1002/zaac.20.
- [5] D.G. Andrianov, S.A. Drozdov, G.V. Lazareva, N.M. Ponomarev. *Sov. Phys. JETP*, **48** (6), 1122 (1978).
- [6] M. Guittard, J. Flahaut. *Preparation of Rare Earth Sulfides and Selenides in Synthesis of Lanthanide and Actinide Compounds*, eds. G. Meyer and L.R. Morss (Kluwer Academic, Dordrecht, 1991).
- [7] С.Н. Мустафаева. *Неорг. матер.*, **30** (5), 619 (1994).
- [8] С.Н. Мустафаева, М.М. Асадов, В.А. Рамазанзаде. *ФТТ*, **38** (1), 14 (1996).
- [9] С.Н. Мустафаева, В.А. Алиев, М.М. Асадов. *ФТТ*, **40** (4), 612 (1998).
- [10] С.Н. Мустафаева, М.М. Асадов, А.А. Исмаилов. *ФНТ*, **36** (4), 394 (2010).
- [11] С.Н. Мустафаева, М.М. Асадов. *РЭ*, **8**, 1 (2011).
- [12] А.Г. Андреев, А.Г. Забродский, И.П. Звягин, С.В. Егоров. *ФТП*, **31** (10), 1174 (1997).
- [13] Н. Мотг, Э. Дэвис. *Электронные процессы в некристаллических веществах* (М., Мир, 1974).
- [14] С.Н. Мустафаева, М.М. Асадов, А.И. Джаббаров. *Матер. III Междунар. науч.-техн. конф. Современные методы и средства исследований теплофизических свойств веществ* (Ун-т ИТМО, СПб., 2015). С. 87.
- [15] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. *Электронные свойства легированных полупроводников* (М., Наука, 1979).

Редактор А.Н. Смирнов

## Low-temperature conductivity of gadolinium sulphides

S.N. Mustafaeva\*, M.M.Asadov<sup>+</sup>

\* Institute of Physics,  
Azerbaijan National Academy of Sciences,  
Az-1143 Baku, Azerbaijan

<sup>+</sup> Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry  
named after M. Nagiyev,  
Azerbaijan National Academy of Sciences,  
Az-1143 Baku, Azerbaijan

**Abstract** The temperature dependences of dc-conductivity of  $GdS_x$  ( $x = 1.475-2$ ) samples with various compositions have been investigated at low temperatures (4.2–225 K). It was established that activated and non-activated hopping conductivity through the forbidden gap of  $GdS_x$  samples take place. The parameters of localized states have been calculated for  $GdS_x$ .