

13,03

Электропроводность и зонная структура тонких поликристаллических пленок EuS

© В.В. Каминский, Н.Н. Степанов, М.М. Казанин, 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 29 октября 2012 г.)

На основании исследования электросопротивления тонких поликристаллических пленок EuS (толщина 0.4–0.8 μm) в диапазоне температур 120–480 К предложена модель зонной структуры данного вещества. Показано, что основными примесными уровнями в тонких поликристаллических пленках EuS являются уровни, отвечающие локализованным состояниям вблизи дна зоны проводимости, а также примесные донорные уровни E_i , соответствующие ионам Eu, находящимся вне регулярных узлов кристаллической решетки. При этом „хвост“ локализованных состояний простирается по крайней мере до энергии -0.45 eV .

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 11-08-00583-а), а также фирмы „SmS tenzotherm GmbH“.

Исследование электрических свойств тонких поликристаллических полупроводниковых пленок на основе халькогенидов редкоземельных металлов представляется перспективным в связи с возможностью их применения в преобразователях тепловой энергии в электрическую, основанных на термовольтаическом эффекте [1]. Известно, что существенным по величине термовольтаическим эффектом обладают тонкие поликристаллические пленки SmS [2]. Решающее значение для величины эффекта, а следовательно, и эффективности работы преобразователей имеет структура примесных донорных уровней в указанных пленках, изученная нами в [3]. С целью обнаружения максимально возможного термовольтаического эффекта представляет интерес изучение вариативных структур примесных уровней, например, в тонких поликристаллических пленках твердых растворов $\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x\text{S}$, а также EuS. Изучению последних и посвящена настоящая работа. Исследования подобного рода ранее не проводились, поскольку предполагалось, что тонкие пленки EuS в парамагнитной области (при температурах $T > 16.5\text{ K}$ [4]) должны являться практически изоляторами в связи с тем, что глубина залегания $4f$ -уровней ($\sim 1.7\text{ eV}$) столь велика, что даже объемные образцы ведут себя как широкозонные полупроводники и обладают незначительной ($10^{-8} - 10^{-10}\ \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ [4,5]) электропроводностью. Однако наши предварительные эксперименты показали, что высокая дефектность тонких поликристаллических пленок EuS приводит к заметной электропроводности, что обеспечивает возможность изучения в них процессов электропереноса.

В работе исследовались поликристаллические пленки EuS толщиной 0.4–0.8 μm на стеклянных (SiO_2) подложках. Пленки были получены по методике взрывного испарения в вакууме так же, как и пленки SmS в [3]. Они имели структуру типа NaCl и параметры кристаллической решетки $a = 5.97 - 5.98\ \text{\AA}$. Эти величины несколько

выше, чем у объемных образцов EuS (5.96 \AA [4]), однако достаточно близки к ним. Характерные размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) рентгеновского излучения пленок EuS находились в пределах 200–230 \AA . Тонкие поликристаллические пленки SmS имеют такие же величины ОКР, что может свидетельствовать об одинаковой степени дефектности тех и других образцов или, иными словами, о примерно одинаковой концентрации соответствующих редкоземельных ионов (Sm или Eu), находящихся вне регулярных узлов подрешетки металла. Величина удельного сопротивления материала пленок EuS находилась в интервале от 1 до 40 $\Omega \cdot \text{cm}$.

Нами изучались температурные зависимости электросопротивления (R) пленок в диапазоне температур 120–480 К. Измерения проводились в вакуумном термостате. Помимо этого мы изучали частотные зависимости электросопротивления $R(f)$ пленок до частоты $f = 400\text{ kHz}$ при двух температурах (290 и 480 К), а также при двух значениях давления (0.1 и 700 МПа при $T = 300\text{ K}$). Гидростатическое сжатие исследуемых образцов осуществлялось в автономной камере высокого давления в среде полиэтилсилоксановой жидкости ПЭС-5. Давление в камере измерялось резистивным манганиновым датчиком.

На рис. 1а представлена зависимость электросопротивления пленки от обратной температуры, а на рис. 1, b — рассчитанная на ее основе путем численного дифференцирования температурная зависимость энергии активации проводимости $E_a(T) = d \ln R(T)/d(1/T)$.

На рис. 1, b можно различить две области с различным поведением функции $E_a(T)$. При $T < 370\text{ K}$ наблюдается монотонное увеличение энергии активации от величин, близких к нулю (при $T = 120\text{ K}$ $E_a = 2.5 \cdot 10^{-3}\text{ eV}$) до $E_a \sim 0.35\text{ eV}$ при $T = 370\text{ K}$. При $T > 370\text{ K}$ величина E_a изменяется значительно медленнее, достигая максимального значения $E_a \approx 0.45\text{ eV}$ при $T = 460\text{ K}$. Следует отметить, что для объемных поликристалличе-

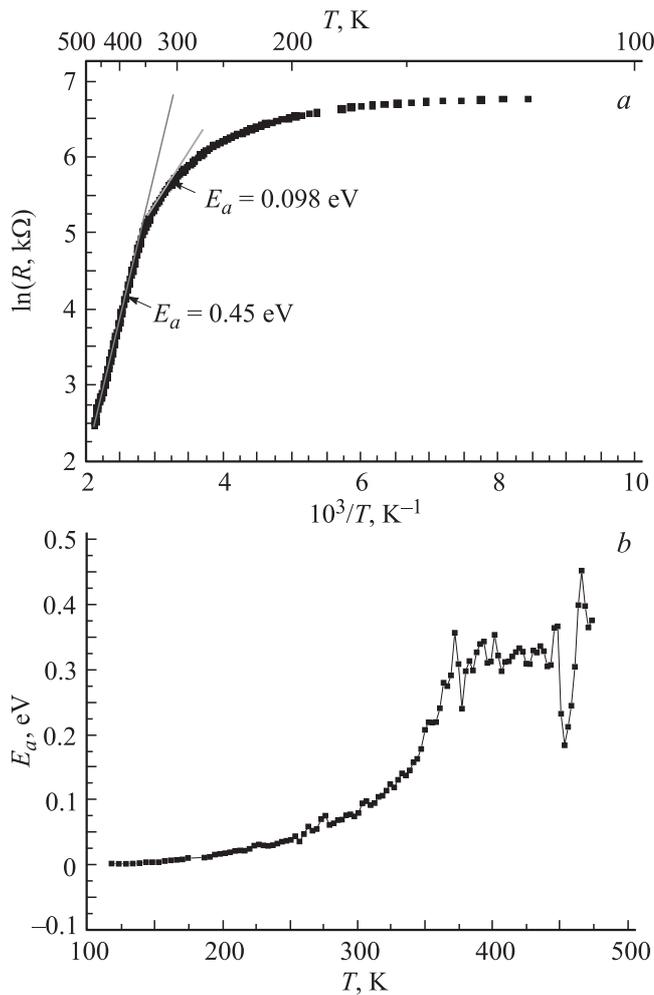


Рис. 1. Зависимость электросопротивления пленки EuS от обратной температуры (a) и рассчитанная на ее основе температурная зависимость энергии активации свободных носителей тока (b). Отрезки прямых — касательные к зависимости $\ln R(1/T)$ в двух точках, которым соответствуют расчетные энергии активации свободных носителей тока E_a .

ских образцов EuS ранее были получены зависимости электросопротивления от обратной температуры [4,5], в результате дифференцирования которых помимо энергии активации, связанной с $4f$ -уровнями ($\sim 1.7 \text{ eV}$), были обнаружены энергии активации электронов проводимости с энергетических уровней в интервале $0.3\text{--}1.0 \text{ eV}$. Указанные энергии можно связать с возбуждениями электронов в зону проводимости с дефектных уровней ионов Eu, находящихся вне регулярных узлов кристаллической решетки EuS. Аналогичная ситуация наблюдается в SmS, где имеются $4f$ -уровни ионов Sm, находящихся в регулярных узлах кристаллической решетки (0.23 eV), и энергетические уровни ионов Sm, находящихся вне регулярных узлов решетки ($0.03\text{--}0.06 \text{ eV}$).

Наша дальнейшая задача состояла в изучении особенностей энергетических уровней с энергиями активации, соответствующими низкотемпературной области

исследования ($120\text{--}370 \text{ K}$). Если продолжать аналогию с пленками SmS, то в этой области температур должна иметь место прыжковая проводимость. С целью проверки этого предположения нами была измерена частотная зависимость электросопротивления пленки EuS при $T = 290 \text{ K}$ (рис. 2).

Из рисунка видно, что пленка имеет ярко выраженную частотную зависимость электросопротивления, характерную для прыжковой проводимости и описываемую соотношением $R \sim f^{-s}$, где f — частота, а $s \approx 0.8$ — степенной показатель. Полученные результаты дают основания полагать, что электропроводность в тонких поликристаллических пленках EuS во всем рассматриваемом интервале температур имеет комбинированный механизм, включающий зонную и прыжковую проводимости. При этом низкотемпературный интервал соответствует в основном прыжковой проводимости электронов между локализованными состояниями вблизи дна зоны проводимости, а в высокотемпературной части (рис. 1, b) доминируют забросы с примесных уровней E_i в локализованные состояния вблизи дна зоны проводимости, а затем и в саму зону проводимости. Рост энергии активации при увеличении температуры от 120 до 370 K обусловлен включением в процессы электропереноса электронов, эмитированных со все более глубоких локализованных состояний. Величина $E_a \approx 2.5 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$ при этом характеризует расстояние между уровнем E_i и окончанием области локализованных состояний. Иными словами, „хвост“ плотности локализованных состояний начинается практически от указанных уровней. В этом случае зонную структуру пленок можно изобразить так, как показано на рис. 3.

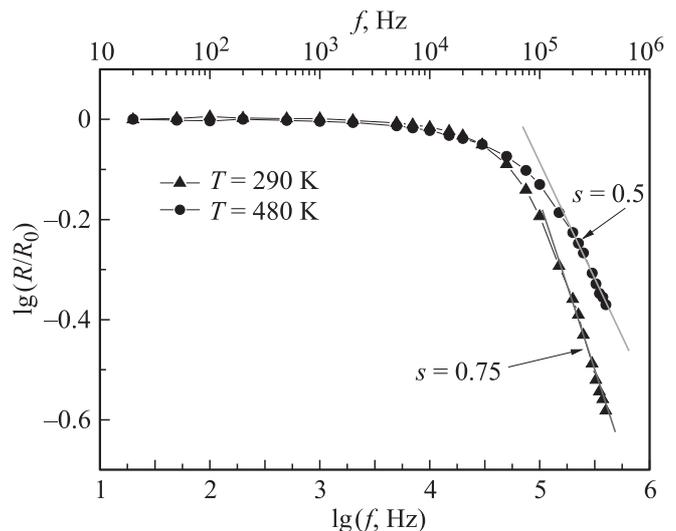


Рис. 2. Частотные зависимости логарифма приведенного электросопротивления пленки EuS при температурах 290 и 480 K. Отрезки прямых — линейные аппроксимации частотных зависимостей логарифмов приведенного электросопротивления, которым соответствуют расчетные значения показателя s степенной зависимости электросопротивления (указаны около прямых).

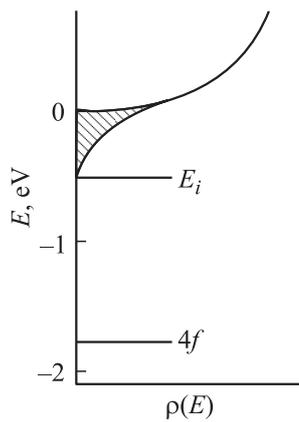


Рис. 3. Схема строения дна зоны проводимости и примесных уровней пленок EuS.

Для подтверждения наличия в пленках EuS комбинированной электропроводности нами была исследована частотная зависимость электросопротивления при температуре $T = 480$ К (рис. 2). Из представленных данных следуют два факта. Первый заключается в том, что в пленках EuS существует заметная прыжковая электропроводность как при комнатной температуре, так и при $T = 480$ К; второй — в том, что с ростом температуры наблюдается уменьшение доли прыжковой проводимости в электропереносе, о чем свидетельствует уменьшение наклона частотной зависимости электросопротивления. Полученные результаты вполне объяснимы, поскольку при повышении температуры увеличивается количество электронов, активированных в зону проводимости с донорных примесных уровней E_i . Зонные электроны благодаря более высокой подвижности шунтируют прыжковую проводимость.

Поскольку тонкие поликристаллические пленки EuS и SmS имеют сходные механизмы электропереноса, были все основания полагать, что пленки EuS обладают также высокой чувствительностью электросопротивления к давлению. С целью проверки этого предположения нами были проведены измерения электросопротивления пленок EuS при одноосной деформации и при гидростатическом сжатии. Оказалось, что коэффициенты тензочувствительности $K = \Delta R / (R \cdot \varepsilon)$ (ε — относительная деформация пленки, наклеенной на изгибающуюся стальную балку), полученные на различных образцах, имели крайне низкие значения, лежащие в пределах 2.5–4.7. Барические коэффициенты сопротивления всестороннего сжатия $\beta = \partial(\ln R) / \partial P$ для двух пленок из исследуемой партии оказались равными -0.135 и -0.159 GPa^{-1} . Зависимости электросопротивления этих пленок EuS от давления гидростатического сжатия представлены на рис. 4. В результате проведенных экспериментов установлено, что величины K и β для тонких поликристаллических пленок EuS примерно на порядок ниже характерных для пленок SmS.

Для объяснения полученных результатов нами были измерены частотные зависимости электросопротивления пленки EuS при двух давлениях: атмосферном и 700 МПа (рис. 5). Из представленных данных следует, что электроперенос в тонких поликристаллических пленках EuS осуществляется преимущественно по прыжковому механизму. Прыжковая проводимость слабо зависит от давления и деформации, так как главную роль здесь

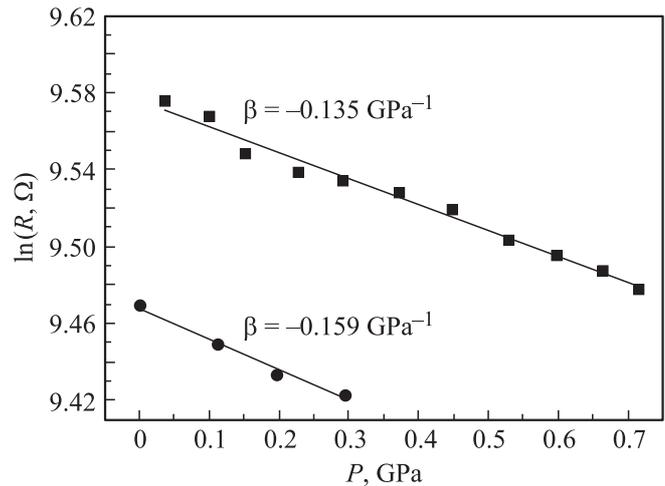


Рис. 4. Барические зависимости логарифма электросопротивления пленок EuS. Отрезки прямых — линейные аппроксимации барических зависимостей логарифма электросопротивления пленок EuS, которым соответствуют расчетные значения барического коэффициента электросопротивления β (указаны около прямых).

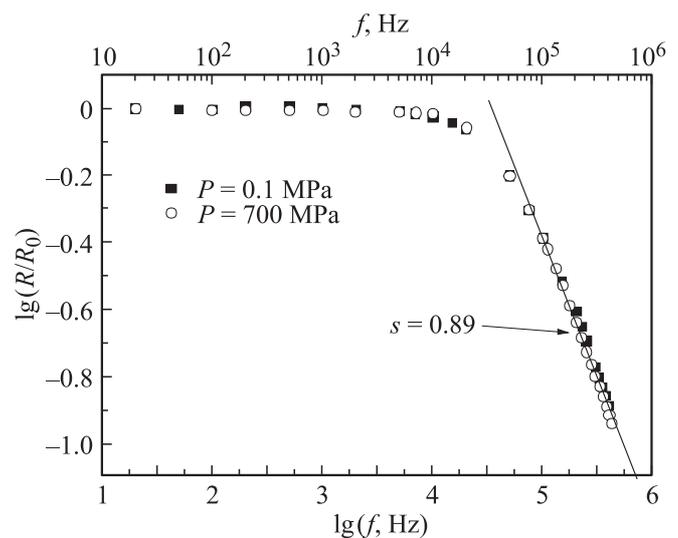


Рис. 5. Частотные зависимости приведенного электросопротивления пленки EuS при давлениях 0.1 МПа и 700 МПа. Отрезок прямой — линейная аппроксимация частотной зависимости логарифма приведенного электросопротивления при $P = 0.1$ МПа, которой соответствует расчетное значение показателя s степенной зависимости электросопротивления от частоты.

играет геометрический фактор, определяющий среднее расстояние между центрами локализации электронов. По этой причине коэффициенты тензочувствительности, определяемые прыжковой проводимостью, имеют такие же величины, как у металлов ($K \sim 2$), что мы и наблюдаем в пленках EuS.

Совокупность всех полученных экспериментальных данных позволяет прийти к заключению, что основными примесными уровнями в тонких поликристаллических пленках EuS являются уровни, отвечающие локализованным состояниям вблизи дна зоны проводимости, и примесные донорные уровни E_i , соответствующие ионам Eu, находящимся в вакансиях подрешетки S. „Хвост“ локализованных состояний при этом простирается от дна зоны проводимости до энергии этих примесных донорных уровней E_i .

Зонная структура тонких поликристаллических пленок EuS подобна таковой для пленок SmS и отличается лишь большей глубиной залегания $4f$ - и примесных уровней. Это позволяет рассчитывать на успешное применение данного материала при исследовании термо-вольтаического эффекта.

Список литературы

- [1] В.В. Каминский, А.В. Голубков, М.М. Казанин, И.В. Павлов, С.М. Соловьев, Н.В. Шаренкова. Патент на изобрет. № 2303834. Приоритет изобрет. 22.06.2005.
- [2] В.В. Каминский, М.М. Казанин. Письма в ЖТФ **34**, 8, 92 (2008).
- [3] Л.Н. Васильев, В.В. Каминский, Ю.М. Курапов, М.В. Романова, Н.В. Шаренкова. ФТТ **38**, 779 (1996).
- [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] G. Busch, P. Junod, M. Risi, O. Vogt. Proc. Int. Conf. Semicond. Exeter. (1962). P. 727.