

Электрические параметры поликристаллов редкоземельных полупроводников с составами $\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x\text{S}$

© В.В. Каминский, М.М. Казанин, М.В. Романова, Г.А. Каменская, Н.В. Шаренкова

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: vladimir.kaminski@mail.ioffe.ru

(Получена 19 февраля 2016 г. Принята к печати 26 февраля 2016 г.)

Исследованы электрические параметры поликристаллов с составами $\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x\text{S}$. Измерены удельная электропроводность, концентрация свободных электронов, их подвижность и энергия активации проводимости в зависимости от величины x . Определены структурные параметры исследованных составов. Изготовлена гетероструктура со значениями x от 0 до 0,3, измерена величина электрического напряжения, генерируемая структурой при ее нагреве до $T = 450$ К за счет термовольтаического эффекта. Она составила 55 мВ. Описан способ измерения термовольтаического эффекта, позволяющий отделить его от эффекта Зеебека.

Моносulfиды самария и европия относятся к редкоземельным полупроводникам. Они имеют одинаковую кристаллическую структуру (тип NaCl) и одинаковый параметр кристаллической решетки $a = 5.97 \text{ \AA}$. Однако электрические свойства их различны. Это объясняется тем, что локализованные $4f$ -уровни ионов редкоземельного элемента находятся на различной глубине относительно дна зоны проводимости, 0,23 и 1,7 эВ для SmS и EuS соответственно. Сочетание сходства структуры с различием электрических свойств является хорошей предпосылкой для создания гетероструктур с электрическими параметрами, варьируемыми в широких пределах. Такие структуры могут быть использованы для генерации электрического напряжения за счет термовольтаического эффекта [1]. Цель работы — исследование электрических параметров поликристаллических образцов $\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x\text{S}$ в зависимости от x с целью изготовления гетероструктур с заранее заданными параметрами.

В экспериментах использовались поликристаллические образцы составов $\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x\text{S}$, где $x = 0,1, 0,3, 0,6, 0,7$ и 1. Они были получены из поликристаллов SmS и EuS, которые были синтезированы из простых веществ по методике, описанной в работе [2]. Количество порошков SmS и EuS брались в соответствии с величиной x требуемого состава, перемешивались, брикетировались и отжигались. Был изготовлен также двухслойный образец с составом $\text{Sm}_{0,7}\text{Eu}_{0,3}\text{S}/\text{SmS}$ с весовым соотношением слоев 1:2. Образец был получен спеканием предварительно спрессованных слоев $\text{Sm}_{0,7}\text{Eu}_{0,3}\text{S}$ и SmS в вакууме (10^{-5} Торр) в течение $t = 30$ мин при $T = 1770$ К. Синтезированные образцы имели вид монолитных параллелепипедов с размерами $\sim 20 \times 6 \times 3$ мм. Двухслойный образец имел четкую границу раздела фаз. Контроль состава проводился с помощью рентгеноспектрального анализа поверхностей, а для двухслойного образца также и визуального осмотра поверхностей после послойного сошлифовывания (поверхности образцов составов, близких к SmS, имеют золотистый цвет). На рис. 1 представлена зависимость постоянной кристаллической решетки исследованных образцов

от состава x . Наблюдается некоторое отклонение от закона Вегарда (прямая на рис. 1) при $x = 0,6$. Это отклонение, по всей вероятности, связано с переменной валентностью иона самария. Характерные размеры областей когерентного рассеяния рентгеновского излучения исследованных образцов (размеры нанокристаллитов) составляли $600 \pm 100 \text{ \AA}$.

Измерения электропроводности проводились четырехзондовым методом на постоянном токе в температурном интервале 300–450 К. Концентрация свободных электронов определялась из измерения эффекта Холла на постоянном токе в постоянном магнитном поле. Подвижность носителей заряда определялась из коэффициента Холла и электропроводности при $T = 300$ К. Энергия активации проводимости определялась из ее температурной зависимости в интервале 300–420 К.

Термовольтаический эффект измерялся аналогично тому, как это было сделано в [1]. При измерении эдс, возникающей при нагреве, фиксация грани SmS-слоя на нижнем контакте из Ni и изолированном корпусе нагревателя осуществлялась верхним прижимным

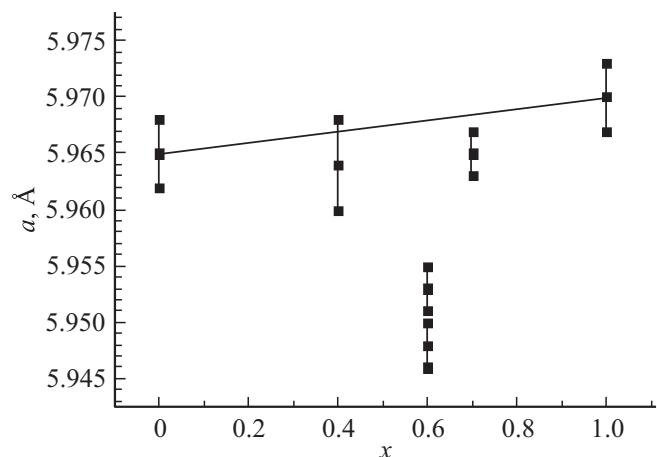


Рис. 1. Зависимость параметра кристаллической решетки образцов $\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x\text{S}$, определенного методом экстраполяции в интервале углов $\theta = 50\text{--}75^\circ\text{C}$, от состава.

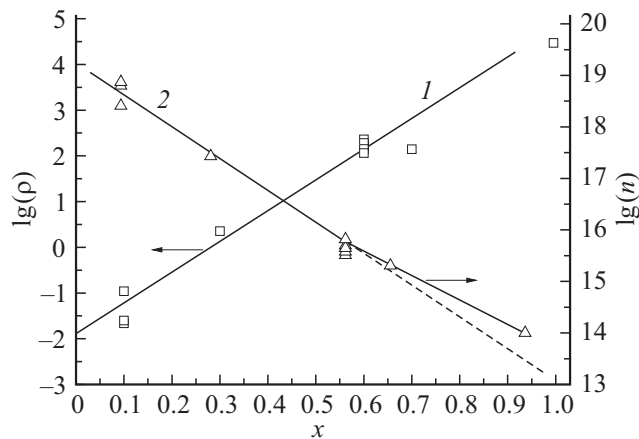


Рис. 2. Зависимость удельного сопротивления (1) и концентрации носителей заряда (2) образцов $\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x\text{S}$ от состава ($T = 300\text{ K}$).

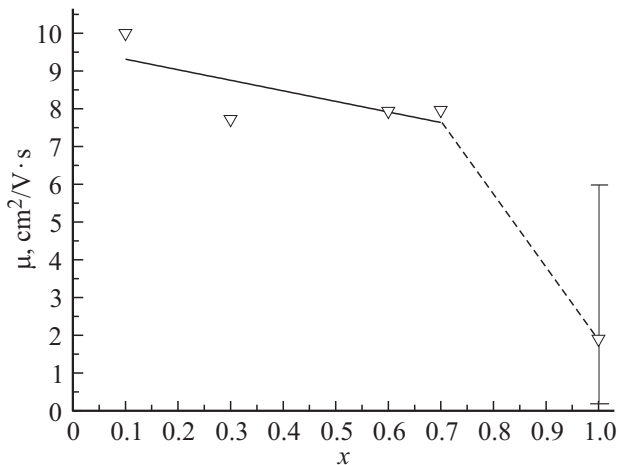


Рис. 3. Зависимость подвижности носителей заряда в образцах $\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x\text{S}$ от состава ($T = 300\text{ K}$).

контактом-зондом. В этом случае направление теплового потока было перпендикулярно границе раздела слоев. Контроль температуры осуществлялся термопарой медь-константан, изолированной от слоя состава $\text{Sm}_{0.7}\text{Eu}_{0.3}\text{S}$. При нагревании возникающий сигнал эдс синхронно с сигналом температуры регистрировался аналого-цифровым преобразователем персональной ЭВМ.

На рис. 2 (кривая 1), представлены результаты измерений зависимости удельного электросопротивления поликристаллов твердых растворов замещения с составами $\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x\text{S}$ от величины x , снятые на 10 образцах при $T = 300\text{ K}$. Наблюдается линейная зависимость логарифма электросопротивления от состава. С ростом x сопротивление увеличивается более чем на 6 порядков.

На рис. 2 (кривая 2) представлена зависимость логарифма концентрации электронов проводимости от состава, полученная на тех же 10 образцах при $T = 300\text{ K}$. Наблюдается уменьшение концентрации электронов с увеличением x на 5 порядков. Такая разница (6 и 5 порядков

у ρ и n соответственно) говорит об изменении подвижности носителей при увеличении x , что в свою очередь свидетельствует об изменении характера электропереноса (при $x > 0.6$).

На рис. 3 представлена зависимость подвижности носителей заряда от состава, полученная на той же группе образцов. Наблюдается существенное снижение подвижности у образца с составом EuS . Для проверки наличия такого спада были проведены измерения подвижности носителей заряда еще на четырех образцах EuS . Полученные величины укладываются в представленный на рис. 3 интервал значений, что подтверждает уменьшение подвижности. Уменьшение подвижности может быть связано с возникновением прыжкового механизма электропереноса наряду с зонным, как это имеет место в тонких поликристаллических пленках SmS [3] и поликристаллах Sm_3S_4 [4]. Возникновение дополнительного прыжкового механизма проводимости приводит к повышению концентрации носителей, что мы и наблюдаем на рис. 2 (кривая 2) при $x > 0.6$. Такое повышение концентрации может быть связано с изменением валентности иона $\text{Sm}^{2+} \rightarrow \text{Sm}^{3+} + e$, которое находит отражение в уменьшении параметра решетки твердого раствора при $x = 0.6$ (см. рис. 1).

На рис. 4 представлена зависимость энергии активации электропроводности от состава поликристаллов $\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x\text{S}$. С ростом x наблюдается монотонный рост энергии активации примерно на порядок. По аналогии с результатами, полученными для тонких поликристаллических пленок EuS [5], активация электронов проводимости в образце EuS происходит с энергетических уровней, связанных с $4f$ -уровнями ионов европия, находящихся в вакансиях подрешетки серы. Одинаковы и величины энергии активации в пленке и поликристалле EuS , $\sim 0.45\text{ эВ}$. По всей видимости, энергии активации электронов проводимости во всех промежуточных составах $\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x\text{S}$ также связаны с редкоземельными ионами, находящимися вне регулярных узлов кристаллической

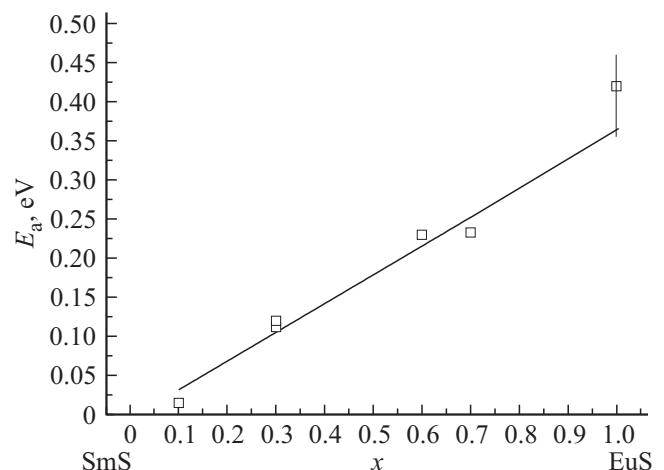


Рис. 4. Зависимость энергии активации носителей заряда в образцах $\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x\text{S}$ от состава.

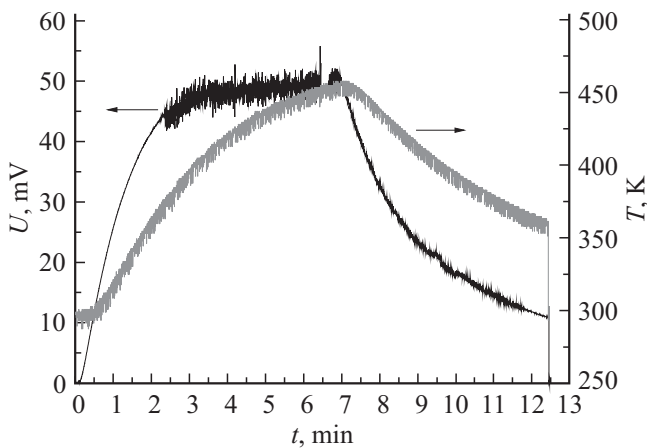


Рис. 5. Зависимость выходного сигнала U и температуры T от времени для гетероструктуры $Sm_{0.7}Eu_{0.3}S/SmS$.

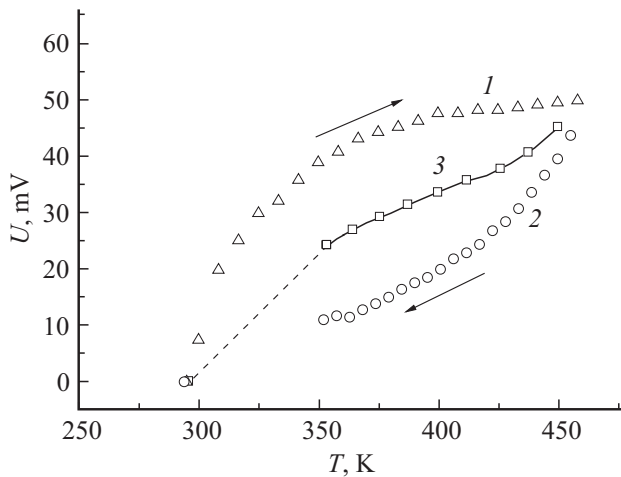


Рис. 6. Температурная зависимость выходного сигнала U гетероструктуры $Sm_{0.7}Eu_{0.3}S/SmS$: 1 — нагрев, 2 — охлаждение, 3 — термоэлектрический эффект.

решетки, поскольку в противном случае энергии были бы значительно выше, до 1.7 эВ. Эти уровни в энергетической схеме рассматриваемых твердых растворов являются донорными и определяют электрические свойства образца при температурах до ~ 500 К.

На рис. 5 представлена экспериментальная зависимость выходного сигнала и температуры от времени для образца $Sm_{0.7}Eu_{0.3}S/SmS$. Следует обратить внимание на то, что при нагреве к сигналу термоэлектрического эффекта прибавляется сигнал от эффекта Зеебека. При охлаждении сигнал от эффекта Зеебека вычитается из сигнала термоэлектрического эффекта. Это происходит потому, что направление градиента температуры при нагреве и охлаждении меняется, а направление градиента концентрации донорных уровней — нет. На рис. 6 представлена зависимость выходного сигнала от температуры, полученная из данных, представленных на рис. 5. Здесь кривая 1 соответствует выходному сигналу

при нагреве образца, а кривая 2 — при охлаждении. Истинный выходной сигнал от термоэлектрического эффекта находится между этими кривыми (кривая 3).

Исследованные электрические параметры твердых растворов $Sm_{1-x}Eu_xS$ говорят о возможности использования данных полупроводниковых соединений для получения электрического напряжения за счет термоэлектрического эффекта. При этом особенно перспективными выглядят соединения с составом $0 \leq x \leq 0.7$, поскольку в этом интервале составов сохраняется в основном зонный механизм проводимости. В данном интервале с увеличением x удельное электросопротивление плавно изменяется от 10^{-2} до 10^2 Ом·см, концентрация свободных электронов уменьшается от 10^{19} до 10^{16} см $^{-3}$, их подвижность составляет 8–10 см 2 /В·с, а энергия активации носителей заряда увеличивается от характерных для SmS значений до 0.25 эВ (рис. 4). При $x > 0.7$ характер электропереноса меняется, и наряду с зонным возникает прыжковый механизм проводимости, что приводит к увеличению разброса электрических параметров образцов с одними и теми же составами. Это существенно ухудшает воспроизводимость параметров изготовленных гетероструктур.

Авторы благодарны Ю.В. Марковой за помощь в работе.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 14-08-00591-а. В.В. Каминский и Н.В. Шаренкова благодарят за финансовую поддержку ООО „СМС тензотерм Рус“.

Список литературы

- [1] В.В. Каминский, М.М. Казанин, С.М. Соловьев, А.В. Голубков. ЖТФ, **82** (6), 142 (2012).
- [2] А.В. Голубков, Е.В. Гончарова, В.П. Жузе, Г.М. Логинов, В.М. Сергеева, И.А. Смирнов. Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов (Л., Наука, 1973).
- [3] Л.Н. Васильев, В.В. Каминский, Ю.М. Курапов, М.В. Романова, Н.В. Шаренкова. ФТТ, **38** (3), 779 (1996).
- [4] Л.Н. Васильев, В.В. Каминский, М.В. Романова. ФТТ, **38** (7), 2034 (1996).
- [5] В.В. Каминский, Н.Н. Степанов, М.М. Казанин, А.А. Молодых, С.М. Соловьев. ФТТ, **55** (5), 991 (2013).

Редактор А.Н. Смирнов

Electrical parameters of rare earth semiconductor polycrystals with compositions $\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x\text{S}$

*V.V. Kaminskii, M.M. Kazanin, M.V. Romanova,
G.A. Kamenskaya, N.V. Sharenkova*

Ioffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract The electrical parameters of $\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x\text{S}$ polycrystals were studied. Conductivity, concentration of conduction electrons, their mobility and conductance activation energy depending on the value of x were measured. Structure parameters of studied compositions were determined. Heterostructure with the values of x from 0 to 0.3 was made; the value of electrical voltage generating by the structure during its heating up to $T = 450\text{ K}$ owing to thermovoltaic effect was measured. It amounted 55 mV. The method of measurement of thermovoltaic effect was described that separates this effect from the Seebeck effect.