03 Электропроводность поликристаллов SmS

© В.В. Каминский¹, Toshihiro Kuzuya², Shinji Hirai², С.М. Соловьев^{1,2}, Н.В. Шаренкова^{1,2}, М.М. Казанин¹

 ¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия
² Муроранский технологический институт, Муроран, Япония
E-mail: Vladimir.Kaminski@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 29 декарбя 2011 г.)

Измерена электропроводность поликристаллов SmS в интервале температур 300-870 K. Показано, что при $300 \le T \le 700$ K концентрация электронов проводимости определяется забросами электронов с примесных донорных уровней, а при T > 700 K — с 4f-уровней ионов самария.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 11-08-00583-а) и ООО "Эс-эм-Эс-тензо".

Электрические свойства поликристаллов сульфида самария (SmS) при высоких температурах ранее подробно не исследовались за исключением работы [1], где проведены оценки термоэлектрических свойств этого материала. Обнаруженный в поликристаллах SmS термовольтаический эффект [2] дает основание для более тщательного исследования физических механизмов электропереноса в данном материале. Этому и посвящена настоящая работа.

Для иллюстрации степени воспроизводимости результатов измерений исследовались два образца, приготовленные методом синтеза из простых веществ (самария и серы) с последующим прессованием и отжигом [3]. Образцы имели размеры $6 \times 7 \times 10$ mm и при T = 300 К характеризовались следующими электрическими параметрами: удельное электросопротивление $\rho = 1.1 \cdot 10^{-2}$ и $1.6 \cdot 10^{-2} \Omega \cdot$ сm, концентрация электронов проводимости $n = 2.11 \cdot 10^{19}$ и $2.14 \cdot 10^{19}$ сm⁻³. Рентгеноструктурные параметры в обоих образцах были таковы: постоянная кристаллической решетки типа NaCl $a = 5.964 \pm 0.00$ Å; размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) рентгеновского излучения составляли ~ 600 Å.

Температурные зависимости измерялись на специализированной установке ZEM-2 (ULVAC-RIKO Inc.) четырехзондовым методом на постоянном токе в температурном интервале 300-870 К. На рис. 1 представлены полученные зависимости электросопротивления образцов от температуры. Они имеют одинаковый характер, заключающийся в том, что при температурах меньше 700 К энергия активации проводимости характеризуется величинами, лежащими в интервале 0.03-0.06 eV, а при T > 700 К энергия активации проводимости имеет величину ~ 0.25 eV.

Как показано в [4], в поликристаллах SmS при T > 300 K электроперенос осуществляется электронами, находящимися в зоне проводимости. Этот факт не столь очевиден, поскольку, например, в поликристаллических структурах SmS с высокой степенью дефектности, характеризуемой величиной ОКР ~ 250 Å и меньше, электроперенос осуществляется за счет прыжкового механизма. В нашем же случае размеры ОКР ~ 600 Å, что и обеспечивает преобладание зонного механизма электропереноса. Поскольку подвижность электронов проводимости в SmS с $n \sim 2 \cdot 10^{19}$ cm⁻³ слабо зависит от температуры [5], для определения расположения донорных энергетических уровней в запрещенной зоне можно воспользоваться кривой Аррениуса.

Величина 0.03–0.06 eV (рис. 1) хорошо согласуется с глубиной залегания примесных донорных уровней в монокристаллах SmS, которые связаны с наличием некоторого количества ионов самария, расположенных не в регулярных узлах кристаллической решетки SmS (меж-



Рис. 1. Зависимость электросопротивления двух поликристаллических образцов SmS от температуры (темные и светлые точки). Прямые линии соответствуют энергиям активации электронов проводимости, eV: I — 0.25, II — 0.03 eV, I = 0.042, 2 = 0.052, 3, 5 = 0.033, 4 = 0.032, 6 = 0.055, 7 = 0.027, 8 = 0.026.

доузлия, вакансии подрешетки серы). Они находятся ниже дна зоны проводимости на $0.045 \pm 0.015 \text{ eV}$ [6].

Величина 0.25 eV согласуется с глубиной залегания 4f-уровней ионов самария в SmS (0.23 eV) [7]. Несколько бо́льшая величина, по-видимому, связана с тем, что при повышенных температурах уровень Ферми находится выше дна зоны проводимости. Для сравнения в поликристаллических пленках SmS уровень Ферми находится вблизи дна зоны проводимости до $T \sim 400$ K [4].

Таким образом, мы можем представить схему зонной структуры поликристаллов SmS в области дна зоны проводимости так, как это показано на рис. 2. В общих чертах она такая же, как для монокристаллов SmS. Следует, однако, отметить, что на монокристаллах не удавалось увидеть в одном эксперименте такой большой набор энергий активации примесных донорных уровней. По-видимому, это связано с большей дефектностью поликристаллов SmS величина OKP ~ 2500 Å, для нашего образца ~ 600 Å).

Интересной особенностью является наличие на рис. 1 в области температур ниже 700 К скачков электросопротивления при изменении температуры. Они связаны с наличием термовольтаического эффекта. Для иллюстрации этого соображения на рис. 3 приведена расчетная зависимость температуры возникновения генерации в поликристаллах SmS от глубины залегания примесных уровней. Расчет проведен аналогично [2] исходя из условия равенства эффективного боровского радиуса примеси и дебаевского радиуса экранирования электрического потенциала этой примеси электронами проводимости. Из рис. 3 следует, что различным глубинам



Рис. 2. Схема зонной структуры поликристаллических образцов SmS в области дна зоны проводимости. E_f — энергия 4f-уровней ионов самария, E_i — область энергий примесных уровней, S_{band} — дно зоны проводимости.



Рис. 3. Расчетные зависимости температуры возникновения генерации от глубины залегания примесных уровней. N_i , 10^{21} cm⁻³ : I - 0.5, 2 - 10, 3 - 5.

залегания примесных донорных уровней соответствуют различные температуры генерации напряжения за счет термовольтаического эффекта. Кривые рассчитаны при типичных для поликристаллов SmS концентрациях примесных донорных уровней: $N_i = 5 \cdot 10^{20} - 5 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$.

Поскольку при T < 700 К для обоих образцов на рис. 1 наблюдается по несколько участков с различной энергией активации, каждому из них соответствует скачок напряжения термовольтаического эффекта. При измерении электросопротивления четырехзондовым методом такие скачки могут восприниматься измерительной аппаратурой как уменьшение или увеличение электросопротивления в зависимости от того, как направлено электрическое напряжение, возникающее за счет термовольтаического эффекта. Следует отметить, что это явление будет наблюдаться всегда при измерении электропроводности поликристаллических образцов SmS.

Список литературы

- А.В. Голубков, М.М. Казанин, В.В. Каминский, В.В. Соколов, С.М. Соловьев, Л.Н. Трушникова. Неорган. материалы, 39, 12, 1448 (2003).
- [2] В.В. Каминский, В.А. Дидик, М.М. Казанин, М.В. Романова, С.М. Соловьев. Письма в ЖТФ, 35, 21, 16 (2009).
- [3] 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.
- [4] Л.Н. Васильев, В.В. Каминский, Ю.М. Курапов, М.В. Романова, Н.В. Шаренкова. ФТТ 38, 3, 779 (1996).
- [5] В.В. Каминский, М.В. Романова. Приборы и системы управления, *8*, 28 (1988).
- [6] А.В. Голубков, Е.В. Гончарова, В.А. Капустин, М.А. Романова, И.А. Смирнов. ФТТ 22, 12, 3561 (1980).
- [7] Е.В. Шадричев, Л.С. Парфеньева, В.И. Тамарченко, О.С. Грязнов, В.М. Сергеева, И.А. Смирнов. ФТТ 18, 11, 2380 (1976).