

03,15

Исследование поведения электросопротивления и термоэдс поликристаллов моносulfида иттербия при температурном циклировании в интервале 320–790 К

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

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: stnick@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 2 декабря 2024 г.

В окончательной редакции 3 декабря 2024 г.

Принята к публикации 5 декабря 2024 г.

Проведено исследование температурных зависимостей электросопротивления R и термоэдс S поликристаллов моносulfида иттербия (YbS) в интервале 320–790 К. Установлено, что циклическое температурное воздействие на образцы YbS приводит к появлению гистерезиса на зависимостях $\ln[R(10^3/T)]$ и $S(T)$. Анализ обнаруженных закономерностей в поведении R и S позволил выдвинуть предположение о существенном влиянии процессов возникновения и деструкции экситонного спектра при температурных изменениях на транспортные свойства носителей заряда в YbS.

Ключевые слова: моносulfид иттербия, термоэдс, удельное электросопротивление, экситоны.

DOI: 10.61011/FTT.2025.01.59777.329

1. Введение

Монохалькогениды редкоземельных металлов с зарядовым состоянием катионов $2+$ ($RE^{2+}X$, где RE — Sm, Yb, X — O, S, Se, Te) при нормальных условиях образуют группу „магнитоэкситонных полупроводников“ [1,2]. В указанных соединениях в основном состоянии главное квантовое число RE^{2+} $J = 0$, но энергия его перевода в состояние с $J = 1$ согласно экспериментальным данным и теоретическим расчетам невелика [3–6]. В результате температурного воздействия на образцы $RE^{2+}X$ в электронных системах таких материалов наряду с активацией $4f^n$ -электронов в $5d_{t_2g}(6s)$ -зону проводимости реализуются также переходы таковых в $4f^{n-1}5d^{ex}$ связанные (экситонные) состояния с $J = 1$, оказывающие существенное влияние на их физические свойства. Так, в работе [6] теоретически обосновывается экситонный механизм фазового превращения первого рода под давлением в SmS [7], а в [8] поведение барической зависимости электросопротивления SmTe в области полупроводникового характера проводимости объясняется изменением под действием всестороннего сжатия концентрации экситонных состояний, играющих роль ловушек для активируемых с $4f^6$ -уровней электронов. В публикациях [9,10] наблюдаемые аномалии в поведении температурных зависимостей электросопротивления (R) и термоэдс (S) монокристаллов SmS и SmSe в области 500–800 К в результате циклических воздействий температуры на образцы в интервале 320–800 К получили непротиворечивое толкование допущением реализации в исследуемых материалах процессов возникновения и распада экситонных пар.

В настоящей работе представлены результаты экспериментальных исследований поведения R и S поликристаллов моносulfида иттербия (YbS) при температурном циклировании в области 320–790 К. На основании анализа полученных данных высказывается предположение о генерации и последующей деструкции в моносulfиде иттербия в определенном температурном интервале экситонных состояний, подобно тому как это происходит в SmS и SmSe [9,10], а также влиянии указанных процессов на параметры электропереноса в поликристаллах YbS.

2. Методика эксперимента

Поликристаллы YbS номинально стехиометрического состава приготавливались по методике [11]. Для проведения исследований были отобраны три образца, которые были вырезаны из различных предварительно синтезированных заготовок.

Постоянные кристаллической ГЦК-решетки (пространственная группа $Fm\bar{3}m$) и области когерентного рассеяния рентгеновских лучей (ОКР) L образцов YbS согласно проведенному рентгенофазовому анализу имели при нормальных условиях следующие значения: образец №1 — $a_{YbS} = 5.686 \text{ \AA}$; $L_{(200)} \approx 860 \text{ \AA}$ (что соответствует крупноблочному поликристаллу), образец №2 — $a_{YbS} = 5.695 \text{ \AA}$; $L_{(200)} \approx 255 \text{ \AA}$, образец №3 — $a_{YbS} = 5.699 \text{ \AA}$; $L_{(200)} \approx 650 \text{ \AA}$. Полученные в настоящей работе величины постоянной решетки a_{YbS} при $T = 300 \text{ К}$ и атмосферном давлении $P = 0.1 \text{ МПа}$ несколько больше таковых: $a_{YbS} = 5.677 \text{ \AA}$

и $a_{\text{YbS}} = 5.69 \text{ \AA}$, приведенных для справки в [12]. Удельное электросопротивление ρ и термоэдс S испытуемых образцов при нормальных условиях суть следующие: образец №1 — $\rho \approx 1.35 \Omega \cdot \text{cm}$ и $S \approx +270 \mu\text{V/K}$; образец №2 — $\rho \approx 1.04 \Omega \cdot \text{cm}$ и $S \approx +500 \mu\text{V/K}$ и образец №3 — $\rho = 8.57 \Omega \cdot \text{cm}$ и $S \approx +560 \mu\text{V/K}$.

Изучение температурных зависимостей R и S поликристаллов в указанной выше температурной области проводились на установке, описание которой дано в [13]. Подробности процедуры измерения зависимостей $R(T)$ и $S(T)$ испытуемых образцов приведены в [10].

3. Результаты измерений

На рис. 1 представлены зависимости логарифма электросопротивления поликристалла YbS от обратной температуры с весовым множителем 10^3 для цикла „нагрев-охлаждение“ в интервале температур 320–790 К. Анализ экспериментальных данных обнаруживает на графиках функций $\ln[R(10^3/T)]$ YbS особенности в виде изгибов в температурной области вблизи 720 К при нагреве и 690 К при охлаждении. Также обращает на себя внимание следующий факт: в начале процесса охлаждения (вблизи температурного максимума) наблюдается небольшой спад величины $\ln R$ образца. По мере дальнейшего снижения температуры график зависимости $\ln[R(10^3/T)]$ демонстрирует рост в полном соответствии с полупроводниковым характером электропроводности в YbS.

Дополнительную информацию о влиянии температуры на транспортные свойства носителей заряда в образце №1 YbS можно получить посредством анализа температурной зависимости производной $\partial \ln[R(10^3/T)]/\partial(1/T)$ (см. рис. 2). По результатам дифференцирования, используя соотношение $E_a = \partial(\ln R)/\partial(1/T) \cdot k_B$, где k_B — постоянная Больцмана, была рассчитана температурная зависимость локальной энергии активации $E_a(T)$ поликристалла YbS во всем температурном диапазоне эксперимента. При $T = 320 \text{ K}$ $E_a \approx 0.23 \text{ eV}$, что несколько меньше величины, приведенной в [12]. Отметим, что величина E_a является характеристикой носителей заряда p -типа, поскольку термоэдс испытуемого образца $S > 0$. Зависимость $E_a(T)$ слабо меняется на начальном температурном участке 320–625 К и только в высокотемпературной области 625–790 К наблюдается ее значительный рост вплоть до $E_a \approx 0.77 \text{ eV}$ при максимальной температуре.

Переход из режима нагрева кристалла YbS к его охлаждению приводит к изменению характера поведения зависимости $E_a(T)$ при высоких температурах: наблюдается резкое падение величины E_a с переходом в область отрицательных значений. Дальнейшее охлаждение приводит к быстрому подъему E_a , сопровождаемому сменой ее знака и достижением максимума при $T \approx 720 \text{ K}$. В интервале $320 \text{ K} \leq T \leq 700 \text{ K}$ зависимости $E_a(T)$ при нагреве и охлаждении образца практически совпадают.

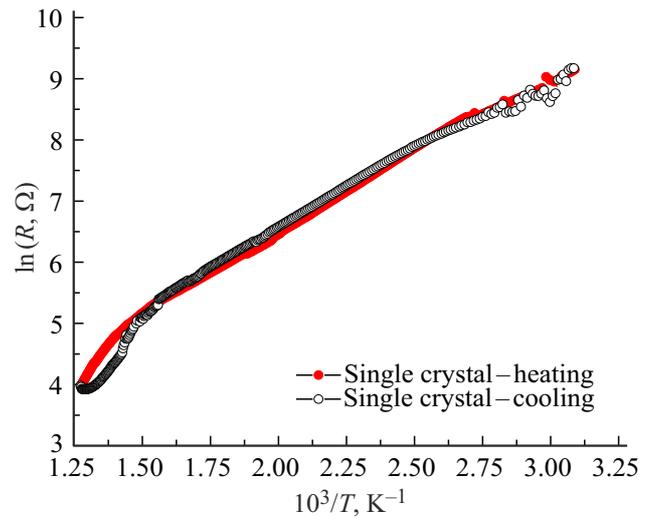


Рис. 1. Температурная зависимость $\ln R$ образца №1 поликристалла YbS.

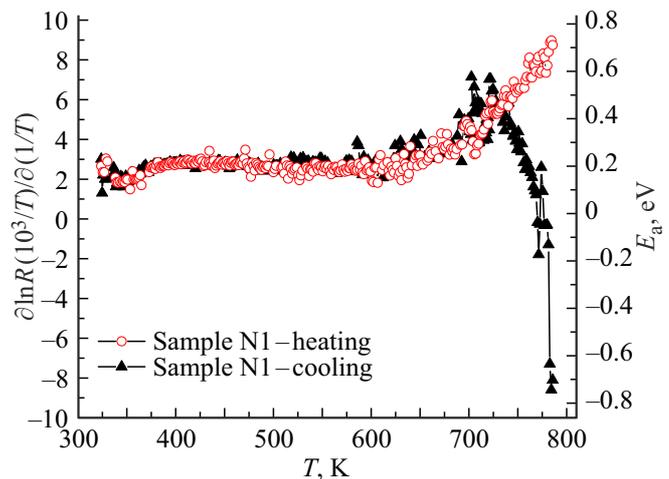


Рис. 2. Температурная зависимость производной $\partial(\ln R)/\partial(1/T)$ образца №1 поликристалла YbS.

Анализ температурной зависимости $S(T)$ YbS образец №1, представленной на рис. 3, позволяет сделать дополнительные выводы об особенностях транспорта носителей заряда в указанном соединении. С ростом температуры испытуемого образца его термоэдс возрастает и достигает максимума $S \approx +425 \mu\text{V/K}$ при $\approx 625 \text{ K}$. Далее с ростом температуры начинается падение величины S и при $T = 786 \text{ K}$ ее значению составляет $\approx +290 \mu\text{V/K}$.

Поведение термоэдс YbS в высокотемпературной области в режиме охлаждения демонстрирует следующие особенности: а) понижение S до $+281 \mu\text{V/K}$ при охлаждении образца на 18 К; б) рост $S(T)$ при дальнейшем снижении температуры до пересечения при $T \approx 675 \text{ K}$ с ее же температурной зависимостью в режиме нагрева и образованием на кривой $S(T)$ петли гистерезиса.

Исследования поведения зависимостей $\ln[R(10^3/T)]$, $\partial \ln[R(10^3/T)]/\partial(1/T)$ и $S(T)$ в термоциклах, построенных на основании экспериментальных данных по изучению температурных зависимостей R и S образцы №2 и №3 YbS, обнаруживают те же особенности, которые наблюдались и у образца №1. Отметим присущую каждому испытываемому образцу нестабильность электрических и термоэлектрических параметров на определенном участке температур в интервале 525–700 К, а также различия в размерах петель гистерезиса на зависимостях $\ln R(10^3/T)$ и $S(T)$ (см. рис. 4–6).

4. Обсуждение результатов

Анализ полученных результатов экспериментальных исследований был проведен на основе схемы строения

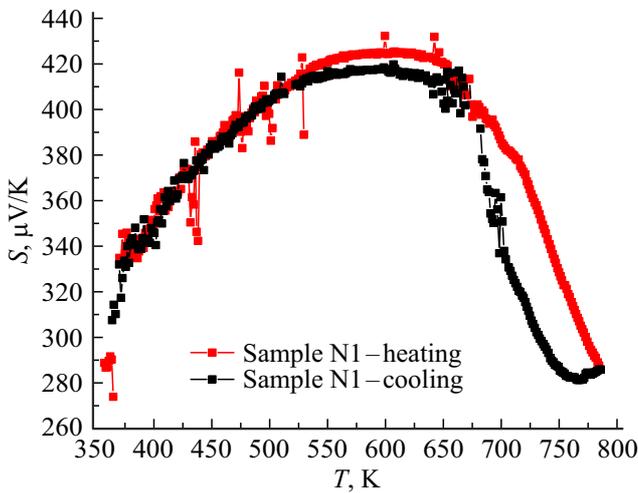


Рис. 3. Температурная зависимость термоэдс S образца №1 поликристалла YbS.

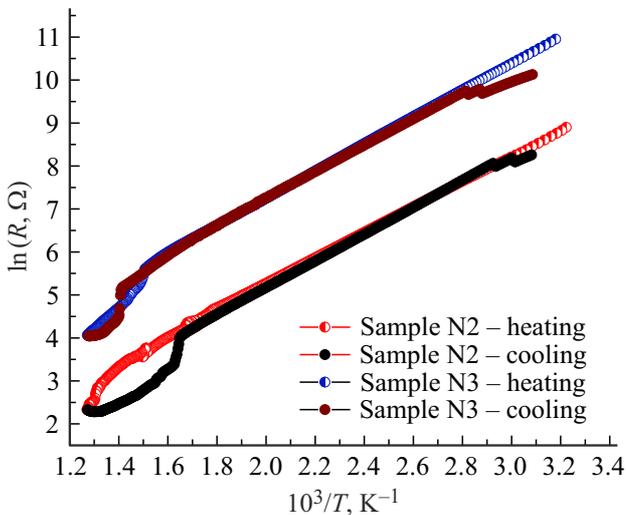


Рис. 4. Температурные зависимости $\ln R(10^3/T)$ образцов №2 и №3 поликристаллов YbS.

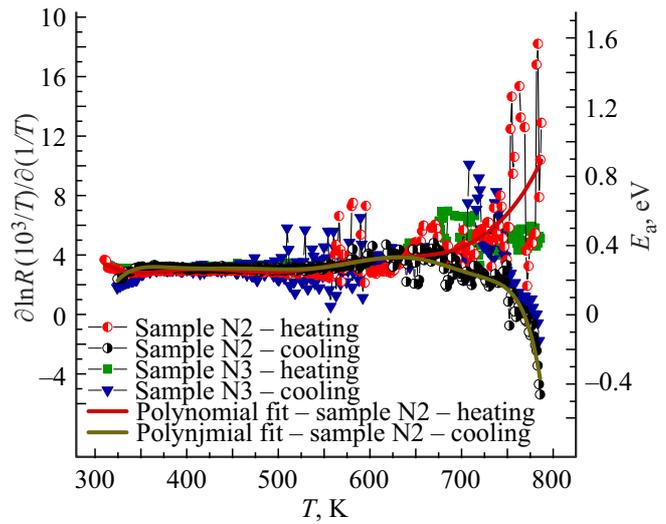


Рис. 5. Температурные зависимости $\partial \ln R/\partial(1/T)$ образцов №2 и №3 поликристаллов YbS и полиномиальные аппроксимации температурной зависимости $\partial \ln R/\partial(1/T)$ для образца №2.

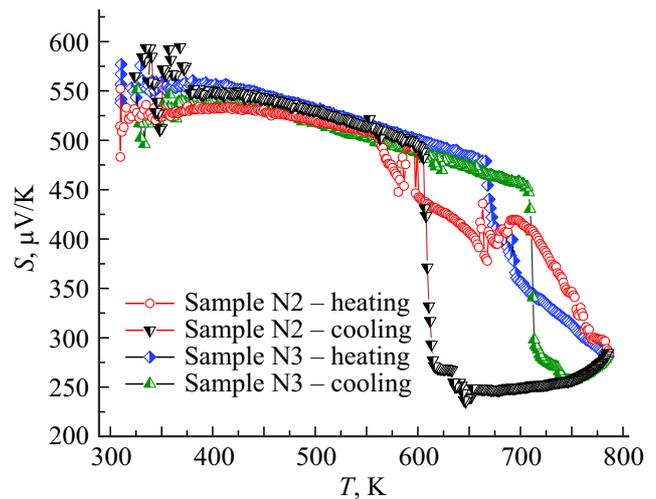


Рис. 6. Температурные зависимости термоэдс S образцов №2 и №3 поликристаллов YbS.

зонного спектра YbS, приведенной в [4] и представленной на рис. 7. В отличие от оригинала [4] энергетические переходы E_1 и E_2 (см. рисунок) рассматриваются как относящиеся к экситонным возбуждениям $4f^{13}5d_{t2g}^{ex}$ и $4f^{13}5d_{e_g}^{ex}$. Переходы $4f$ -электронов в зону проводимости ($4f^{14} \rightarrow 4f^{13}6s$, $4f^{14} \rightarrow 4f^{13}5d_{t2g}$, $4f^{14} \rightarrow 4f^{13}5d_{e_g}$) на рис. 7 не показаны.

Согласно [3] темновая проводимость стехиометрического YbS (равно как и у других монокалькогенидов иттербия) при нормальных условиях p -типа. Возможной причиной возникновения дырочной проводимости могут служить: во-первых, отклонения состава соединения в сторону избытка атомов халькогена в процессе синтеза, во-вторых, появление вакансий в катионной подрешетке

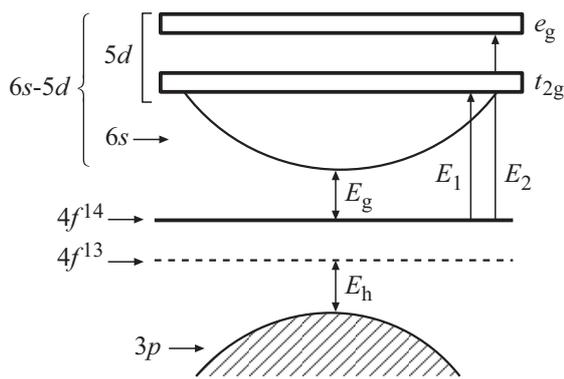


Рис. 7. Зонная схема полупроводниковой фазы YbS: E_g — энергетический зазор между $4f$ -уровнями и дном зоны проводимости; E_h — энергетический зазор между потолком валентной зоны и дырочными состояниями; E_1 и E_2 — минимальные энергетические зазоры между $4f$ -уровнями и экситонными состояниями в t_{2g} - и e_g -подзонах $5d$ -зоны проводимости.

в результате расположения некоторого количества катионов вне регулярной кристаллической структуры — в междоузлиях и на границах дефектов последней. Согласно [12] „возникновение катионной вакансии сопровождается переходом двух соседних с ней ионов Yb^{2+} ($4f^{14}$) в трехвалентное состояние Yb^{3+} ($4f^{13}$) и образованием акцепторных уровней, которые, захватывая электроны из валентной зоны, создают проводимость p -типа“. Необходимо только добавить, что указанные уровни располагаются по энергии близко к потолку валентной зоны, ниже $4f^{14}$ -уровней.

В процессе нагрева образцов YbS их электросопротивление на температурном участке ≤ 625 К уменьшается вследствие роста концентрации дырок в валентной зоне. При более высоких температурах активное участие в электропереносе начинают принимать активизируемые в зону проводимости электроны с $4f$ -уровней катионов, расположенных как в междоузлиях и других дефектных областях поликристалла, так и в узлах регулярной кристаллической решетки. В пользу этого утверждения свидетельствует быстрое уменьшение величины S YbS в высокотемпературной области.

На зависимостях $\ln R(1/T)$ в полуциклах нагрева для каждого из исследованных образцов YbS, можно указать температуру, превышение которой ускоряет падение электросопротивления последних. Для образца №1 — это 720 К, для образца №2 — 690 К, а для образца №3 — 660 К. Поведение $R(T)$ образцов при температурах, превосходящих указанные, не удается объяснить только подключением к процессам транспорта зарядов $5d$ -зоны проводимости YbS, поскольку в рамках таковой модели электропереноса не представляется возможным объяснить гистерезисные явления на зависимостях $\ln R(10^3/T)$ (см. рис. 1,4). Разумно предположить, что в процессе нагрева в исследуемом материале при определенной температуре начинается

процесс генерации экситонов. Характерным признаком такого являются заметные флуктуации измеряемого при исследовании $R(T)$ и $S(T)$ электрического напряжения на поликристаллах YbS (ср. с [9,10]). На графиках $E_a(T)$ (см. рис. 2 и 5) такие области неустойчивости достаточно легко определяются визуально. Повышение температуры образцов YbS сверх $T \approx 784$ К приводит к резкому падению величины $\ln R(10^3/T)$, что обусловлено, несомненно, деструкцией экситонного спектра, принимающей обвальный характер. Верхняя граница температурных измерений в настоящей работе составила $T \approx 786$ К. К сожалению, возможности установки [13] не позволили далее расширить диапазон исследований в область более высоких температур. Тем не менее, из анализа полученных данных явственно следует, что в кристаллах YbS при предельно высоких температурах эксперимента происходят неконтролируемые процессы резкого увеличения концентрации электронов проводимости. Действительно, даже после окончания полуцикла нагрева и перехода установки в режим охлаждения концентрация носителей заряда в YbS продолжает нарастать в некотором характерном для каждого испытуемого образца температурном интервале. Неконтролируемый рост концентрации электронов проводимости на границе изменения температурного режима теплового воздействия на изучаемые объекты обуславливает в последних уменьшение электросопротивления R , соответственно и $\ln R$, $S(T)$, а также смену знака $E_a = \partial(\ln R)/\partial(1/T) \cdot k_B$ в точке максимальной температуры нагрева (последнее явно представляет собой следствие т.н. „аппаратного эффекта“ и, следовательно, не несет в себе физического смысла). Процесс убыли R (и $\ln R$), $S(T)$ продолжается в достаточно широком интервале температур, по завершении которого происходит переход к полупроводниковому типу транспорта носителей заряда. Не трудно заметить, что как величины температурного диапазона аномального поведения R ($\ln R$) и S , так и гистерезисные явления на указанных зависимостях определяются особенностями структуры исследуемого поликристалла: наименьшей величине $L_{(200)} \approx 255$ Å, соответствуют наибольший температурный диапазон положительных значений $\partial R/\partial T$, $\partial S/\partial T$ внутри петли гистерезиса и самой области последней.

5. Заключение

В работе представлены результаты экспериментальных исследований температурных зависимостей электросопротивления R и термоэдс S трех поликристаллических образцов YbS, вырезанных из заготовок различных партий синтезированного материала, в интервале температур от 320 до ≈ 790 К. В процессе экспериментальных исследований обнаружено существенное влияние на параметры транспорта носителей заряда циклического температурного воздействия на образцы. Для объяснения наблюдаемых эффектов предлагается

качественная модель происходящей под действием температуры эволюции спектра экситонных состояний в YbS: 1) возникновение экситонов на стадии нагрева образцов при $T \geq 525$ К, 2) начало коллективной диссипации экситонных состояний по достижении в материале критической температуры ≈ 784 К, 3) восстановление экситонного спектра при достаточном охлаждении образцов (до 680–700 К в зависимости от № образца) и 4) низкотемпературная диссипация экситонного спектра при $T < 525$ К.

Благодарности

Авторы выражают благодарность Н.В. Шаренковой за проведение рентгеноструктурного и фазового анализов образцов YbS.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них отсутствует конфликт интересов.

Список литературы

- [1] Э.Л. Нагаев. Сильнолегированные магнитные полупроводники. В кн.: Редко-земельные полупроводники. Отв. ред.: В.П. Жузе, И.А. Смирнов. Л.: Наука. Ленингр. Отд. 1977. С. 48–81.
- [2] И.А. Смирнов, В.С. Оскотский. УФН **124**, 9, 241 (1978).
- [3] M. Francillon, D. Jérôme, J.C. Achard, G. Malfait. J. Physique. **31**, 709 (1970).
- [4] G.V. Lashkarev, L.A. Ivanchenko, Y.B. Paderno. Physica Status Solidi (b) **49**, 1, K61 (1972).
- [5] L.A. Eressa, Z.D. Gerbi. Hindawi., Advances in Condensed Matter Physics **2024**, Article ID 6646885, 10 p.
- [6] К.А. Кикоин. ЖЭТФ **85**, 3, 1000 (1983).
- [7] A. Jayaraman, V. Narayanamurti, E. Bucher, R.G. Maines. Phys. Rev. Lett. **25**, 20, 1430 (1970).
- [8] В.А. Сидоров, Н.Н. Степанов, Л.Г. Хвостанцев, О.Б. Циок, А.В. Голубков, В.С. Оскотский, И.А. Смирнов. Индуцированное высоким давлением состояние переменной валентности в монохалькогенидах самария. / В сб.: Физика и химия редкоземельных полупроводников. Сборник научных трудов. Отв. ред. к. т. н. К.Е. Миронов. Новосибирск: Наука СО. 1990. С. 176–180.
- [9] Н.Н. Степанов, Г.А. Каменская, С.В. Новиков. ФТТ. **66**, 1, 22 (2024).
- [10] Н.Н. Степанов, Г.А. Каменская, С.В. Новиков. ФТТ. **66**, 5, 679 (2024).
- [11] А.В. Голубков, В.М. Сергеева. Физика и химия редкоземельных полупроводников (Химия и технология). Препринт УНЦ АН СССР, Свердловск (1977). С. 2.
- [12] А.В. Голубков, Е.В. Гончарова, В.П. Жузе, Е.Г. Логинов, В.М. Сергеева, И.А. Смирнов. Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов. Отв. ред. В.П. Жузе. Изд-во „Наука“, Ленингр. отд., Л., 1973, стр. 1–304.
- [13] А.Т. Бурков, А.И. Федотова, А.А. Касьянов, Р.И. Пантелеев, Т. Накама. Науч.-тех. вестн. информ. технологий, механики и оптики. **15**, 2, 173 (2015).

Редактор К.В. Емцев