

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ТОНКИХ ПЛЕНОК SmS

© Л.Н.Васильев, В.В.Каминский, Ю.М.Курапов,
М.В.Романова, Н.В.Шаренкова

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия
(Поступила в Редакцию 14 июля 1995 г.)

На основании анализа поведения электропроводности пленок SmS на различных частотах в температурном интервале 80–410 К показано, что в пленках, имеющих полупроводниковый ход температурной зависимости электропроводности, электроперенос осуществляется за счет следующих механизмов: зонной проводимости носителями, активированными с примесных уровней с энергией $E_i \sim 0.06$ eV; перескоковой проводимости носителями, возбужденными в локализованные состояния вблизи дна зоны проводимости; туннелирования локализованных $4f$ -электронов между соседними ионами Sm^{2+} и Sm^{3+} .

В работах [1,2] было показано, что в процессе электропереноса в тонких пленках моносulfида самария существенную роль играет прыжковый (перескоковый) механизм проводимости. Настоящая работа посвящена изучению его особенностей путем анализа поведения электропроводности на различных частотах. Такая методика является общепринятой при исследованиях прыжковой проводимости [3].

Эксперименты проводились на тонких поликристаллических пленках SmS, напыленных на стеклянные подложки методом взрывного (дискретного) испарения порошка SmS в вакууме, как и в [1,2]. Толщины пленок были выбраны в интервале 0.1–0.2 μm , поскольку, как показано в [2], при больших толщинах (0.3–1 μm) постоянная кристаллической решетки материала пленки a неодинакова по ее толщине вследствие неконтролируемого разогрева пленки при напылении. Это важно, так как величина a является основным параметром, определяющим электрические свойства пленки SmS [2]. Была изготовлена серия пленок с различными значениями a . Чтобы добиться этого, пленки осаждались при различных температурах подложки (рис. 1). На полученные таким способом пленки напылялись металлические контактные площадки.

Известно [4], что SmS может обладать как металлическими, так и полупроводниковыми электрическими свойствами. С другой стороны, согласно [1,2], электроперенос в пленках SmS осуществляется за счет как зонной, так и перескоковой проводимости. Для уменьшения шунтирующего влияния зонной проводимости при изучении прыжковой следует из пленочных образцов SmS с различными a выделить образцы с полупроводниковым типом проводимости, измерив их температурные коэффициенты сопротивления α . На рис. 2, a показана зависи-

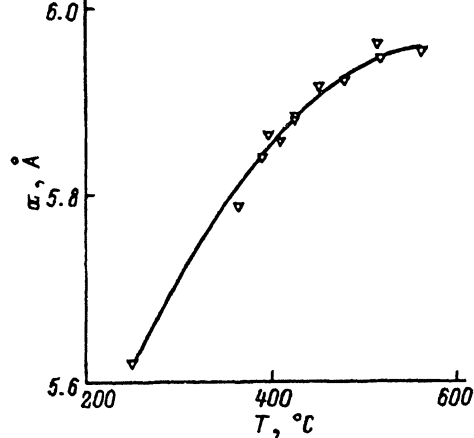


Рис. 1. Зависимость параметра кристаллической решетки a пленочных резисторов из SmS от температуры подложки при напылении.

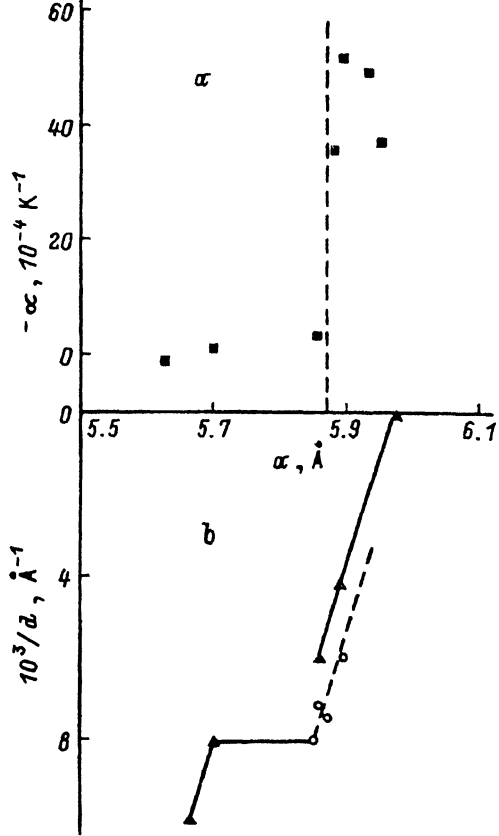


Рис. 2. Зависимость температурного коэффициента сопротивления (a) и среднего диаметра кристаллитов (b) тонких поликристаллических пленок SmS от величины параметра кристаллической решетки. Треугольниками показаны результаты, взятые из [7], точка при $1000/d = 0$ соответствует монокристаллу.

мость α от постоянной кристаллической решетки пленок SmS (величины a определялись для температурного интервала от 300 до 330 K). Величина $a = 5.87 \text{ \AA}$, при которой наблюдается резкое уменьшение α , соответствует значению a , при котором происходит фазовый переход полупроводник-металл при всестороннем сжатии SmS давлением $\approx 6.5 \text{ kbar}$ [5]. Механизм этого соответствия заключается в следующем. Температура, а также длительность формирования (затвердевания) пленки и размер кристаллитов определяются температурой подложки. При этом материал кристаллита сжимается силами поверхностного натяжения, обеспечивающими давление $P = 4\sigma/d$, где d — диаметр кристаллита, σ — коэффициент поверхностного натяжения [6]. При достижении критического значения $d_{av} \approx 125 \text{ \AA}^1$ происходит уменьшение a (рис. 2, b), связанное с переходом большей части кристаллитов в металлическое состояние вследствие достижения критического значения давления, величина которого получается равной 6.8 kbar с использованием оценочного значения $\sigma = 2100 \text{ dyn/cm}$, полученного в [7]. Как видно из рис. 2, резкое изменение температурного коэффициента сопротивления и постоянной решетки происходит при примерно одинаковых значениях последней, что говорит о взаимосвязи этих двух фак-

¹ Величина среднего значения диаметра кристаллита d_{av} оценивалась, как и в [2], из рентгеновских дифрактограмм по формуле Шеррера.

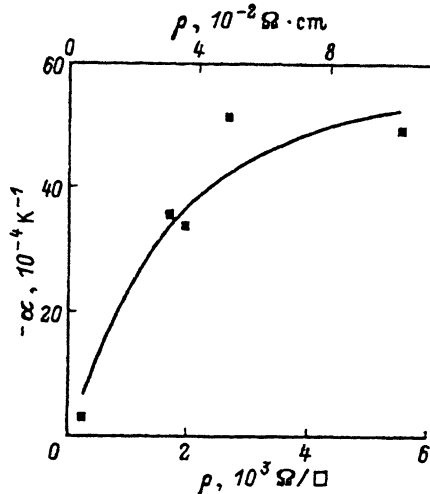


Рис. 3. Зависимость температурного коэффициента сопротивления пленочных резисторов на SmS от удельного сопротивления пленки (толщины пленок $\approx 0.15 \mu$).

Каждая точка на рисунке является усредненной по нескольким пленкам, полученным за один цикл напыления. Сплошная линия — расчет по формуле (3).

тов. Таким образом, для поликристаллических пленок SmS толщиной $0.1-0.2 \mu\text{m}$ по электрическим свойствам достаточно четко различаются два типа образцов (рис. 2,а): 1) образцы с $a > 5.87 \text{ \AA}$, имеющие полупроводниковый ход температурной зависимости электропроводности, $\alpha = -(3-5) \cdot 10^{-3} K^{-1}$ и удельное сопротивление $\rho = (2-10) \cdot 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ (рис. 3); 2) образцы с $a < 5.87 \text{ \AA}$, имеющие слабо выраженную температурную зависимость электропроводности, $\alpha \approx 10^{-4} K^{-1}$ и малое удельное сопротивление порядка $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$.

По своему составу образцы этих двух типов отличаются количеством ионов Sm^{3+} . В образцах первого типа доля ионов Sm^{3+} составляет от 5 до 15% и линейно повышается с понижением постоянной решетки. Это следует из результатов работы [7], где соотношение количеств ионов Sm^{2+} и Sm^{3+} в тонких пленках SmS определялось методом рентгеновской L_{III} -абсорбционной спектроскопии. В образцах второго типа количество ионов Sm^{3+} должно быть гораздо больше 15%, что приводит к металлическому характеру зонной проводимости в пленке. Такая проводимость должна сильно шунтировать перескоковую составляющую, что мы и наблюдаем на эксперименте. На рис. 4 представлены частотные зависимости электросопротивления, снятые при $T = 300 \text{ K}$ для пленок SmS первого типа с $a = 5.944 \text{ \AA}$, второго типа с $a = 5.855 \text{ \AA}$, а также для объемного поликристаллического образца SmS (кривые 1-3 соответственно). Пленка первого типа имеет ярко выраженную зависимость, характерную для прыжковой проводимости и описываемую соотношением $\rho \sim f^{-s}$, где $s \sim 1$ [1,8], в пленке второго типа эта зависимость выражена слабо (кривая 2), а для поликристалла (кривая 3) вообще отсутствует, что указывает на отсутствие прыжковой проводимости (отсутствует она и при $T = 77 \text{ K}$).

На рис. 5,а представлены температурные зависимости электропроводности пленки SmS первого типа, снятые на различных частотах. На высоких частотах ($f = 180 \text{ kHz}$) электропроводность не зависит от температуры. При этом она пропорциональна $f^{0.9}$ (рис. 5,б). Такое сочетание свидетельствует о том, что электроперенос в данном случае

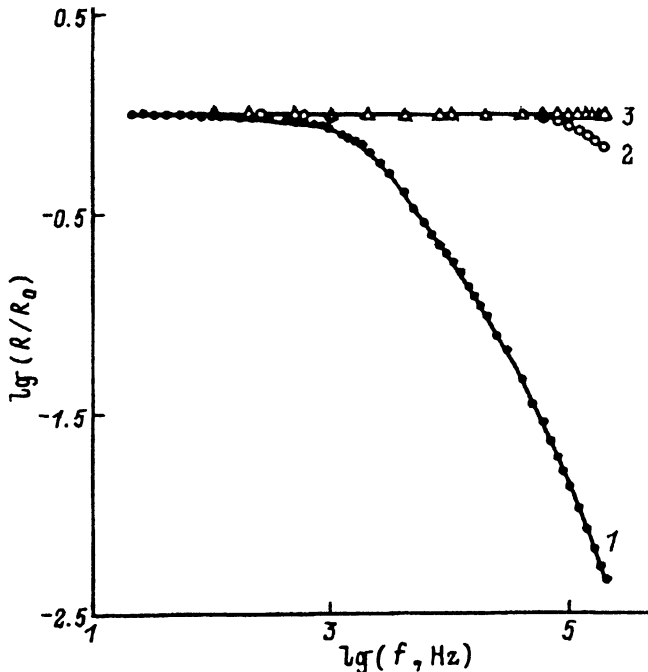


Рис. 4. Частотные зависимости электросопротивления пленок SmS с различными параметрами кристаллической решетки при $T = 300$ К.

a (Å): 1 — 5.944, 2 — 5.855; 3 — объемный поликристаллический SmS.

осуществляется главным образом за счет туннелирования носителей между локализованными состояниями [3]. Аналогичная ситуация имела место и подробно рассмотрена в [8] для Sm_3Se_4 , где, так же как и в нашем случае, имеются ионы Sm^{2+} и Sm^{3+} . Сделанный в [8] вывод о том, что туннелирование осуществляется между ионами Sm^{2+} и Sm^{3+} можно считать справедливым и для пленок SmS.

На низких частотах температурные зависимости электропроводности носят активационный характер, который более ярко выражен при наиболее низких частотах ($f \leq 1000$ Hz), так как на переменном токе границы раздела температурных участков с разной энергией активации сглажены электропереносом за счет туннелирования, который пропорционален f [8]. При $300 < T < 410$ К энергия активации электропереноса для всех низкочастотных зависимостей одинакова и равна ≈ 0.06 eV. Мы считаем, что она связана с тепловыми забросами электронов в делокализованные состояния (зонная проводимость), поскольку эта величина согласуется с глубиной залегания примесных уровней в монокристаллах SmS, равной $E_i = 0.045 \pm 0.015$ eV [9], причем именно с верхней ее границей. Последнее объясняется тем, что уровень Ферми в пленках должен находиться хоть и вблизи дна зоны проводимости, но несколько выше, чем для монокристаллов и поликристаллических структур с большими размерами кристаллитов. Это в свою очередь связано с большой концентрацией электронов проводимости, возникающей вследствие повышенной дефектности наших пленок ввиду малого размера кристаллитов ($d \lesssim 250$ Å). При $170 < T < 250$ К на кривых для

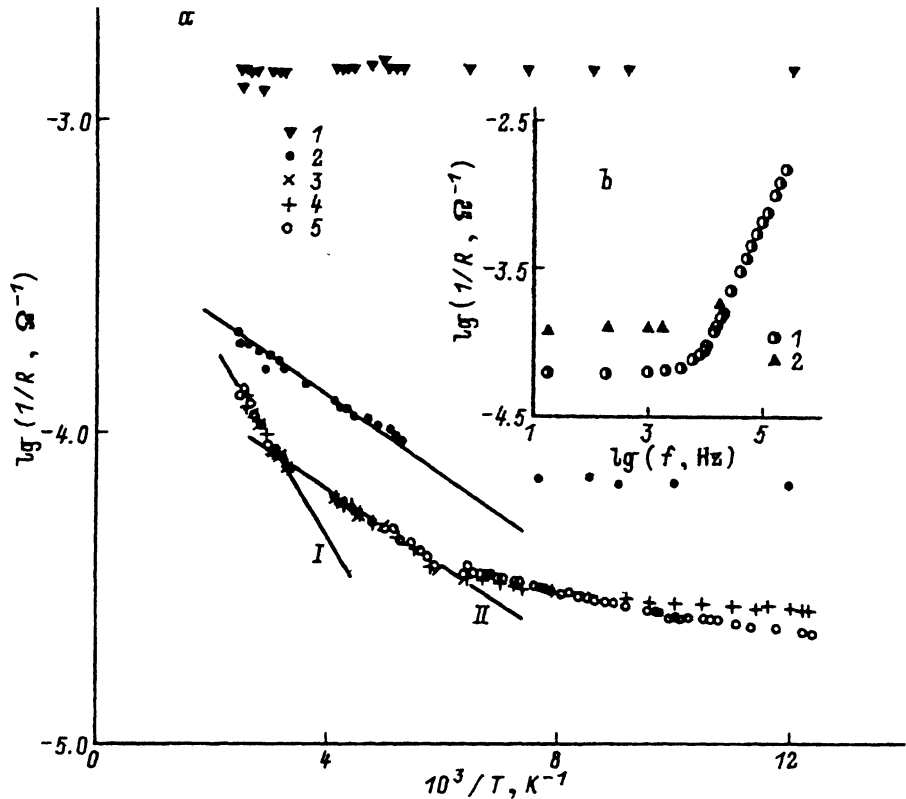


Рис. 5. Зависимости электропроводности тонкой пленки SmS первого типа от температуры при $f = 180$ (1), 18 (2), 1 (3), 0.18 (4) и 0.018 kHz (5) (a) и от частоты при $T = 300$ (1) и 410 K (2) (b).

I, II — прямые с наклонами, соответствующими энергиям активации 0.06 и 0.03 eV соответственно.

$f \leq 1000$ Hz отчетливо видны участки с энергией активации ≈ 0.03 eV. Их можно связать с тепловыми забросами с примесных уровней E_i в локализованные состояния вблизи дна зоны проводимости. При более высоких частотах температурная область, в которой превалирует данный тип проводимости, сдвигается в сторону высоких температур, так как с увеличением частоты вклад в электроперенос перескоковой проводимости повышается. Спектр локализованных состояний вблизи дна зоны проводимости, по-видимому, достаточно сложен, чем и объясняется наличие при более низких температурах участков с меньшими энергиями активации. При необходимости его можно исследовать более подробно. Схематично же фрагмент зонной структуры пленок SmS, ответственный за электроперенос в исследованном температурном интервале, можно представить так, как показано на рис. 6.

Согласно предлагаемой модели электропереноса в тонких поликристаллических пленках моносульфида самария, при $T > 300$ K основную роль играет зонная проводимость с энергией активации примесных уровней $E_i \approx 0.06$ eV. Исходя из этого, можно описать представленную на рис. 3 экспериментальную зависимость температурного коэффициента сопротивления пленок от их удельного сопротивления при комнатной температуре, используя следующий упрощенный вариант рас-

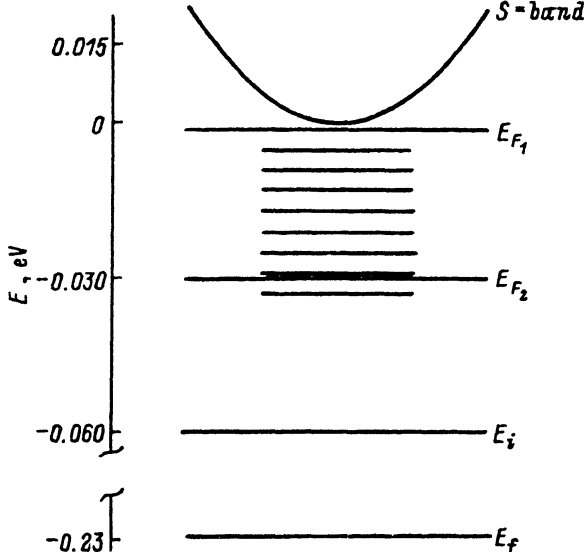


Рис. 6. Схема зонной структуры тонких поликристаллических пленок SmS в области дна зоны проводимости.

E_{F_1} — уровень Ферми при $300 < T < 410$ К, E_{F_2} — уровень Ферми при $170 < T < 200$ К.

смотренной в [10] концентрационной модели пьезосопротивления SmS. Уравнение электронейтральности имеет вид

$$n = N_c F_{1/2}(\mu) = n_i + n_f + N, \quad (1)$$

где $n_{i,f} = N_{i,f} / (1 + 2 \exp(\delta_{i,f} + \mu))$ — число ионизованных уровней $E_{i,f}$ (примесных или f -уровней), $\delta_{i,f} = E_{i,f} / kT$, μ — приведенный химический потенциал, $F_{1/2}(\mu)$ — интеграл Ферми, N_c — плотность состояний в зоне проводимости, $N_i \simeq 2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, $N_f \simeq 1.8 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$, $E_f \simeq 0.23 \text{ eV}$, $N = N_d - N_a$ — разность концентраций мелких полностью ионизованных доноров с глубиной залегания не более 0.003 eV и компенсирующих их акцепторов. В (1) можно аналогично тому, как это было сделано в [11], пренебречь N_f (с точностью $\approx 10\%$, так как $n_f/n_i \simeq \exp(\delta_i - \delta_f) \simeq 0.1$ при $T = 300 \text{ K}$), а также, не претендуя на большую точность, воспользоваться статистикой невырожденного электронного газа, полагая $F_{1/2}(\mu) \approx \exp(\mu)$. Причем если первое упрощение занижает расчетное значение n , то второе завышает его на величину того же порядка. Поэтому можно надеяться на удовлетворительное описание эксперимента. В результате сделанных приближений задача существенно упрощается, и уравнение (1) принимает вид

$$n = N_0 \exp(\mu) = N_i / (1 + 2 \exp(\delta_i + \mu)) + N, \quad (2)$$

допускающий аналитическое решение. Поскольку в тонких пленках SmS при $T \approx 300 \text{ K}$ подвижность почти не зависит от температуры [1],

$\alpha = \frac{\partial(\ln \sigma)}{\partial T} = \frac{\partial(\ln n)}{\partial T}$, откуда получаем

$$\alpha = \frac{1}{T} \left(\frac{3}{2} + \delta_i \right) \frac{1}{L}, \quad (3)$$

где $L = 1 + \left(\frac{\xi}{\sqrt{1-\xi}} + \frac{\rho_0}{\rho} \sqrt{1-\xi} \right)^2$, $\xi = \frac{n_0}{N_1}$, n_0 — концентрация электронов, соответствующая компенсации мелких доноров ($N = 0$), ρ и ρ_0 — удельное сопротивление исследуемых и компенсированной пленок соответственно. На рис. 3 сплошной линией изображены результаты расчета по формуле (3) ($\xi = 0.62$, $\rho_0 = 0.04 \Omega \cdot \text{см}$), которые удовлетворительно описывают экспериментальные данные.

Таким образом, электропроводность в тонких поликристаллических пленках моносulfида самария при температурах от 80 до 410 К осуществляется за счет следующих механизмов: 1) зонной проводимости носителями, активированными с примесных уровней с энергией $E_i \sim 0.06 \text{ eV}$; 2) прыжковой проводимости носителями, возбужденными в локализованные состояния вблизи дна зоны проводимости, с энергией активации $\sim 0.03 \text{ eV}$; 3) туннелирования локализованных $4f$ -электронов между соседними ионами Sm^{2+} и Sm^{3+} . При этом если при $T \gtrsim 300 \text{ K}$ и на постоянном токе превалирует первый механизм, то с понижением температуры или увеличением частоты постепенно возрастает роль сначала второго, а затем третьего механизмов электропереноса. Температурные границы превалирования различных механизмов электропереноса зависят от параметров пленок, связанных с технологией их изготовления.

Авторы выражают благодарность Н.Ф. Картенко за помощь в проведении рентгеновских измерений.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (тема № 94020651).

Список литературы

- [1] Каминский В.В., Виноградов А.А., Володин Н.М., Романова М.В., Сосова Г.А. ФТТ 31, 9, 153 (1989).
- [2] Каминский В.В., Володин Н.М., Жукова Т.Б., Романова М.В., Сосова Г.А. ФТТ 33, 1, 187 (1991).
- [3] Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М. (1974) 472 с.
- [4] Смирнов И.А., Оскотский В.С. УФН 124, 2, 241 (1978).
- [5] Jayaraman A., Narayanaswami V., Bucher E., Maines R.G. Phys. Rev. Lett. 25, 20, 1430 (1970).
- [6] Комник Ю.Ф. ФТТ 6, 2, 611 (1964).
- [7] Погарев С.В., Куликова И.Н., Гончарова Е.В., Романова М.В., Финкильштейн Л.Д., Ефремова Н.Н., Жукова Т.Б., Гарцман К.Г., Смирнов И.А. ФТТ 23, 2, 434 (1981).
- [8] Tamaki A., Goto T., Kunii S., Suzuki T., Fujimura T., Kasuya T. J. Phys. C: Solid State Phys. 18, 31, 5849 (1985).
- [9] Голубков А.В., Гончарова Е.В., Капустин В.А., Романова М.В., Смирнов И.А. ФТТ 22, 12, 3561 (1980).
- [10] Васильев Л.Н., Каминский В.В. ФТТ 36, 4, 1172 (1994).
- [11] Гребинский С.И., Каминский В.В., Смирнов И.А., Шульман С.Г. Деп. в ЦНИИ «Электроника», рег. № 9201/84 (1983). 25 с.