

УДК 537.31

© 1991

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК МОНОСУЛЬФИДА САМАРИЯ

*В.В. Каминский, Н.М. Володин, Т.Б. Жукова,
М.В. Романова, Г.А. Сосова*

На основании исследования зависимостей электрических параметров поликристаллических пленок SmS (удельного электросопротивления, коэффициента Холла, подвижности носителей заряда) от параметров структуры пленок (их толщины, размера кристаллитов, параметра кристаллической решетки) сделаны выводы об особенностях процесса роста пленок, взаимозависимости перечисленных параметров и о причине наличия связи структурных и электрических параметров. Она заключается в том, что доля перескоковой проводимости в электропереносе пропорциональна концентрации ионов Sm^{+3} , которая зависит от структурных особенностей пленки.

В работе [1] нами было показано, что электрические свойства тонких пленок SmS отличаются от свойств объемных образцов и это объясняется не обычным для тонких пленок других материалов размерным эффектом, а наличием в процессе электропереноса существенной по величине перескоковой составляющей, имеющей место наряду с обычной зонной проводимостью и связанной со структурными особенностями тонких поликристаллических пленок моносulfида самария. Попытка проследить эту связь является целью настоящей работы.

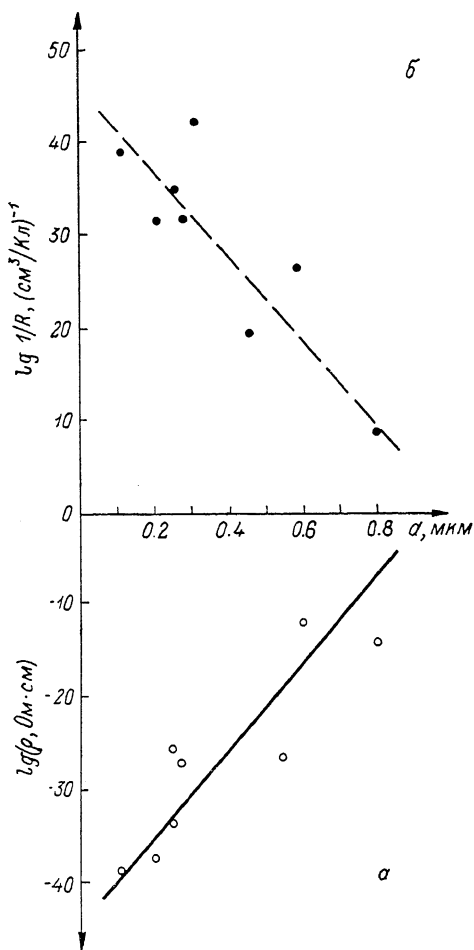
Исследовались поликристаллические пленки толщиной 0.1—1 мкм в основном на стеклянных, а также (для большей общности результатов) на сапфировых и кварцевых подложках. Методика их получения аналогична описанной в [2] и основана на взрывном испарении с осаждением на нагретую подложку.

На рис. 1 изображены зависимости удельного электросопротивления ρ и коэффициента Холла R от толщины пленок d , изготовленных на разных установках в разное время, на подложках из разных материалов и разной толщины, из разных партий исходного материала (SmS). Как видим, зависимость $\rho(d)$, обнаруженная в [1], сохраняется в виде тенденции к понижению ρ с уменьшением d . В то же время R падает (холловская концентрация носителей тока в более тонких пленках растет). В [3] была отмечена зависимость ρ от параметра кристаллической решетки материала пленки a . Для объяснения зависимости электрических параметров пленок SmS от их толщины нами была предпринята попытка обнаружить корреляцию между толщиной пленки и параметром решетки (рис. 2). Из этого рисунка видно, что все электрические параметры зависят от a . На рис. 3 приведена зависимость подвижности носителей заряда $u=R/\rho$ от постоянной решетки.¹ Следует отметить, что попытка построить по результатам

¹ Из характера этой зависимости следует, что в пленках SmS в отличие от объемных образцов может быть зафиксировано любое промежуточное состояние между полупроводниковым и металлическим (в противном случае между $a=5.88$ и $a=5.7$ Å не было бы точек); при этом электрические свойства также плавно переходят от полупроводниковых к металлическим. Такая возможность реализуется благодаря жесткости подложки, которая не дает возможности произойти скачку объема, необходимому при фазовом переходе.

для этих же образцов зависимость u от d не удалась, поскольку погрешность измерений (разброс точек) была сравнима с диапазоном изменения величины u . Точность измерения как a , так и d значительно больше, чем погрешность при определении u . Отсюда можно сделать вывод, что величины электрических параметров непосредственно зависят от a , а величина d лишь каким-то образом отражает величину a .

Исследование зависимости a от d проводилось путем послойного травливания материала пленки с последующим снятием дифрактограмм на



рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 на излучении $\text{CuK}\alpha$ и определением по ним постоянных решеток и изменений фазового состава с толщиной пленки. Разработанный для этой цели травитель травил с примерно одинаковой скоростью как полупроводниковую, так и металлическую фазу SmS . На рис. 4 показано изменение формы и положения рефлекса (200) при изменении толщины пленки за счет травливания: а) до травления $d=1.03$ мкм, $a=5.97$ Å, однако уширение основания пика в сторону увеличения θ свидетельствует о наличии некоторого количества материала с различными уменьшенными значениями a ; б) после одного цикла травления $d=0.89$ мкм; в) после двух циклов травления $d=0.81$ мкм (рис. 4, б, в соответствует смеси главным образом двух фаз с $a=5.96$ и 5.84 Å, причем содержание последней повышается); г) после трех циклов $d=0.6$

Рис. 1. Зависимость удельного электросопротивления (а) и коэффициента Холла (б) поликристаллических пленок SmS от их толщины. $T=300$ К.

мкм; д) после четырех циклов $d=0.3\div 0.4$ мкм (рис. 4, г, и д соответствует в основном фазе с $a=5.84$ Å). Визуально после трех и четырех циклов травления пленки имели золотисто-коричневый цвет, а под микроскопом — на золотистом фоне черные пятна размером 1–1.5 мкм. По всей вероятности, золотой цвет соответствует $a=5.84$ Å, а черный $a=5.96$ Å, что позволяет условно считать фазу с $a=5.84$ Å металлической. Обнаруженное наличие металлической фазы SmS и повышение ее количества с уменьшением d указывает на изменение условий кристаллизации в процессе роста пленки, что может быть связано с наблюдаемым в процессе напыления повышением температуры подложки на величину $\Delta T \sim 100$ К.² На самом деле ΔT подложки может оказаться гораздо больше, так как оценивалась она достаточно грубо по измерению усредненной температуры

² Это согласуется с результатами [2], где было замечено, что при пониженной температуре подложки (250 °C) получаются пленки с пониженным значением a .

подложки и ее нагревателя. Таким образом, при получении пленок методом взрывного (дискретного) испарения кристаллизация пленок на подложке происходит сначала при заданной контролируемой температуре, а затем в процессе осаждения эта температура растет и заканчивается при некоторой неконтролируемой температуре, которая определяется длительностью экспонирования и интенсивностью потока осажденных частиц. Однако этими же параметрами определяется и толщина приготовленной пленки, поэтому толщина пленки пропорциональна конечной температуре, при которой происходит кристаллизация верхних слоев пленки. Очевидно, что большей температуре кристаллизации должен соответствовать больший размер кристаллитов; это и отражает снятая нами зависимость

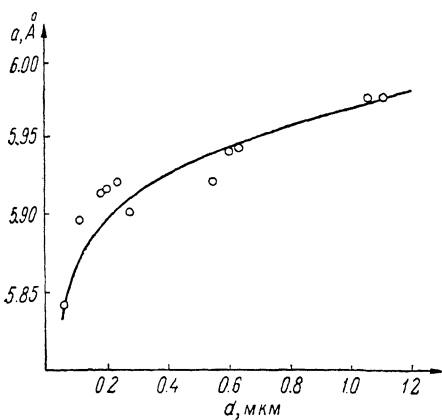


Рис. 2. Зависимость параметра кристаллической решетки поликристаллических пленок SmS от их толщины.

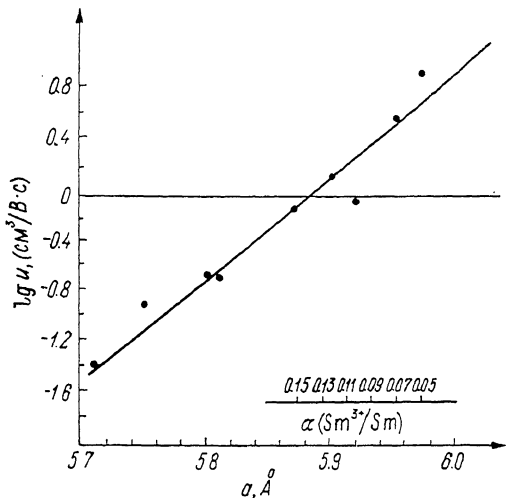


Рис. 3. Холловская подвижность носителей заряда при 300 К в пленках SmS в зависимости от постоянной кристаллической решетки.

На дополнительной шкале показана соответствующая доля ионов Sm^{+3} в общем количестве ионов самария в материале пленки.

диаметра кристаллита ϵ от толщины пленки SmS (рис. 5). Величина ϵ определялась из рентгеновских дифрактограмм по формуле Шеррера [4]. Корреляция между a и ϵ была впервые обнаружена в [3] и объяснена силами поверхностного натяжения, развиваемыми давлением $p=4\sigma/\epsilon$, где σ — коэффициент поверхностного натяжения. Там же показано, что с уменьшением a линейно растет доля ионов Sm^{+3} в пленке (α). Определенная исходя из экспериментальных величин $\alpha=0.05\div 0.16$ [3] концентрация ионов Sm^{+3} равна $\alpha \cdot 1.8 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3} \sim 10^{21} \text{ см}^{-3}$, что совпадает с количеством перескоковых носителей заряда в пленках SmS, полученным в [1]. Такое соответствие в совокупности с фактом уменьшения подвижности носителей заряда с ростом количества ионов Sm^{+3} (рис. 3) позволяет думать, что величина перескоковой составляющей электропроводности в пленках SmS пропорциональна количеству этих ионов и осуществляется между ионами Sm^{+3} и Sm^{+2} .

Таким образом, в поликристаллических пленках SmS, полученных методом взрывного испарения, мы имеем взаимосвязь между толщиной пленки, размером кристаллитов, параметром кристаллической решетки, концентрацией трехвалентных ионов самария и подвижностью носителей тока. Величина последней отражает величину вклада перескоковой проводимости в процессе электропереноса и потому определяет отличие электрических свойств тонких пленок SmS от свойств объемных образцов, в которых есть лишь проводимость, осуществляемая электронами, находящимися в зоне проводимости.

Аналогичные результаты, по всей видимости, могут быть получены и для твердых растворов на основе SmS. Это подтверждают проведенные нами эксперименты: пленка состава $\text{Sm}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{S}$ толщиной 0.564 мкм

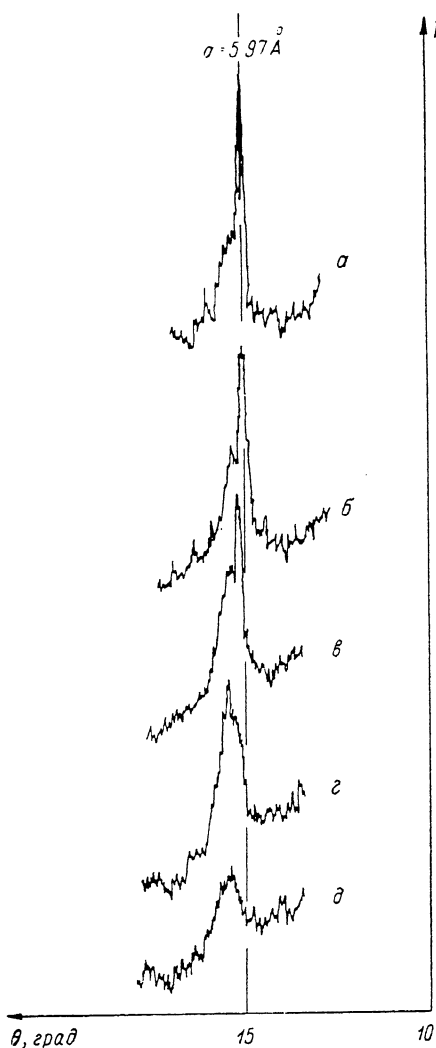


Рис. 4. Изменение формы и положения рефлекса (200) при изменении толщины пленки SmS путем травления.

b , %: a — 25, b — 35, c — 40, d — 70, e — 80. b — количество фазы SmS с пониженным значением a в пленке, оцененное по отношению интенсивностей максимумов дифрактограмм для $a = 5.84$ и 5.96 — 5.97 Å (масштаб абсолютной величины интенсивности I для разных дифрактограмм несколько различен).

нию подложки после каждого импульса. В результате при каждом импульсе повторяется начальная фаза образования пленки, характеризующаяся малыми ϵ и большими α .

Авторы благодарят А. А. Виноградова за помощь в работе.

Список литературы

- [1] Каминский В. В., Виноградов А. А., Романова М. В., Сосова Г. А. // ФТГ, 1989 Т. 31. № 9. С. 153—157.
 [2] Шульман С. Г., Бжалава Т. Л., Жукова Т. Б., Дедегкаев Т. Т., Смирнов И. А. // ФТГ. 1975. Т. 17. № 11. С. 2989—2992.

имела $a = 5.92$ Å, в то время как в исходном материале $a = 5.947$ Å; пленки $\text{Sm}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}\text{S}$ при $d = 0.1$ мкм имели $a = 5.876$ Å, а исходный материал — $a = 5.948$ Å. Т. е. имеет место уменьшение a в пленке по сравнению с объемным образцом, которое тем больше, чем тоньше пленка (как на рис. 2).

Полученные зависимости позволяют также понять причины отличия электрических свойств пленок SmS, полученных методом лазерного испарения, от пленок полученных путем взрывного испарения. Меньшие значения ρ и R , а также коэффициента тензочувствительности объясняются меньшими размерами кристаллитов (~ 100 Å) [5]. Это связано с импульсным характером процесса лазерного напыления, что приводит к остыва-

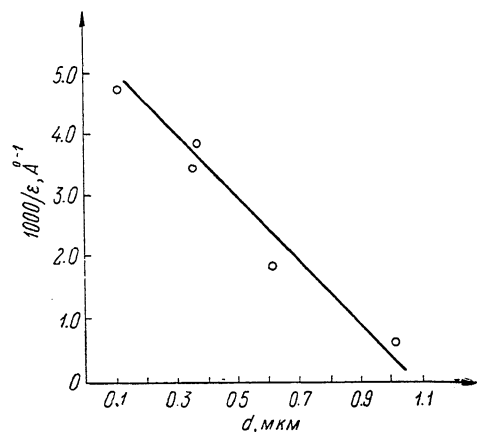


Рис. 5. Зависимость среднего диаметра кристаллитов поликристаллических пленок SmS от их толщины.

- [3] Погарёв С. В., Куликова И. Н., Гончарова Е. В., Романова М. В., Финкельштейн Л. Д., Ефремова Н. Н., Жукова Т. Б., Гарцман К. Г., Смирнов И. А. // ФТТ. 1981. Т. 23. № 2. С. 434—439.
- [4] Гинас А. Рентгенография кристаллов. М., 1961. С. 407.
- [5] Богодельный А. М., Каминский В. В., Романова М. В., Сосова Г. А. // Школа по актуальным вопросам физики и химии соединений на основе РЗЭ. Тез. докл. 1989. С. 145.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Поступило в Редакцию
12 июля 1990 г.
