

03

## Исследование электросопротивления полупроводникового SmS в отсутствие металлической фазы на поверхности

© Н.Н. Степанов<sup>1</sup>, В.А. Сидоров<sup>2</sup>, Н.Ю. Михайлин<sup>1</sup>, Д.В. Шамшур<sup>1</sup>, В.В. Каминский<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН, Троицк, Москва, Россия

E-mail: stnick@hotmail.ru

(Поступила в Редакцию 12 октября 2015 г.)

Проведено исследование температурных зависимостей электросопротивления монокристаллических образцов моносulfида самария, подвергнутых химической обработке для удаления с их поверхностей металлической фазы, в интервале  $1.5 \div 400$  К при атмосферном и 0.3 ГПа давлениях. Проведен расчет температурных зависимостей энергий активации электронов проводимости при указанных давлениях, а также коэффициента пьезосопротивления всестороннего сжатия. Показано, что известная модель строения спектра примесных уровней в SmS остается ограничено справедливой в температурной области выше 15 К. При более низких температурах необходимо учитывать, как наличие в SmS мелких донорных центров, так и прыжковый характер проводимости по ним.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 14-08-00591А.

Исследование температурных зависимостей удельных электросопротивления ( $\rho$ ) и теплоемкости ( $C$ ) монокристаллов моносulfида самария (SmS) в низкотемпературной области позволило авторам [1,2] обнаружить существенное влияние на измеряемые свойства присутствие на поверхностях испытуемых образцов неконтролируемого количества металлической или, как ее называют благодаря цвету, „золотой фазы“. Эффект влияния указанной фазы проявляется в виде аномалий на зависимостях  $\rho$  монокристаллов SmS в области температур  $T < 50$  К, а для теплоемкости при  $T < 4$  К [1,2]. Анализ опубликованного в [1,2] материала побудил нас вновь провести изучение температурной зависимости  $\rho$  при атмосферном и высоком давлениях монокристаллов SmS, выращенных в Лаборатории физики редкоземельных полупроводников ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, приняв предварительно необходимые меры по удалению „золотой фазы“ с их поверхностей. Целью работы являлась коррекция выводов относительно строения электронного спектра SmS, в той их части, которая базировалась на результатах предшествующих исследований в области низких температур [3,4]. Необходимость такой коррекции вызвана развитием исследований термовольтаического эффекта, его теории и возможностей преобразования тепловой энергии в электрическую на основе этого эффекта в SmS.

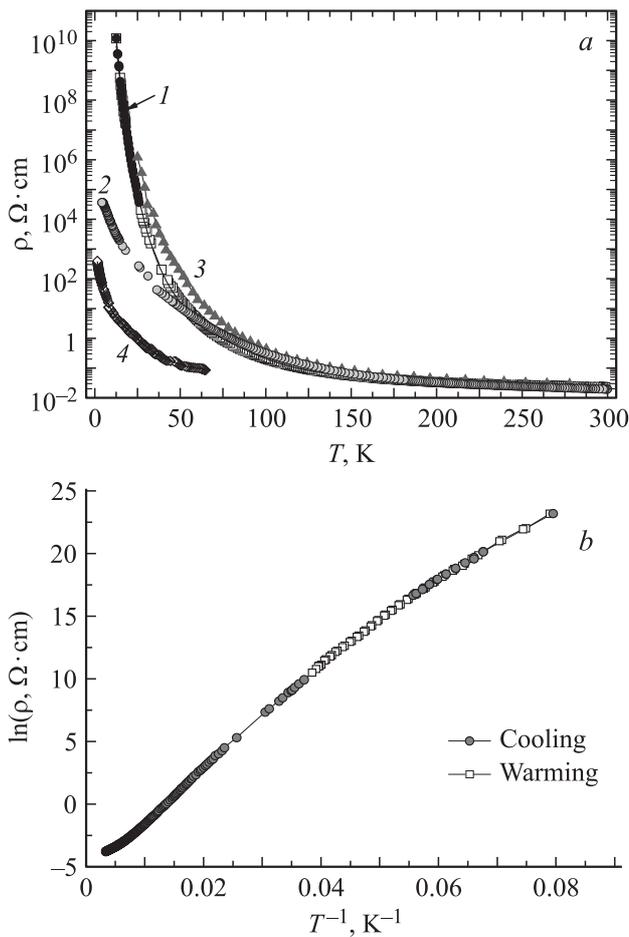
Для экспериментов использовались монокристаллы SmS в виде параллелепипедов с размерами  $\approx 3.5 \times 3 \times 2$  мм, аналогичные таковым, исследованным ранее в [4]. Удельное электросопротивлением образцов составляло  $\rho \approx 0.05 \Omega \cdot \text{см}$  при  $T = 300$  К, постоянная решетки  $a_{\text{SmS}} = 5.968 \text{ \AA}$ , область когерентного рассеяния рентгеновских лучей  $L = 2200 \pm 200 \text{ \AA}$ . Для удаления „золотой фазы“ SmS образцы подвергались травле-

нию 2.5% водным раствором соляной кислоты, затем промывались дистиллированной водой и высушивались.

Измерения электросопротивления при атмосферном давлении проводились в температурной области  $4.2 \div 400$  К: в диапазоне температур  $25 \div 400$  К четырехзондовым методом, в интервале  $12 \div 25$  К — двухзондовым, в интервале  $4.2 \div 300$  К четырехзондовым методом (для образца 2); электросопротивление образцов под давлением измерялось в температурном интервале  $1.5 \div 65$  К четырехзондовым методом. Температура измерялась медь-константановой термопарой и кремниевым диодом, более подробно см. в [5]. Медные контакты к образцам подпаивались индиевым припоем. В экспериментах применялась стандартная процедура измерения электросопротивления на постоянном токе.

Высокое давление на образцы SmS создавалось в камере из термообработанной бериллиевой бронзы БР-Б2 при сжатии полиэтилсилоксановой жидкости ПЭС-5 и во всем исследованном температурном интервале определялось манганиновым манометром стандартным методом с учетом температурной зависимости его электросопротивления.

На рис. 1, а представлены зависимости удельных электросопротивлений  $\rho$  от температуры при атмосферном давлении для двух монокристаллических образцов SmS (образцы 1, 2) вкпе с данными работы [1]. На этом же рисунке представлены результаты низкотемпературных (в интервале  $1.5 \div 65$  К) измерений удельного электросопротивления образца 1, помещенного после проведения исследований при  $P = 0.1$  МПа в камеру высокого давления и сжатого до  $P \approx 0.44$  ГПа при комнатной температуре. Полученные экспериментальные данные и проведенный расчет показывают, что при  $T < 70$  К давление в камере можно считать постоянным и равным  $P \approx 0.3$  ГПа.



**Рис. 1.** Температурные зависимости удельных электросопротивлений  $\rho$  монокристаллов SmS: *a* — 1-монокристалл 1, обработанный 2.5% раствором соляной кислоты (светлые символы — охлаждение, темные символы — нагрев); 2-монокристалл 2, на поверхности которого присутствует „золотая фаза“; 3-монокристалл, обработанный раствором азотной кислоты; данные [1]; 4-монокристалл 1 под давлением  $\approx 0.3$  GPa (сплошные линии — полиномиальные аппроксимации зависимостей  $\rho(T)$  образца 1 при  $P = 0.1$  МПа и  $\approx 0.3$  GPa). *b* — график зависимости натурального логарифма удельного электросопротивления монокристалла SmS (образец 1) от обратной температуры при  $P = 0.1$  МПа (темные символы — охлаждение; светлые символы — нагрев).

Процесс измерений свободного от „золотой фазы“ монокристалла SmS (образец 1) при атмосферном давлении оказался возможен только до 12 К, поскольку ниже указанной температуры начинает существенно сказываться влияние сопротивления измерительной ячейки криостата. На рис. 1, *b* приведена зависимость натурального логарифма  $\rho$  от обратной температуры. Отметим, что в [1] нижний температурный предел измерений  $\rho$  составлял 25 К. Исследование зависимости  $\rho(T)$  для образца 2, имевшего „золотую фазу“ на поверхности, не представляло особого труда вплоть до нижнего температурного предела измерений 4.2 К. Из сравнения результатов исследований монокристаллов следует, что

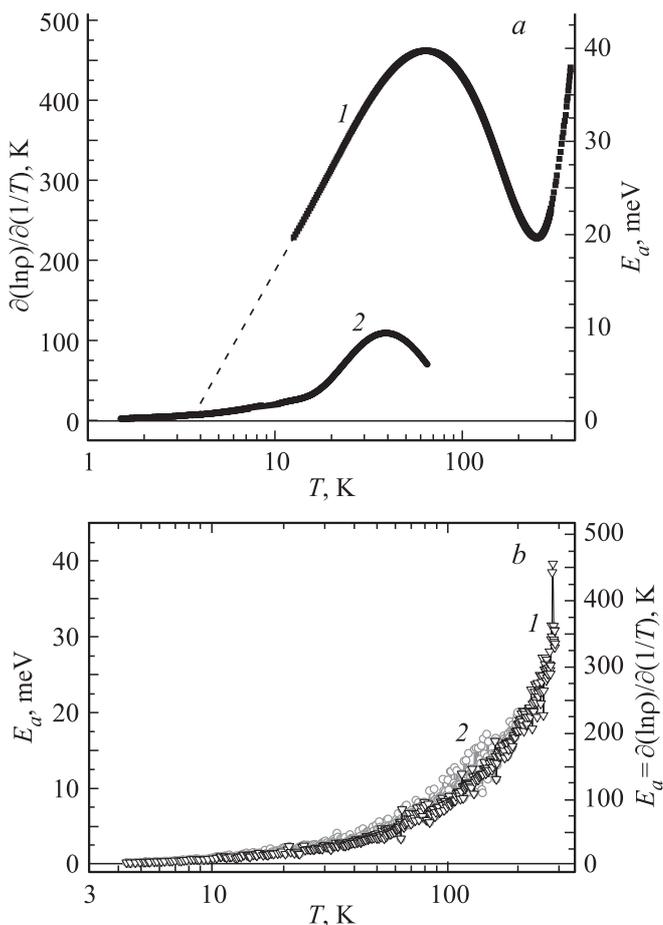
при  $T = 12$  К удельное электросопротивление образца 1 более чем на шесть порядков превосходит таковое для образца 2. Заметное расхождение в величинах  $\rho(T)$  испытываемых объектов начинает проявляться уже при температуре затвердевания азота (65 К). Отсюда следует, что ниже указанной температуры, или, другими словами, для диапазона энергий  $E < 5.6$  meV достоверные данные о структуре примесных уровней в SmS отсутствуют.

Аналогично тому, как это было сделано при изучении электронного спектра примесных уровней тонких поликристаллических пленок SmS [5] нами для образца 1 при атмосферном давлении и при  $P \approx 0.3$  GPa были численно проинтегрированы функции  $\ln[\rho(1/T)]$  по обратной температуре и построены температурные зависимости энергий активации  $E_a(T)$ . Полученные данные представлены на рис. 2.

Функциональная зависимость энергии активации электронов проводимости от температуры в интервале  $12 \div 400$  К и  $P = 0.1$  МПа носит немонотонный характер, что можно объяснить присутствием в запрещенной зоне SmS определенного набора примесных донорных центров. Максимальное значение  $E_a \approx 40$  meV соответствует, по всей видимости, глубине залегания примесных уровней, генетически связанных с катионами  $\text{Sm}^{2+}$ , занимающими вакансии в подрешетке серы [6]. Резкое падение величины энергии активации от точки максимума и столь же быстрый экспоненциальный рост  $\rho(T)$  при охлаждении образца свидетельствуют как о „вымораживании“ электронов, активированных в зону проводимости с вышеуказанных уровней, так и о незначительной концентрации донорных центров с энергиями  $E_a < 40$  meV.

По мере роста температуры выше соответствующей максимуму  $E_a$  ( $\approx 60$  К) наблюдается сначала понижение величины энергии активации, а затем ее рост. Первый эффект обусловлен, по всей видимости, истощением концентрации электронейтральных примесных уровней, а второй — нарастанием активации электронов в зону проводимости с  $4f^6$ -уровней Sm регулярной кристаллической решетки. Поскольку энергетический набор низкотемпературных донорных центров SmS в отдельных случаях удобно аппроксимировать системой уровней с единой энергией активации  $E_a \approx 40 \div 45$  meV, то остается, в целом, справедливым уравнение электронейтральности для SmS [3], в которое, однако, необходимо внести поправки в значения статистических весов состояний  $\text{Sm}^{2+}$  и  $\text{Sm}^{3+}$ . Указанное уравнение вместе с данными по температурной зависимости постоянной Холла SmS позволяет ограничить температурный интервал, в котором активацией электронов в зону проводимости с  $4f$ -уровней можно пренебречь. Этому условию удовлетворяет область температур  $T < 200$  К.

Обратимся теперь к анализу температурной зависимости энергии активации электронов проводимости в SmS под давлением. Она характеризуется аналогично таковой, полученной при  $P = 0.1$  МПа, немонотонным характером поведения: ростом  $E_a$  до максимального значения  $E_a \approx 10$  meV при  $T \approx 40$  К и далее уменьшением при более высокой температуре.

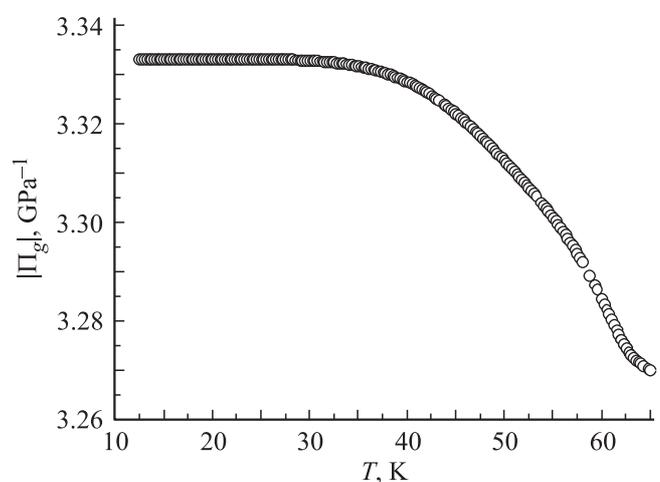


**Рис. 2.** *a* — температурная зависимость энергии активации электронов проводимости SmS при различных давлениях. 1 —  $P = 0.1$  МПа; 2 —  $0.3$  ГПа (штриховая линия — линейная экстраполяция  $E_a(\lg(T))$  к  $E_a = 0$ ). *b* — температурные зависимости энергии активации электронов проводимости в двух тонких поликристаллических пленках SmS на стеклянных подложках [5] (1 — пленка 1, 2 — пленка 2).

Из полученных данных следует, что под давлением  $\approx 0.3$  ГПа энергия активации электронов проводимости в SmS снижается в четыре раза, что формально соответствует скорости смещения примесных донорных уровней к дну зоны проводимости на величину  $\Xi = 0.1$  эВ/ГПа. Сдвиг максимума энергии активации под давлением в низкотемпературную область достаточно очевиден: при меньших значениях  $E_a$  требуются более низкие температуры, с которых начинается истощение концентрации не ионизованных доноров. Обратим внимание на тот факт, что на графике зависимости энергии активации от логарифма температуры  $E_a(\lg(T))$  при  $T < 40$  К отчетливо проявляются следующие особенности: сравнительно быстрое падение  $E_a$  при снижении температуры до  $\approx 15$  К, затем плавное уменьшение при охлаждении до  $\approx 5$  К и далее ее практически линейная убыль до нуля при  $T \approx 1$  К (см. рис. 2). На основании полученных данных можно

предположить, что в областях температур  $15 \div 40$  К и  $< 5$  К доминируют различные механизмы активации переноса носителей заряда, а на интервал  $5 \div 15$  К приходится переходная область. При понижении температуры в промежутке от 40 до 15 К имеет место „вымораживание“ электронов проводимости с донорных уровней, ниже 15 К начинают проявляться процессы перескока между уровнями, которые при  $T < 5$  К становятся основным активационным механизмом электропереноса. При этом сама энергия активации с понижением температуры убывает по экспоненциальному закону. Отсюда можно вывести заключение, что при низких температурах структура спектра примесных уровней  $E_a$  в SmS носит атомоподобный характер и представляет собой набор мелких локализованных электронных состояний, образующихся, как вследствие наличия примесей, так и других структурных нарушений кристаллической решетки. Интересно отметить, что подобное поведение демонстрирует в низкотемпературной области и  $E_a(T)$  электронов проводимости в тонкой поликристаллической пленке SmS на стеклянной подложке [5] (см. рис. 2, *b*).

В свете полученных результатов вполне оправданным является предположение о возможности обращения в ноль энергии активации электронов проводимости в SmS при достаточно низких температурах и атмосферном давлении. Верхнюю температурную границу безактивационного электропереноса можно оценить, если предположить отсутствие прыжковой проводимости по примесям и другим дефектам решетки в SmS. Тогда, линейно экстраполируя зависимость  $E_a(\lg(T))$  к  $E_a = 0$ , находим, что последняя достигается при  $T \approx 3.5$  К (см. рис. 2). Ниже указанной температуры в зоне проводимости должна оставаться незначительная концентрация электронов не активационного генезиса: по нашим оценкам в этом случае не более  $10^4$  см $^{-3}$ .



**Рис. 3.** Расчетная зависимость модуля коэффициента пьезосопротивления всестороннего сжатия  $\Pi_g$  монокристалла SmS от температуры.

Наличие в зоне проводимости SmS отличной от нуля концентрации не активационных электронов при любых достижимо низких температурах обеспечивает конечные значения коэффициента пьезосопротивления всестороннего сжатия  $\Pi_g = \partial(\ln \rho) / \partial P$  и немонотонный характер его температурной зависимости. В отличие от [4] температурный максимум модуля  $\Pi_g(T)$  „чистых“ образцов SmS должен быть смещен в область очень низких температур. К сожалению, показать это можно только теоретически аналогично расчетам в [4]. Наши экспериментальные данные позволяют построить график указанной зависимости от  $T \approx 12$  К и до 65 К, каковой и представлен на рис. 3. Температурная зависимость модуля пьезосопротивления всестороннего сжатия  $|\Pi_g(T)|$  имеет классический вид, характерный для полупроводникового материала, имеющего зону проводимости со стандартным квадратичным законом дисперсии.

Авторы выражают благодарность Н.В. Шаренковой за проведение рентгеноструктурного и фазового анализа образцов, С.М. Соловьеву за помощь в работе и М.М. Казанину за полезные замечания по тексту статьи.

## Список литературы

- [1] K. Matsubayashi, H.S. Suzuki, K. Imura, T. Nishioka, N.K. Sato. *Physica B* **359–361**, 151 (2005).
- [2] K. Imura, K. Matsubayashi, H.S. Suzuki, K. Deguchi, N.K. Sato. *Physica B* **404**, 3028 (2009).
- [3] А.В. Голубков, Е.В. Гончарова, В.А. Капустин, М.В. Романова, И.А. Смирнов. *ФТТ* **22**, 3561 (1980).
- [4] В.В. Каминский, Н.Н. Степанов, Л.Н. Васильев, В.С. Оскотский, И.А. Смирнов. *ФТТ* **27**, 2162 (1985).
- [5] В.В. Каминский, В.А. Сидоров, Н.Н. Степанов, М.М. Казанин, А.А. Молодых, С.М. Соловьев. *ФТТ* **55**, 257 (2013).
- [6] В.В. Каминский, А.В. Голубков, Л.Н. Васильев. *ФТТ* **44**, 1501 (2002).