03,15

Исследование поведения электросопротивления и термоэдс поликристаллов моносульфида европия при температурном циклировании в интервале 320−800 K

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

ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: stnick@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 17 апреля 2025 г.
В окончательной редакции 18 апреля 2025 г.
Принята к публикации 18 апреля 2025 г.

Проведено исследование температурных зависимостей электросопротивления R и термоэдс S поликристаллов моносульфида европия (EuS) в интервале 320−800 K. Показано, что процессы циклического температурного воздействия на поликристаллические образцы EuS приводят к появлению гистерезиса на зависимостях $\ln[R(10^3/T)]$, $S(T)$, а также последовательной смене основных свободных носителей заряда в узком температурном интервале 365−490 K. Анализ обнаруженных закономерностей в поведении $\ln R$ и S для EuS позволяет предположить наличие существенного влияния на указанные кинетические коэффициенты процессов возникновения и деструкции экситонного спектра в температурных циклах.

Ключевые слова: энергия активации, гистерезисные петли, удельное электросопротивление, экситоны.

DOI: 10.61011/FTT.2025.04.60544.84-25

1. Введение

Моносульфид европия (EuS) является одним из представителей группы т.н. „магнитоэкситонных полупроводников“ [1]. Это соединение уже долгие годы привлекает внимание исследователей, благодаря наличию у него уникальных физических свойств, включающих магнитный фазовый переход, магнитооптические и магнитоэлектрические эффекты, состояние промежуточной валентности катионов, экситонные состояния и пр. [1–4].

В последнее время вновь проявился интерес к изучению процессов электропереноса в моносульфиде европия в соответствующей его парамагнитному состоянию области температур [5]. Подобное внимание к EuS обусловлено тем обстоятельством, что на его основе созданы гетероструктуры SmS|EuS, PbS|EuS, InAs|EuS, SLG (single-layer graphene)|EuS, etc., которые являются перспективными материалами для применений в спинтронике, устройствах электроники и в приборах экситонной спектроскопии [6–9].

На основании анализа наличествующей совокупности экспериментальных данных по изучению физических свойств EuS в области температур до 1300 K принято считать, что рассматриваемое соединение является полупроводником с электронным типом проводимости [3,10]. Тем не менее, полученные в [10] результаты исследований по изучению температурной зависимости термоэдс поликристаллического EuS заставляют усомниться в справедливости вышеприведенного утверждения. Действительно, характер поведения температурной зависимости термоэдс $S(T)$ в интервале 300−1300 K не находит объяснения в рамках принятой зонной модели EuS и более соответствует дырочному типу (p-типу) проводимости. Следовательно, утверждение об электронах как основных носителях заряда в EuS в широкой температурной области нуждается в дополнительной проверке.

Анализ оптических и фотоэмиссионных спектров EuS [2,3] позволяет прийти к заключению, что в запрещенной зоне указанного соединения присутствуют экситонные и примесные энергетические уровни различного генезиса. Однако при этом остаются неопределенными ни температурный диапазон существования экситонных состояний, ни конкретные сведения о структуре дефектов в спектре примесных состояний, т.е. все то, что необходимо для понимания поведения температурных зависимостей кинетических коэффициентов EuS.

С целью уточнения электронной модели строения EuS в настоящей работе были проведены исследования поведения температурных зависимостей электросопротивления (R) и термоэдс (S) поликристаллов EuS в интервале температур 320−800 K.

2. Методика эксперимента

Поликристаллы EuS номинально стехиометрического состава приготавливались по методике [4] с последующим прессованием синтезированных порошков и отжигом при $T = 1600-1900\,^\circ$C. Для проведения экспериментов из различных предварительно полученных заготовок были вырезаны и отобраны два образца.

При нормальных условиях испытуемые образцы имели следующие параметры: постоянная решетки типа NaCl (пространственная группа $Fm\bar{3}m$) $a_{\mathrm{EuS}} = 5.96-5.97$ Å, область когерентного рассеяния рентге-

новских лучей $L = 450-600$ Å, удельное электросопротивление

$$\rho \approx (1.5-3)\cdot 10^5\,\Omega\cdot\mathrm{cm},$$

$$S \approx -(2.5-3.7)\,\mathrm{mV/K}.$$

Исследования температурных зависимостей R и термоэдс S поликристаллов EuS проводились в температурной области 320–800 K на установке, описание которой дано в [11]. Подробности процедуры измерения зависимостей $R(T)$ и $S(T)$ испытуемых образцов изложены в [12].

3. Результаты измерений

На рис. 1 и 2 представлены, соответственно, зависимости логарифма электросопротивления $\ln[R(10^3/T)]$ от обратной температуры (с весовым множителем 10^3) и термоэдс S двух поликристаллов EuS в температурной области 320–800 K для циклов „нагрев–охлаждение“ (термоциклах). Совокупности полученных в интервале температур 320–400 K экспериментальных данных потребовали их компьютерной обработки для выделения полезного сигнала на фоне помех, регистрируемых записывающей аппаратурой, для дальнейшего расчета R ($\ln R$) и S у образцов EuS.

Обзор экспериментальных данных обнаруживает на графиках функций $\ln[R(10^3/T)]$ моносульфида европия особенности в виде изгибов и гистерезисных петель в области температур 365–520 K (см. рис. 1). Приведенные на рис. 2 зависимости $S(T)$ для EuS демонстрируют те же специфические черты, что и $\ln[R(10^3/T)]$. Обращает на себя внимание тот факт, что функции $S(T)$ меняют знак в термоциклах в области 370–490 K, что указывает на последовательную смену основных свободных носителей заряда (в отсутствие вырождения

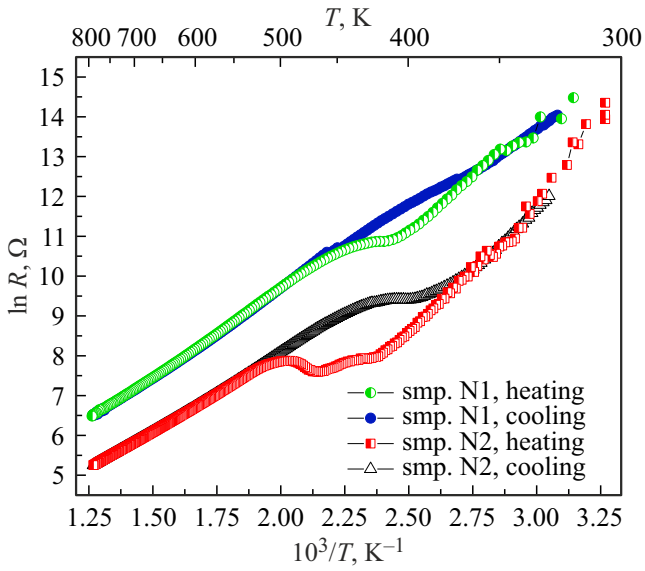

Рис. 1. Температурные зависимости $\ln R(10^3/T)$ образцов № 1 и № 2 поликристаллов EuS.

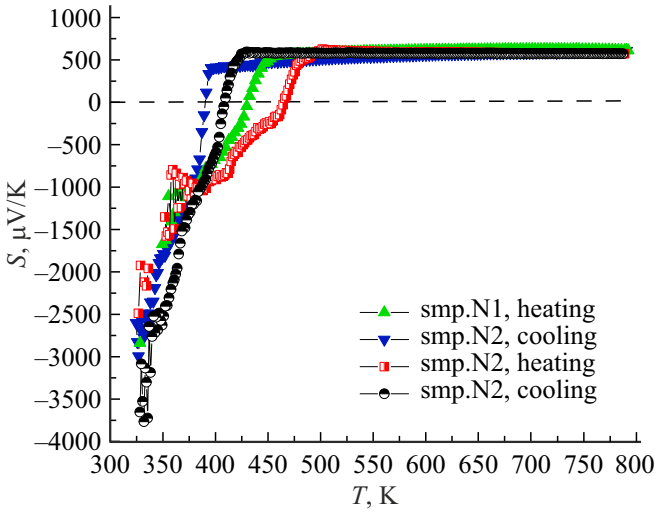

Рис. 2. Температурные зависимости $S(T)$ образцов № 1 и № 2 поликристаллов EuS.

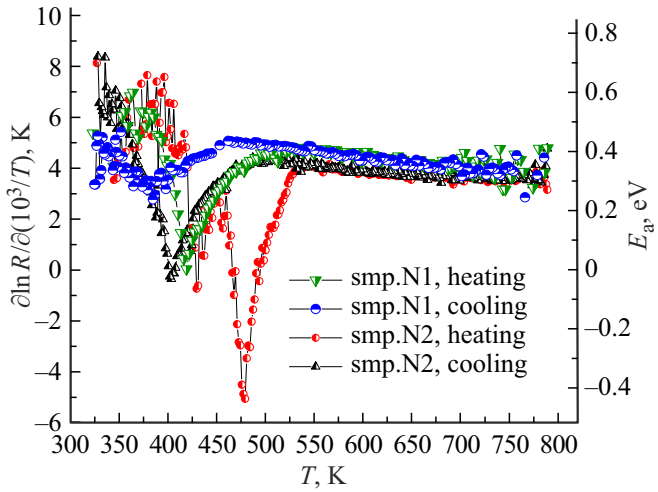

Рис. 3. Температурные зависимости локальной энергии активации E_a образцов № 1 и № 2 поликристаллов EuS.

таковых) в исследуемых образцах: переход от электронов к дыркам и наоборот.

Изучение поведения зависимостей производных $\partial\ln[R(10^3/T)]/\partial(1/T)$ образцов EuS от температуры позволяет получить дополнительную информацию о влиянии последней на транспортные свойства носителей заряда в исследуемом материале. На основании результатов дифференцирования функций $\ln[R(10^3/T)]$, используя соотношение $E_a \approx \partial(\ln R)/\partial(1/T)k_B$, где k_B — постоянная Больцмана, были рассчитаны температурные зависимости локальной энергии активации $E_a(T)$ поликристаллов EuS во всем температурном интервале эксперимента (см. рис. 3). Характерной особенностью поведения $E_a(T)$ является наличие, во-первых, резких минимумов в точках, соответствующих температурам обращения $S(T)$ в ноль, и, во-вторых, гистерезисов в температурных циклах.

4. Обсуждение результатов

Прежде чем приступить к анализу результатов, полученных в процессе настоящих исследований, необходимо отметить, что последние выполнялись в температурном интервале, соответствующем области примесной проводимости EuS [4,10].

Механизм электропереноса в поликристаллах EuS, аналогичных использованным в настоящей работе, ранее изучался в [5] в температурном интервале 150−400 K. В работе были исследованы электрические параметры нескольких поликристаллических образцов EuS, и был обнаружен значительный разброс в величинах их удельного электросопротивления ρ, концентрации электронов проводимости n и их подвижности μ при нормальных условиях. Вариативность кинетических коэффициентов ρ и μ объяснялась в [5] наличием в поликристаллах EuS комбинированного (включающего прыжковый и зонный) механизма транспорта зарядов. Подобная ситуация имеет место и в исследованных в настоящей работе образцах EuS в температурной области до 390 K. На это указывает быстрый рост $E_a(T)$ при их нагреве в интервале 320−390 K (см. рис. 3). Необходимым условием реализации прыжковой проводимости является наличие вакансий в системе донорных состояний. Таковое может быть обеспечено как частичной компенсацией доноров присутствующими в материале сторонними примесями, выступающими в роли акцепторов, так и структурными дефектами, образующими вакансии в кристаллической решетке [4]. Впервые на последнее обстоятельство было указано в [13].

В области температур 320−390 K функции $\ln R$ испытуемых образцов представляют собой нелинейно убывающие зависимости от $1/T$ (с весовым множителем 10^3), состоящие из ряда фрагментов (см. рис. 1), а их локальные энергии активации $E_a(T)$ возрастают и достигают максимальных значений: ~ 0.52 eV у образца № 1 и ~ 0.65 eV у образца № 2 (см. рис. 3). Дальнейшее повышение температуры приводит к резкому понижению энергии активации. С превышением температуры 412 K для образца № 1 и 420 K для образца № 2 наблюдается типичная для полупроводников картина поведения зависимости $\ln[R(1/T)]$ в области истощения примеси [14], завершающаяся переходом электропроводимости образцов в область дырочной проводности. Последнее подтверждается обращением в ноль и даже переходом в область отрицательных значений локальной энергии активации $E_a(T)$ при указанных температурах (см. рис. 3), а также и последующей сменой знака $S(T)$ образцов в интервале 430−465 K (см. рис. 2).

Рассмотрим отдельно особенности поведения зависимости $\ln R(10^3/T)$ образца № 2. В интервале 420−435 K она практически не зависит от температуры, но при дальнейшем нагреве демонстрирует полупроводниковый ход убывания вплоть до $T \approx 470$ K. Генезис такого поведения скорее всего активационно-донорный, поскольку уже в промежутке от 470 до 490 K указанная функция вновь начинает возрастать, очевидно, в результате смены основных носителей тока n-типа — электронов проводимости на таковые p-типа — дырки, обладающие бóльшей эффективной массой, и закономерного падения подвижности с ростом температуры.

При нагреве образцов выше 490 K их функции $\ln R(10^3/T)$ практически линейно убывают вплоть до верхней границы температурного диапазона измерений. График зависимости $E_a(T)$ в области стабилизации p-типа проводимости в EuS ($T \geq 490$ K) также уменьшается с ростом температуры до 800 K со средней скоростью $\sim 3.1 \cdot 10^{-4}$ eV/K.

Необычное поведение демонстрируют температурные зависимости $S(T)$ EuS при нагреве образцов: быстрый рост с выходом на насыщение с S, приблизительно равной $-900\,\mu$V/K (усреднение по двум образцам) в узком температурном интервале 355−380 K, и далее возрастание с переходом в область положительных значений. Дальнейшее повышение температуры приводит к плавному увеличению S от $\sim 555\,\mu$V/K при $T = 460$ K до $\sim 626\,\mu$V/K при $T = 700$ K, сменяемое небольшим спадом до $\sim 610\,\mu$V/K при $T = 795$ K.

Стабилизация термоэдс EuS в области 355−380 K обусловлена, по-видимому, началом процесса массовой активации электронов на уровни сторонних акцепторов и вакансий из валентной зоны с образованием в последней дырок. Дальнейшее увеличение концентрации дырок с ростом температуры закономерно приводит к смене знака термоэдс EuS. Поведение $S(T)$ в высокотемпературной области можно пояснить на примере модели невырожденного полупроводника, имеющего два типа свободных носителей тока с противоположными знаками (электроны и дырки) и стандартные с квадратичным законом дисперсии зоны: проводимости и валентную. Тогда формула для термоэдс, отвечающая данному случаю, имеет вид [11]

$$S = -\frac{k_{\mathrm{B}}}{e^-}\left\{\frac{\left[2+\ln\frac{N_c}{n}\right]n\mu_n - \left[2+\ln\frac{N_p}{p}\right]p\mu_p}{n\mu_n + p\mu_p}\right\}, \qquad (1)$$

где e^- — заряд электрона; n, μ_n, N_c — концентрация электронов проводимости, их подвижность и эффективная плотность состояний (ЭПС) в зоне проводимости соответственно; p, μ_p, N_p — концентрация дырок, их подвижность и ЭПС в валентной зоне. Если первое слагаемое в числителе дроби формулы (1) при нормальных условиях превалирует над вторым, но слабо увеличивается с ростом температуры (вследствие низкой концентрации мелких доноров), а второе быстро нарастает (вследствие роста концентрации дырок), то S меняет знак.

В высокотемпературной области происходит заполнение электронами зоны проводимости, активируемыми с различных по глубине энергии залегания уровней доноров, включая и $4f$-уровни. В то же время нарастает процесс перехода электронов как на оставшиеся незаполненными акцепторные уровни, так и, по-видимому, ставшими свободными донорные $4f$-состояния, из валентной зоны, при увеличении концентрации дырок

в последней, компенсирующих электронную составляющую термоэдс. В итоге наблюдается весьма слабая температурная зависимость термоэдс EuS при $T \geq 500$ K. Поскольку подвижность электронов проводимости превышает таковую дырок в валентной зоне, зависимость $S(T)$ незначительно убывает с ростом температуры.

Постараемся теперь понять причины гистерезиса функций $\ln[R(10^3/T)]$ и $S(T)$ в термоциклах образцов EuS. Обратим внимание на следующее обстоятельство: по окончании температурных воздействий на образцы EuS указанные кинетические коэффициенты сохраняют исходные значения своих величин в пределах допустимых погрешностей. Этот факт дает основание полагать, что циклический нагрев образцов до 800 K не приводит к заметным нарушениям спектра энергетических состояний в запрещенной зоне EuS. Принимая во внимание существующие экспериментальные данные по изучению оптических и фотоэмиссионных спектров кристаллов EuS, можно прийти к заключению, что гистерезисные петли, присутствующие в зависимостях $\ln[R(10^3/T)]$ и $S(T)$ термоциклов образцов обусловлены процессами зарождения и распада экситонных состояний $3p4s^{\mathrm{ex}}$, $4f^6 5d^{\mathrm{ex}}_{t_{2g}}$ [2,15]. Разумно предположить, что в образцах EuS при достижении определенного температурного порога в результате нагрева начинается распад экситонных состояний, завершающийся при более высоких температурах переходом электронов в зону проводимости и образованием дырок в валентной зоне. Соответственно, восстановление экситонного спектра возможно только при понижении температуры ниже границы начала его деструкции. В связи с отсутствием данных об особенностях строения энергетического спектра примесных и собственных дефектных состояний вопрос о низкотемпературной границе существования экситонов в EuS остается пока открытым.

5. Заключение

Представлены результаты экспериментальных исследований температурных зависимостей $\ln R[(10^3/T)]$ и термоэдс S двух поликристаллических образцов EuS, вырезанных из заготовок различных партий синтезированного материала, в интервале температур 320−800 K. Показано, что в исследуемых образцах в процессах температурного циклирования происходит последовательная смена знака основных свободных носителей заряда: переход от электронной электропроводимости к дырочной при нагреве и наоборот, от дырочной к электронной — при охлаждении.

В процессе исследований также установлено, что в результате циклического температурного воздействия на образцы моносульфида европия на зависимостях $\ln[R(10^3/T)]$ и $S(T)$ таковых формируются гистерезисные петли, появление которых можно непротиворечиво объяснить процессами образования и деструкции системы экситонных состояний в EuS.

Наконец, отметим, что экспериментальные факты, полученные при изучении транспортных свойств носителей заряда в EuS в термоциклах в высокотемпературной области, установлены впервые.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии у них конфликта интересов.

Список литературы

[1] Э.Л. Нагаев. Физика магнитных полупроводников. Наука, М. (1979). 431 с.
[2] З. Метфессель, Д. Маттис. Магнитные полупроводники / Ред. С.В. Вонсовский. Мир, М. (1972). 405 с. с черт. 20. [S. Methfessel, D. Mattis. Magnetic Semiconductors. Handb. f. Physik. Springer Verlag, Berlin (1968).]
[3] P. Wachter. Handbook Phys. Chem. Rare Earth **2**, 507 (1979).
[4] 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.
[5] М.М. Казанин, В.В. Каминский, М.В. Романова, Н.Н. Степанов, А.В. Голубков, Н.В. Шаренкова. ФТТ **58**, *11*, 2200 (2016). [M.M. Kazanin, V.V. Kaminskii, M.V. Romanova, N.N. Stepanov, A.V. Golubkov, N.V. Sharenkova. Phys. Solid State **58**, *11*, 2282 (2016).]
[6] В.В. Каминский, Н.Н. Степанов, С.М. Соловьев. ФТВД **25**, *3–4*, 74 (2015).
[7] Ю.Ф. Головнев, Л.В. Никольская. Изв. ТулГУ, сер. Физика *5*, 104 (2005).
[8] N.V. Blümel, A. Goschew, Y.A. Shokr, P. Fumagalli. AIP Advances **9**, *3*, 035016 (2019).
[9] С.Ю. Давыдов. ФТТ **67**, *2*, 372 (2025).
[10] Г.Г. Гаджиев, Г.Н. Дронова, Б.Н. Магдиев. ТВТ **24**, *4*, 812 (1986).
[11] 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).
[12] Н.Н. Степанов, Г.А. Каменская, С.В. Новиков. ФТТ **66**, *1*, 22 (2024).
[13] Н.В. Шаренкова, В.В. Каминский, М.В. Романова, Л.Н. Васильев, Г.А. Каменская. ФТТ **50**, *7*, 1158 (2008). [N.V. Sharenkova, V.V. Kaminskiĭ, M.V. Romanova, L.N. Vasil'ev, G.A. Kamenskaya. Phys. Solid State **50**, *7*, 1207 (2008).]
[14] К.В. Шалимова. Физика полупроводников. Энергоатомиздат, М. (1985). 392 с., ил.
[15] А.Б. Лаковцев. Современные проблемы фундаментальных и прикладных наук: Труды 50-й научной конференции МФТИ, ч. 5, 118 (2007).

Редактор Е.В. Толстякова