## 03,15

# Исследование поведения электросопротивления и термоэдс поликристаллов моносульфида европия при температурном циклировании в интервале 320-800 К

© 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 К. 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 К. 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 К 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 К 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 К.

#### 2. Методика эксперимента

Поликристаллы EuS номинально стехиометрического состава приготавливались по методике [4] с последующим прессованием синтезированных порошков и отжигом при T = 1600-1900 °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  $Fm\bar{3}m$ )  $a_{\rm EuS} =$ = 5.96–5.97 Å, область когерентного рассеяния рентгеновских 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 К для циклов "нагрев–охлаждение" (термоциклах). Совокупности полученных в интервале температур 320–400 К 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 К (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 К, 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  $E_a \approx \partial (\ln R) / \partial (1/T) k_{\rm B}$ , где *k*<sub>в</sub> — 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 К. В работе были исследованы электрические параметры нескольких поликристаллических образцов EuS, и был обнаружен значительный разброс в величинах их удельного электросопротивления  $\rho$ , 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 К. На это указывает быстрый рост  $E_a(T)$  при их нагреве в интервале 320-390 К (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 К 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 К для образца № 1 и 420 К 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 К (см. рис. 2).

Рассмотрим отдельно особенности поведения зависимости  $\ln R(10^3/T)$  образца № 2. В интервале 420–435 К она практически не зависит от температуры, но при дальнейшем нагреве демонстрирует полупроводниковый ход убывания вплоть до  $T \approx 470$  К. Генезис такого поведения скорее всего активационно-донорный, поскольку уже в промежутке от 470 до 490 К указанная функция вновь начинает возрастать, очевидно, в результате смены основных носителей тока *n*-типа — электронов проводимости на таковые *p*-типа — дырки, обладающие бо́льшей 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 *р*-типа проводимости в EuS ( $T \ge 490$  K) также уменьшается с ростом температуры до 800 K со средней скоростью ~  $3.1 \cdot 10^{-4}$  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 К 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]

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

где  $e^-$  — заряд электрона;  $n, \mu_n, N_c$  — концентрация электронов проводимости, их подвижность и эффективная плотность состояний (ЭПС) в зоне проводимости соответственно;  $p, \mu_p, N_p$  — 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  $T \ge 500$  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 К 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 3p4sex, 4f<sup>6</sup>5d<sup>ex</sup><sub>t<sub>2</sub>, [2,15]. Разумно предположить, что в образцах</sub> 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 К. 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). [М.М. 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. Kaminskiï, 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