

03,13

Исследование электрических свойств тонких пленок SmS при высоких давлениях

© В.В. Каминский, Н.Н. Степанов, А.А. Молодых, С.М. Соловьев

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

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

(Поступила в Редакцию 30 марта 2011 г.)

На основании измерений температурных зависимостей электросопротивления тонких поликристаллических пленок SmS на стеклянных подложках при различных давлениях получена величина барического сдвига примесных уровней при гидростатическом сжатии ($-1.9 \cdot 10^{-2}$ meV/MPa) при $T = 300$ К. Различие в величинах барических сдвигов примесных уровней в тонких пленках и монокристаллах объяснено влиянием упругих свойств материала подложки. Показано, что фазовый переход полупроводник–металл в пленках SmS не происходит до давлений 1000 МПа, поскольку примесные уровни, запускающие механизм фазового перехода при таких давлениях, не входят в зону проводимости.

Работа выполнена при финансовой поддержке ООО „Эс эм Эс-тензо“ (Санкт-Петербург) и РФФИ (грант № 11-08-00583-а).

Одним из наиболее интересных свойств моносulfида самария (SmS) является наличие в нем изоструктурного фазового перехода типа полупроводник–металл при гидростатическом сжатии (≈ 650 МПа при $T = 300$ К), а результате которого ионы самария приобретают нецелочисленную валентность [1,2]. Небольшая величина критического давления перехода P_{cr} и сохранение при фазовом переходе типа кристаллической решетки (класс $m3m$) являются редкостью в физике твердого тела. Фазовый переход сопровождается значительным уменьшением объема (постоянная решетки полупроводниковой фазы $a_s = 5.97$ Å, металлической $a_{met} = 5.7$ Å [2]), при этом цвет образцов меняется от черного в полупроводниковой фазе до золотого в металлической („золотая фаза“ SmS). Фазовый переход обратим, но в случае объемных образцов SmS (моно- и поликристаллов) достаточно нескольких циклов прохождения через точку фазового перехода, чтобы образец разрушился вследствие резкого и большого изменения его объема. Как показывает опыт, подобного разрушения не происходит, если образец SmS представляет собой тонкую пленку, сформированную на подложке, которая не претерпевает фазовых превращений в исследуемой барической области. Однако вследствие пассивного поведения подложки под давлением не происходит и скачкообразного изменения объема пленки SmS, а имеет место постепенное изменение параметров ее структуры и свойств. Целью настоящей работы было исследование поведения электросопротивления и эволюции зонной структуры тонкой поликристаллической пленки SmS под давлением.

Измерения, аналогичные выполненным в предыдущей работе [3] на монокристаллах, были проведены на тонких поликристаллических пленках SmS, нанесенных на стеклянные подложки методом взрывного напыления [4]. Исследуемые пленки имели постоянную

кристаллической решетки $a = 5.94 \pm 1$ Å, область когерентного рассеяния $L = 280$ Å и толщину $h \sim 0.8$ μm. В процессе получения тонкопленочных образцов на них формировались также токопроводящие омические контакты, к которым затем подпаивались медные провода.

Эксперименты проводились в автономной поршневой камере высокого давления. Средой, передающей на пленки гидростатическое давление, служила жидкость ПЭС-5 (кремнийорганическая полиэтилсилоксановая жидкость). Давление в камере измерялось манганиновым манометром, температура — медь-константановой термопарой. Испытуемый образец вместе с прикрепленной к нему термопарой помещался внутрь нихромового нагревателя. С целью предотвращения влияния на результаты эксперимента конвекционных потоков жидкости ПЭС-5 при температурных измерениях нагреватель с образцом размещался в верхней части камеры высокого давления и был изолирован от остального объема „шубой“ из минеральной ваты.

В процессе исследований изучалось влияние давления на температурную зависимость электросопротивления R тонких пленок SmS на стеклянных подложках в температурном интервале 294–310 К и в барическом диапазоне до 600 МПа. На рис. 1 представлена логарифмическая зависимость R от давления для пленки SmS на стекле, имевшей электросопротивление $R_0 \approx 560$ Ω при атмосферном давлении и комнатной температуре. Полученная зависимость линейна во всем исследованном барическом диапазоне, что свидетельствует об активационном характере процессов электропереноса в пленке под давлением. Барический коэффициент сопротивления $\beta = \partial(\ln R)/\partial P$ пленки составлял $-1.9 \cdot 10^{-2}$ МПа $^{-1}$.

На основании полученных температурных зависимостей электросопротивления пленки были построены зависимости логарифма R/R_0 от обратной температуры — $\ln[R/R_0](10^3/T)$ при различных давлениях P . На рис. 2

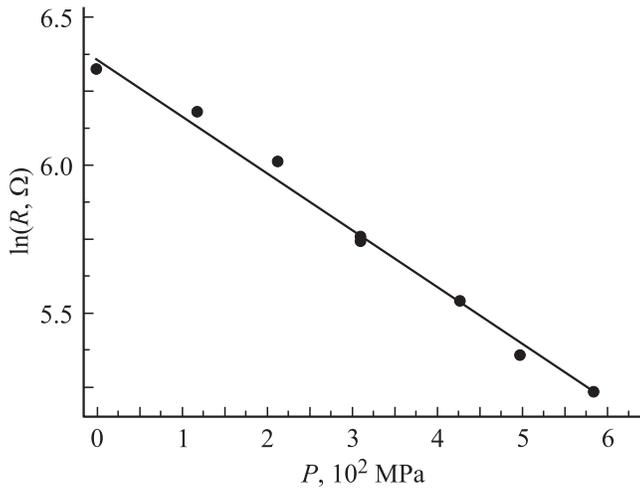


Рис. 1. Зависимость логарифма электросопротивления тонкой поликристаллической пленки SmS от давления.

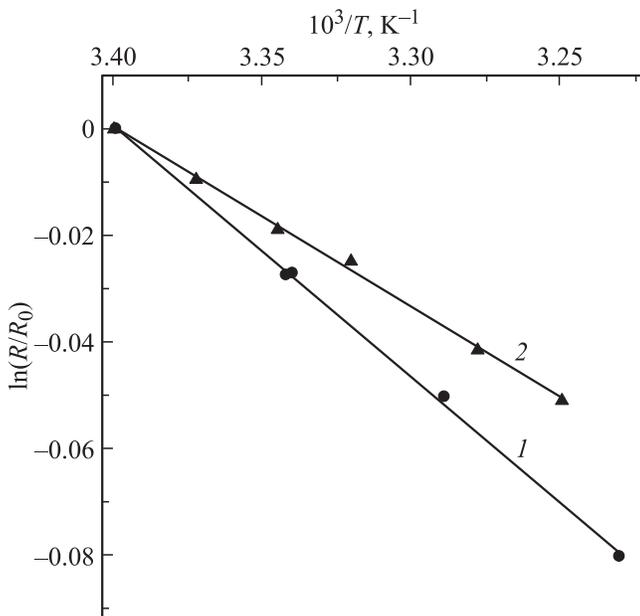


Рис. 2. Зависимости логарифма относительного электросопротивления тонкой поликристаллической пленки SmS от обратной температуры при давлениях $P = 0.1$ (1) и 584 MPa (2).

приведены такие зависимости только для минимального ($P = 0.1$ MPa) и максимального ($P = 584$ MPa) давлений. По наклонам полученных для различных давлений линий $\ln[R/R_0](10^3/T)$ была рассчитана барическая зависимость энергии активации проводимости пленки $E_a(P)$, представленная на рис. 3. Следует отметить, что значения E_a при атмосферном давлении соответствует известной из литературы величине глубины залегания примесных донорных уровней $E_i = -0.045 \pm 0.015$ eV [5], что подтверждает правильность проведенных экспериментов и расчетов. В данном случае барическая зависимость $E_a(P)$ не вполне соответствует изменению

глубины залегания примесного уровня E_i в объемном образце SmS под давлением [3], поскольку механические свойства пленки на подложке по ряду причин отличаются от таковых для объемного монокристаллического образца. Во-первых, потому что упругие модули (модуль Юнга и коэффициент Пуассона) материала пленки представляют собой их усредненные по всем неэквивалентным направлениям значения, выраженные через упругие константы c_{11} , c_{12} и c_{44} кристаллитов SmS. Во-вторых, потому что величина деформации пленки вдоль оси, перпендикулярной той плоскости подложки, на которой она сформирована, определяется механическими свойствами как пленки, так и подложки, а по осям, лежащим в плоскости пленки, — только свойствами подложки. Помимо этого адгезия пленки к подложке не позволяет произойти скачку объема $\sim 13\%$, характерному для фазового перехода полупроводник–металл в SmS под давлением. Отсюда следует, что представленная на рис. 3 зависимость $E_a(P)$ характеризует только данную систему „пленка–подложка“, а не зависимость $E_i(P)$ в SmS. Полученный в результате экспериментов барический сдвиг энергии активации E_a электронов проводимости с примесных донорных уровней E_i имеет значение $\gamma = -1.9 \cdot 10^{-2}$ meV/MPa. Эта величина отличается от аналогичной величины для примесных донорных уровней E_i в монокристаллах SmS ($-9.6 \cdot 10^{-2}$ meV/MPa [3]) вследствие различия упругих констант SmS и подложки.

Относительное изменение объема пленки на подложке под давлением определяется соотношением [6]

$$\frac{\Delta V}{V} = -\frac{P}{E_s^J} \cdot \left\{ \frac{E_s^J}{\bar{E}_{SmS}^J} + 2 \cdot [1 - (\bar{v}_{SmS} + 2v_s)] \right\},$$

где E_s^J — модуль Юнга, а v_s — коэффициент Пуассона подложки, \bar{E}_{SmS}^J и \bar{v}_{SmS} — усредненные по всем неэквивалентным кристаллографическим направлениям модуль

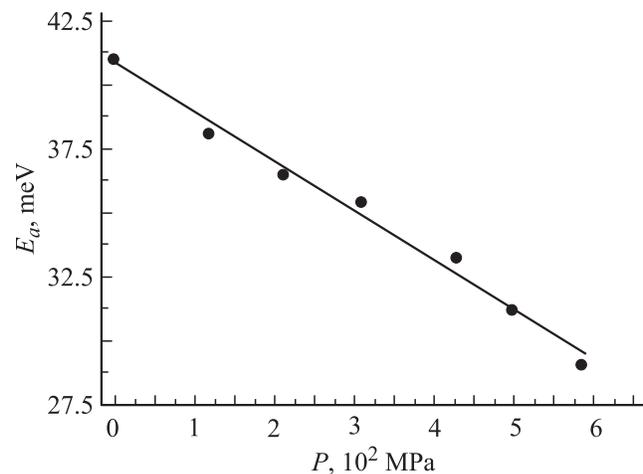


Рис. 3. Зависимость энергии активации свободных носителей тока в тонкой поликристаллической пленке SmS от давления.

Юнга и коэффициент Пуассона пленки, соответственно.¹ В то же время логарифм электросопротивления SmS изменяется обратно пропорционально изменению объема образца [7]. Таким образом, изменение электросопротивления, а значит, и других электрических параметров пленки при механическом воздействии (давлении) должно зависеть от механических параметров подложки. Это и отражается в уменьшении величины барического сдвига энергии активации в поликристаллической пленке SmS по сравнению с монокристаллом.

В [8] показано, что критическое давление фазового перехода полупроводник–металл в SmS характеризуется входением уровней E_i в зону проводимости. Действительно, при величине барического сдвига $-9.6 \cdot 10^{-2} \text{ meV/MPa}$, характерной для монокристаллов SmS, при давлении 650 МПа уровни входят в зону проводимости, и мы имеем фазовый переход полупроводник–металл. Нами был проведен эксперимент по сжатию поликристаллической пленки SmS на стеклянной подложке до давлений 1000 МПа. При этом фазового перехода мы не наблюдали. Согласно нашим данным, при таком давлении происходит сдвиг примесных уровней на величину $-1.9 \cdot 10^{-2} \text{ meV/MPa} \cdot 1000 \text{ MPa} = -19 \text{ meV}$, т.е. входение примесных уровней в зону проводимости не достигается.

Авторы благодарны Н.В. Шаренковой за проведение рентгеноструктурного анализа пленок SmS и Ю.В. Марковой за помощь в работе.

Список литературы

- [1] A. Jayaraman, V. Narayanamurti, E. Bucher, R.G. Maines. Phys. Rev. Lett. **25**, 1430 (1970).
- [2] И.А. Смирнов, В.С. Оскотский. УФН **124**, 241 (1978).
- [3] В.В. Каминский, Н.Н. Степанов, А.А. Молодых. ФТТ **52**, 1269 (2010).
- [4] В.В. Слуцкая. Тонкие пленки в технике сверхвысоких частот. Сов. радио, М. (1962). 456 с.
- [5] В.В. Каминский, В.А. Капустин, И.А. Смирнов. ФТТ **22**, 3568 (1980).
- [6] В.В. Каминский, А.А. Молодых, Н.Н. Степанов, С.М. Соловьев, Н.М. Володин, В.А. Иванов. Науч. приборостроение. В печати.
- [7] В.В. Каминский, А.В. Рябов, Н.Н. Степанов. ФТТ **23**, 1805 (1981).
- [8] А.В. Голубков, Е.В. Гончарова, В.А. Капустин, М.В. Романова, И.А. Смирнов. ФТТ **22**, 3561 (1980).

¹ Согласно нашим расчетам, для полупроводниковой поликристаллической пленки SmS $\bar{E}_{\text{SmS}}^J = 0.84 \cdot 10^{11} \text{ Pa}$, $\bar{\nu}_{\text{SmS}} = 0.21$.