

Влияние размеров областей когерентного рассеяния рентгеновского излучения на электрические параметры полупроводникового SmS

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

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

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

(Поступила в Редакцию 15 ноября 2007 г.)

Рассмотрена связь электрических свойств полупроводникового сульфида самария (SmS) с размером областей когерентного рассеяния (ОКР) рентгеновского излучения. Получена экспериментальная зависимость концентрации носителей заряда от величины ОКР в моно- и поликристаллических образцах SmS, а также в тонких пленках сульфида самария. Удовлетворительное соответствие расчетных кривых и экспериментальных результатов свидетельствует о том, что размер ОКР оказывает решающее влияние на величины концентраций носителей заряда и дефектных ионов самария в SmS. Изучено влияние термоударов на величину ОКР в моно- и поликристаллах SmS, а также в поликристаллических образцах состава $\text{Sm}_{0.4}\text{Eu}_{0.6}\text{S}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 07-08-00289) и ООО „Эс эм Эс-тензо“ (Санкт-Петербург).

PACS: 61.05.Cf, 72.80.Ga

В работе [1] был описан термовольтаический эффект в моносulfиде самария, заключающийся в том, что при нагревании образца в условиях отсутствия внешних градиентов температуры на проводах, подсоединенных к противоположным граням образца, возникает электрическое напряжение. В работе [2] было показано, что напряженность возникающего электрического поля пропорциональна величине градиента локальной концентрации дефектных ионов самария, располагающихся не в регулярных узлах подрешетки самария, а в узлах подрешетки серы (SmS имеет структурный тип решетки NaCl). Эти ионы ответственны за образование примесных донорных уровней с энергией активации $E_i = 0.045 \pm 0.015$ eV. Для вычисления величины ожидаемого электрического напряжения необходимо знать величину градиента примесных ионов. Однако его измерение представляет собой сложную задачу, так как для этого необходимо измерять локальные избыточные количества самария ~ 1 ат. % на фоне SmS. В работе [3] нами было показано, что концентрация этих примесных атомов (N_i) пропорциональна величине области когерентного рассеяния рентгеновского излучения (ОКР) в монокристаллическом образце полупроводникового SmS. В связи с этим возникла идея оценивать величину $\text{grad } N_i$ исходя из измерений величины ОКР в различных точках образца. Для ее реализации необходимо провести исследования влияния величины ОКР на электрические свойства полупроводникового сульфида самария, чему и посвящена настоящая работа. Следует отметить, что данное исследование актуально не только потому, что посвящено изучению нового физического эффекта (термовольтаического), но и в связи с возможностью использования этого эффекта для прямого преобразования тепловой энергии в электрическую [4].

Работа была проведена на монокристаллических, поликристаллических образцах и тонких поликристаллических пленках SmS стехиометрического состава, на образцах твердого раствора SmS–EuS, а также на образцах SmS с отклонениями от стехиометрии в области гомогенности. Методика получения пленочных образцов основана на взрывном испарении с осаждением на нагретую подложку (стекло). Для получения поликристаллических и монокристаллических объемных образцов использовался метод синтеза из простых веществ, самария и серы, с последующими брикетированием и отжигом, а также кристаллизация из расплава (для монокристаллов) [5].

Структурное совершенство образцов контролировалось по угловой полуширине дифракционных линий, полученных гониодифрактометрическим методом в условиях одновременного вращения образца и счетчика (кривые $\theta-2\theta$) на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2. Критерием структурного совершенства были выбраны величины физического уширения $\beta = \sqrt{B^2 - b^2}$, где B и b — измеряемые величины полуширин пиков исследуемого образца и эталона соответственно. Известно [6], что при аппроксимации дифракционного профиля функцией Гаусса физическое уширение кривых $\theta-2\theta$ определяется соотношением

$$\beta_\theta^2 = \frac{\lambda^2}{L^2 \cos^2 \theta} + 16 \text{tg}^2 \theta \varepsilon^2. \quad (1)$$

Составив систему двух уравнений для двух различных порядков отражений, мы вычисляли величины ОКР L и микродеформаций ε в направлении дифракционного вектора, совпадающего с направлением нормали к отражающим плоскостям.

Определение концентрации электронов проводимости n осуществлялось на основе измерений эффекта

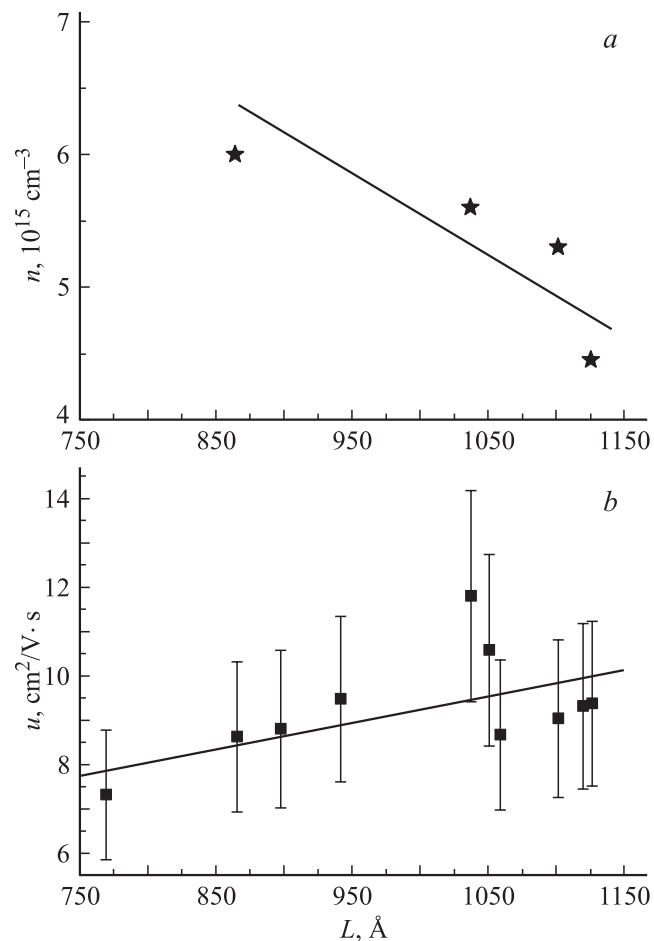


Рис. 1. Зависимость концентрации (а) и подвижности (б) носителей заряда от размеров областей когерентного рассеяния для образцов состава $\text{Sm}_{0.4}\text{Eu}_{0.6}\text{S}$.

Холла. Для определения подвижности носителей заряда измерялась также электропроводность образцов. Эти измерения проводились четырехзондовым методом на постоянном токе.

Задача состояла в том, чтобы выявить зависимость величины n от размеров ОКР для SmS . Следует отметить, что в SmS величина n по измерениям эффекта Холла определяется очень неточно, так как значение n велико, $\sim 10^{19} - 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, а непосредственно измеряемый в эксперименте коэффициент Холла мал, поскольку он обратно пропорционален n . В результате полученная на SmS экспериментальная зависимость n от размера ОКР может не проявиться. Для получения более точной кривой (ее формы) необходимо точно измерять n . EuS является ближайшим аналогом SmS . Эти соединения имеют даже одинаковые параметры кристаллической решетки. В твердом растворе $\text{SmS}-\text{EuS}$ параметры структуры такие же, как в SmS , но величина n значительно ниже и поэтому измеряется гораздо точнее. Возникла идея определить форму зависимости n от ОКР по какому-либо твердому раствору $\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x\text{S}$.

Для этого были изготовлены несколько образцов состава $\text{Sm}_{0.4}\text{Eu}_{0.6}\text{S}$ и проведены измерения n и ОКР. Величины n оказались $\sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ и измерялись весьма точно (погрешность 5% против 15% в случае SmS). Результаты показаны на рис. 1. На рис. 1, а представлена зависимость концентрации носителей заряда от величины ОКР. Наблюдается уменьшение n при увеличении ОКР. Такое поведение может быть связано с тем, что, как показано в [3] для SmS , при уменьшении ОКР повышается концентрация примесных донорных уровней. На рис. 1, б представлена зависимость подвижности носителей заряда u от размера ОКР. Наблюдается монотонное повышение u при увеличении ОКР. Это может быть объяснено уменьшением рассеяния на незаряженных дефектах (границах ОКР). Таким образом, мы видим, что электрические свойства материалов на основе SmS существенно зависят от величины ОКР. Из этого следует, что, изменяя величину ОКР, можно влиять на свойства SmS .

На рис. 2 представлена зависимость n от величины ОКР для различных образцов SmS . Приведены данные для моно-, поликристаллических образцов, а также поликристаллических пленок. Здесь же приведена расчетная зависимость $n(L)$, полученная с использованием концентрационной модели, использовавшейся нами ранее для описания пьезосопротивления SmS [7]. Согласно [3], доля объема материала, находящегося в дефектном состоянии (V), по отношению к общему объему материала образца определяется по формуле

$$V = 1 - \frac{(L - 2a)^3}{L^3}, \tag{2}$$

где a — постоянная кристаллической решетки. Этот дефектный объем приходится на граничные слои ОКР толщиной в одну постоянную решетки. Если считать,

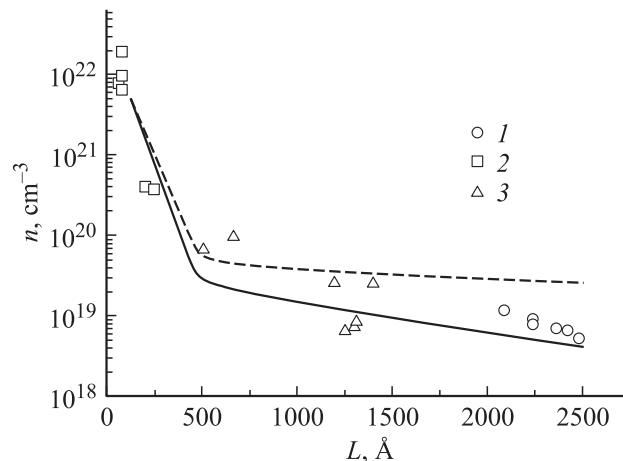


Рис. 2. Зависимость концентрации носителей заряда от размеров областей когерентного рассеяния для SmS : 1 — монокристаллов, 2 — тонких пленок, 3 — поликристаллических образцов. Сплошная линия — расчетная кривая $n(L)$ с учетом примеси оксисульфида самария (0.5%), штриховая — без учета примеси.

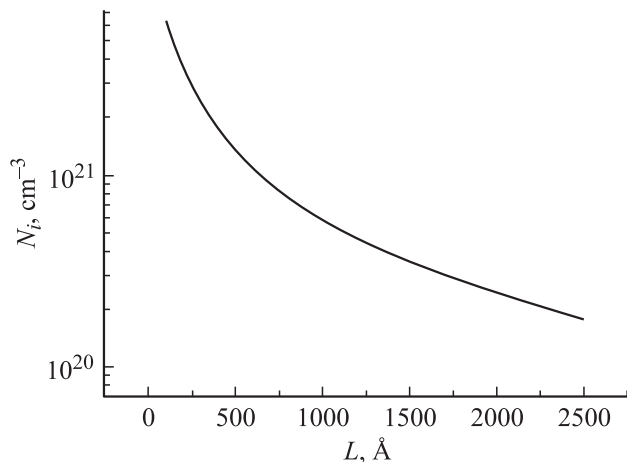


Рис. 3. Расчетная зависимость концентрации примесных донорных уровней от размеров областей когерентного рассеяния в SmS без учета блокировки.

что дефектные ионы самария располагаются в дефектном объеме материала, то $N_i = VN_{Sm}$, где N_{Sm} — концентрация ионов самария в SmS, равная $1.88 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$. Следует, однако, учесть, что часть дефектных ионов ($\leq 1\%$ от N_{Sm}) вошла в состав оксисульфида и поэтому заблокирована. В таком случае $N_i = VN_{Sm} - N_b$, где N_b — концентрация заблокированных ионов. При количестве оксисульфида в образце 0.5–1% величины N_b составят $(0.9-1.8) \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Заблокированными окажутся именно дефектные ионы самария, так как коэффициенты диффузии в SmS по границам ОКР на несколько порядков выше, чем по их объему. В данном случае это касается диффузии кислорода и серы. На рис. 3 представлена расчетная зависимость N_i от величины ОКР без учета блокировки. Расчеты n для моно- и поликристаллических образцов проводились обычным образом с $E_i = 0.03 \text{ eV}$, $E_f = 0.23 \text{ eV}$, $E_{f1} = 0.1938 \text{ eV}$ и $E_{f2} = 0.1332 \text{ eV}$, где E_f , E_{f1} и E_{f2} — энергии основного и первых двух возбужденных состояний $4f$ -электронов. Решалось уравнение электронной нейтральности для химического потенциала и далее вычислялась концентрация электронов проводимости [3]. Для тонких поликристаллических пленок (ОКР < 500 Å) учитывался тот факт, что для пленок SmS постоянная кристаллической решетки в интервале ОКР от 500 до 125 Å обратно пропорциональна величине ОКР [8]. При этом имеет место барическое поджатие уровня E_i и $4f$ -уровней ко дну зоны проводимости с барическими сдвигами $10.5 \cdot 10^{-5}$ и $16.2 \cdot 10^{-5} \text{ eV/MPa}$ соответственно. На рис. 2 штриховая кривая рассчитана без учета блокировки примесей, а сплошная кривая — с учетом 0.5% примеси оксисульфида. Наблюдается удовлетворительное соответствие расчетных кривых и экспериментальных результатов, что свидетельствует о том, что величина ОКР оказывает решающее влияние на величины концентраций носителей заряда и дефектных ионов самария в SmS.

Были изучены методы, позволяющие влиять на величину ОКР образцов материалов на основе SmS. Методы основаны на проведении термоударов в различных температурных и временных режимах.

В табл. 1 представлены результаты воздействия двух различных термоударов на величину ОКР монокристаллов SmS. Термоудары проводились путем быстрого погружения образцов, находящихся при комнатной температуре и при $T = +250^\circ\text{C}$, в жидкий азот. В обоих случаях наблюдается увеличение ОКР, сопровождающееся незначительным понижением величин микродеформаций. Следует отметить, что изменение ОКР примерно пропорционально скачку температуры при термоударе.

Влияние термоудара исследовалось также на поликристаллическом образце SmS. Образец, нагретый до $T = +250^\circ\text{C}$, погружался в жидкий азот (-196°C). Результаты представлены в табл. 2. Наблюдается уменьшение ОКР и микродеформаций после термоудара. Корреляция электрических параметров с величиной ОКР соответствует зависимости, полученной для поликристаллических образцов $\text{Sm}_{0.4}\text{Eu}_{0.6}\text{S}$ (рис. 1): при уменьшении ОКР увеличивается n и уменьшается u .

В табл. 3 представлены результаты воздействия различных термоударов на параметры поликристаллических образцов состава $\text{Sm}_{0.4}\text{Eu}_{0.6}\text{S}$. Образец № 1, на-

Таблица 1. Влияние термоудара на параметры монокристаллов SmS

Режим термоудара	Размер ОКР, Å		ε , 10^{-4}	
	до удара	после удара	до удара	после удара
+20 → -196°C	2871	3134	4.2	3.9
+250 → -196°C	2550	3210	2.5	2.4

Таблица 2. Влияние термоудара (+250 → -196°C) на параметры поликристаллического SmS

Параметр	До удара	После удара
Размер ОКР, Å	1798	1197
ε , 10^{-4}	7.75	3.9
n , 10^{18} cm^{-3}	5.26	7.24
u , $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$	18.59	13.23
ρ , $10^2 \Omega \cdot \text{cm}$	6.4	6.54

Таблица 3. Влияние термоудара на параметры поликристаллических образцов состава $\text{Sm}_{0.4}\text{Eu}_{0.6}\text{S}$

Параметр	Образец № 1		Образец № 2	
	до удара	после удара	до удара	после удара
Размер ОКР, Å	1120	860	1100	1060
n , 10^{15} cm^{-3}	4.45	6.0	3.2	4.6
u , $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$	9.3	8.6	9.0	8.6
ρ , $\Omega \cdot \text{cm}$	140	123	180	156

ходившийся при комнатной температуре, быстро погружался в жидкий азот и оставался там в течение 30 min. Образец № 2 подвергался термоциклированию: погружался на 1 min в жидкий азот и вынимался на 1 min (20 циклов).

Так же как и в табл. 2, наблюдается увеличение концентраций носителей заряда и уменьшение их подвижности при уменьшении ОКР в результате термоударов. Из анализа результатов табл. 1–3 можно сделать вывод, что электрические параметры SmS поддаются целенаправленному изменению с помощью термоударов.

Из результатов работы можно сделать следующие выводы.

1) Для оценки локальной концентрации примесных донорных уровней в SmS можно пользоваться результатами измерения ОКР в образце (рис. 3).

2) Электрические параметры моно-, поликристаллов и тонких поликристаллических пленок SmS при $T \sim 300$ K зависят в первую очередь от величины ОКР в образце.

3) Возможность изменять концентрацию примесных донорных уровней в сульфиде самария и его электрические параметры путем влияния на величину ОКР материала (образца в целом и отдельных его областей) может послужить основой для разработки новых технологических приемов, применимых при создании термоэлектрических структур на основе SmS.

Авторы благодарят А.В. Голубкова за изготовление монокристаллов SmS.

Список литературы

- [1] В.В. Каминский, С.М. Соловьёв. ФТТ **43**, 423 (2001).
- [2] В.В. Каминский, А.В. Голубков, Л.Н. Васильев. ФТТ **44**, 1501 (2002).
- [3] Л.Н. Васильев, В.В. Каминский, М.В. Романова, Н.В. Шаренкова, А.В. Голубков. ФТТ **48**, 1777 (2006).
- [4] В.В. Каминский, А.В. Голубков, М.М. Казанин, И.В. Павлов, С.М. Соловьёв, Н.В. Шаренкова. Термоэлектрический генератор (варианты) и способ изготовления термоэлектрического генератора. Патент № 2303834. Зарег. 27.07.2007 (приоритет от 22.06.2005).
- [5] А.В. Голубков, Е.В. Гончарова, В.П. Жузе, Г.М. Логинов, В.М. Сергеева, И.А. Смирнов. Физические свойства халькогенидов РЗЭ. Наука, Л. (1973). 304 с.
- [6] Л.С. Палатник, М.Я. Фукс, О.Г. Алавердова, Л.П. Шпаковская. Кристаллография **22**, 608 (1977).
- [7] Л.Н. Васильев, В.В. Каминский. ФТТ **36**, 1172 (1994).
- [8] Л.Н. Васильев, В.В. Каминский, Ю.М. Курапов, М.В. Романова, Н.В. Шаренкова. ФТТ **38**, 779 (1996).