

03,16

Модель барьерной проводимости в поликристаллах сульфида самария

© В.В. Каминский, С.А. Казаков, М.В. Романова, Н.В. Шаренкова, М.А. Гревцев

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

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

(Поступила в Редакцию 21 июля 2014 г.)

На основании исследования зависимости энергии активации электропроводности в полупроводниковых образцах поликристаллов сульфида самария предложена модель барьерной проводимости. Показано, что высота потенциальных энергетических барьеров, преодолеваемых электронами проводимости в процессе электропереноса, находится в пределах 0–0.08 eV. Наличие потенциальных барьеров связано со стыковкой соседних кристаллитов в поликристалле при его отжиге. Вне зависимости от метода синтеза материала энергия активации проводимости при температурах 300–400 К может иметь значения от 0.04 до 0.12 eV и определяется лишь температурой отжига образца.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 14-08-00591 А).

Полупроводниковые поликристаллические структуры на основе сульфида самария (SmS) находят применение при изготовлении тензорезистивных датчиков различных механических величин [1], а также при разработке термоэлектрических преобразователей [2].

В связи с этим большое значение имеет воспроизводимость электрических параметров образцов материала. При исследованиях электрических свойств поликристаллов сульфида самария обнаружено большое различие свойств разных образцов [3]. Настоящая работа посвящена выяснению причин этого обстоятельства.

Рассмотрим процесс электропереноса в поликристаллах SmS. Одним из определяющих электрические свойства полупроводника параметров является величина энергии активации проводимости. Электроны в зону проводимости SmS активируются с $4f$ -уровней ионов самария ($E_f = 0.23$ eV), а также с примесных донорных уровней E_i . Существование последних обусловлено наличием некоторого количества ионов самария, находящихся не в регулярных узлах кристаллической решетки, а на границах кластеров, размеры которых определяются по размерам областей когерентного рассеяния (ОКР) рентгеновского излучения [4]. Их энергия активации составляет около 0.04 eV, а концентрация $N_i = 10^{20}–10^{21}$ cm⁻³. При температурах ниже 400 К именно уровни E_i определяют электроперенос в SmS.

Эксперименты показывают, что образцы различаются не только величиной удельной электропроводности, но и ее температурной зависимостью. Таким образом, объяснить различие электрических свойств образцов различием концентраций N_i не представляется возможным. Поэтому нами была рассмотрена возможность влияния на электроперенос энергетических барьеров между кристаллитами [5]. Согласно [5], для реализации процесса электропереноса электроны должны преодолевать энергетические барьеры eV_s , связанные со

стыковкой различных кристаллитов в поликристалле (рис. 1). Нами было сделано предположение, что высота энергетических барьеров eV_s зависит от температуры отжига поликристалла при его изготовлении.

Исследовавшиеся образцы SmS стехиометрического состава получены различными способами. Часть образцов была получена отжигом при температурах 750 и 850°C растертого и заново спрессованного материала. Кроме того, были получены образцы, синтезированные при температурах 1050 и 1200°C по твердофазной реакции $Sm_2S_3 + Sm \leftrightarrow 3SmS$ по методике, описанной в [6]. Большинство образцов получено путем высокотемпературного отжига при $T = 1400–1850^\circ\text{C}$ синтезированных ранее из простых веществ образцов SmS [7]. Также исследовался монокристалл SmS, выращенный

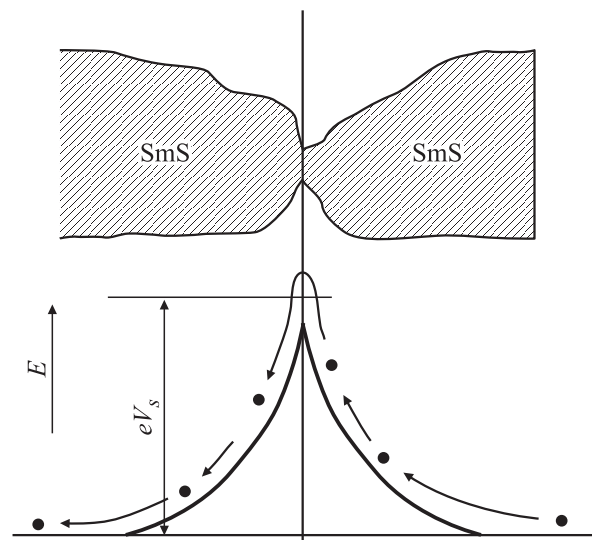


Рис. 1. Потенциальный барьер eV_s , возникающий при соприкосновении двух кристаллитов поликристалла SmS.

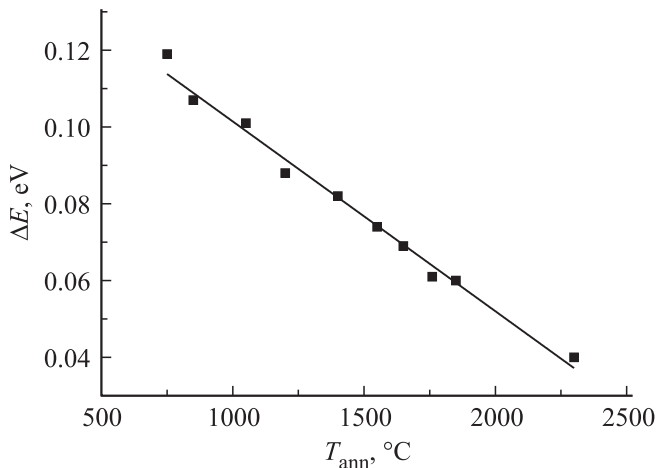


Рис. 2. Зависимость энергии активации проводимости ($\Delta E = E_i + eV_s$) поликристаллов SmS от температуры отжига образца.

методом направленной кристаллизации из расплава при температуре 2300°C [7]. Рентгенофазовый анализ образцов, проведенный на дифрактометре ДРОН-4 ($\theta-2\theta$ -сканирование, $\text{CuK}\alpha$ -излучение, $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$), показал, что основной фазой в исследуемых образцах является SmS (структурный тип решетки NaCl), параметр решетки лежит в интервале 5.962–5.974 Å, что соответствует характерным величинам в области гомогенности SmS.

Проводились измерения энергии активации проводимости в интервале температур 20–140°C. Электропроводность измерялась четырехзондовым методом на постоянном токе. Величина ОКР (L) определялась из рентгенограмм ($\theta-2\theta$ -сканирование, ДРОН-4, $\text{CuK}\alpha$ -излучение, $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) по „полуширинам“ (β) дифракционных отражений с индексами Миллера 200 и 111 по формуле Селякова–Шерера [8]

$$L = \frac{\lambda}{\beta \cos \theta}. \quad (1)$$

Величина потенциального барьера eV_s может быть, согласно нашим исследованиям, как меньше, так и больше E_i . В результате проводимость поликристалла может быть обусловлена в основном переносом заряда (электронов) через межкристаллитный потенциальный барьер. Проводимость процесса электропереноса (σ) может быть вычислена по формуле

$$\sigma = \sigma_0 \exp[-(E_i + eV_s)/kT], \quad (2)$$

где $k = 8.617 \cdot 10^{-5} \text{ eV/K}$ — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура в градусах Кельвина, σ_0 — коэффициент пропорциональности, величины E_i и eV_s описаны выше.

На рис. 2 представлена зависимость величины энергии активации проводимости $\Delta E = E_i + eV_s$ в поликристаллах SmS от температуры их отжига. Величина ΔE монотонно увеличивается при понижении температуры

отжига от величины, характерной для монокристаллов (0.04 eV), до 0.12 eV при температуре отжига 750°C.

Следует отметить интересный факт: результаты не зависели от времени отжига, которое изменялось в пределах от нескольких десятков минут до нескольких десятков часов. Это может происходить потому, что лишь величина N_i зависит от времени отжига. Исходя из данных рис. 2 можно сделать вывод, что величина E_i , равная энергии активации проводимости внутри кристаллитов, составляет 0.04 eV, а величина межкристаллитного потенциального барьера в поликристаллах (eV_s), изменяется от 0 до 0.08 eV в зависимости от температуры отжига, линейно понижаясь с ее увеличением.

Рассмотрим две составляющие энергии активации по отдельности. Величина E_i характеризует электрические свойства материала внутри кристаллитов, которые в свою очередь связаны с величиной ОКР. Поэтому нами была исследована зависимость величины ОКР от температуры отжига образца SmS. Результаты представ-

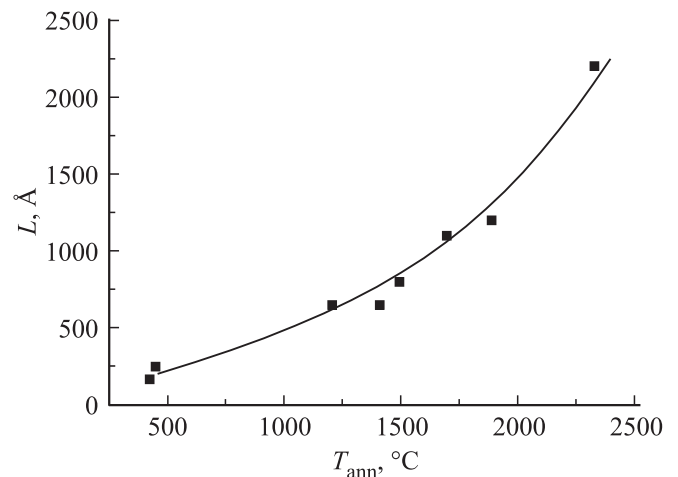


Рис. 3. Зависимость величины ОКР (L) от температуры отжига поликристаллического образца SmS.

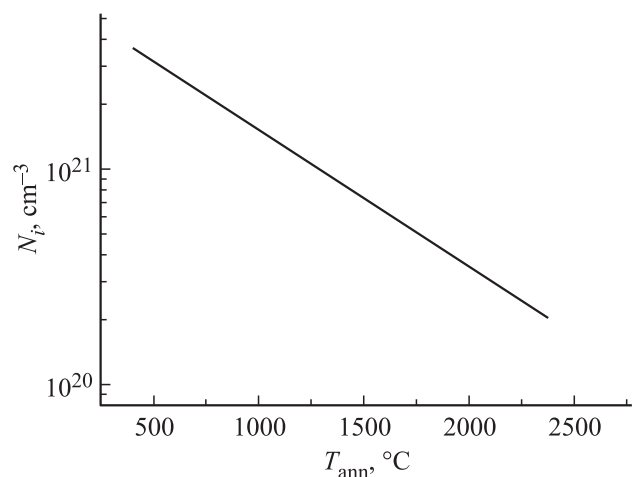


Рис. 4. Зависимость концентрации примесных донорных уровней (N_i) в SmS от температуры отжига образцов.

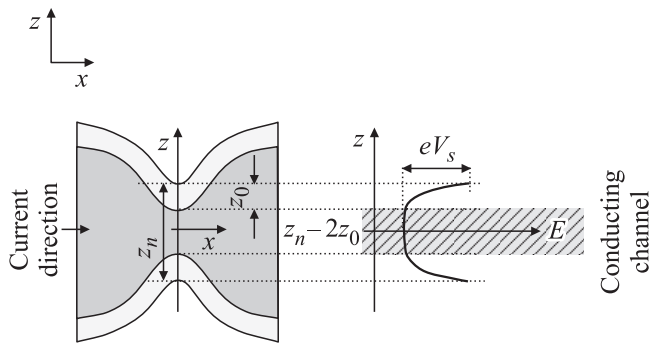


Рис. 5. Образование межкристаллитных шеек при формировании проводящей структуры в поликристаллическом образце сульфида самария. Показаны проводящая „сетка“, диаметр перемычки (z_n), обедненный слой (z_0), проводящий канал в направлении тока через межкристаллитную границу.

лены на рис. 3. При повышении температуры отжига величина ОКР возрастает. По-видимому, наблюдаемый рост величины ОКР с температурой объясняется отжигом дислокаций. Поскольку дефектные ионы самария располагаются по границам ОКР, это может привести лишь к уменьшению числа этих ионов N_i , как показал наш расчет (рис. 4), проведенный на основе данных по N_i в образцах с различными величинами ОКР [4], а также зависимость величины ОКР от температуры отжига образца (рис. 3). Никаких видимых причин для изменения E_i при изменении температуры отжига нет, поскольку с повышением температуры отжига величина ΔE стремится к величине $E_i = 0.04$ eV, что соответствует случаю отсутствия потенциальных барьеров (монокристалл). Таким образом, с ростом температуры величина E_i существенно не меняется.

Рассмотрим вторую составляющую энергии активации проводимости — eV_s . Особенности формирования структуры образцов поясняются на рис. 5. Показано, что при спекании поликристаллической структуры сульфида самария по всему объему полупроводника возникает так называемая проводящая „сетка“. В направлении приложенного электрического поля (для измерения проводимости такой структуры) перенос электронов от одного кристаллита к другому осуществляется через межкристаллитную перемычку (или межкристаллитную шейку). На границах кристаллитов имеется обедненный электронами слой толщиной z_0 (рис. 5). Величина z_0 определяется длиной экранирования Дебая L_d и величиной потенциального барьера eV_s [9]:

$$z_0 = L_d eV_s / kT. \quad (3)$$

Как видно из (3), величина eV_s определяет толщину обедненного слоя z_0 и таким образом влияет на электропроводность поликристалла и величину ΔE . Диаметр шеек (z_n) определяется температурой отжига поликристалла, а ширина проводящего канала (z_k) зависит от величины eV_s , поскольку $z_k = z_n - 2z_0$ (рис. 5).

Из полученных результатов следует, что существенная разница в электрических свойствах различных образцов поликристаллов SmS объясняется различными диаметрами образующихся межкристаллитных шеек при разных температурах отжига синтезированных образцов. При этом энергия активации электропроводности поликристаллических полупроводниковых образцов SmS стехиометрического состава может изменяться от 0.04 до 0.12 eV при $T = 300\text{--}400$ К.

Список литературы

- [1] В.В. Каминский, А.А. Молодых, Н.Н. Степанов, С.М. Соловьев, Н.М. Володин, В.А. Иванов. Научное приборостроение **21**, 2, 53 (2011).
- [2] В.В. Каминский, А.В. Голубков, М.М. Казанин, И.В. Павлов, С.М. Соловьев, Н.В. Шаренкова. Термоэлектрический генератор (варианты) и способ изготовления термоэлектрического генератора. Патент на изобретение № 2303834. Приоритет изобретения от 22.06.2005.
- [3] В.В. Каминский, Toshihiro Kuzuya, Shinji Hirai, С.М. Соловьев, Н.В. Шаренкова, М.М. Казанин. ФТТ **54**, 7, 1269 (2012).
- [4] Н.В. Шаренкова, В.В. Каминский, М.В. Романова, Л.Н. Васильев, Г.А. Каменская. ФТТ **50**, 7, 1158 (2008).
- [5] И.А. Мясников, В.Я. Сухарев, Л.Ю. Куприянов, С.А. Завьялов. Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях. Наука, М. (1991). С. 327.
- [6] В.В. Каминский, Ю.М. Сосов. Способ получения тензочувствительного материала на основе SmS. А.с. № 1554433. Приоритет от 05.04.1988.
- [7] Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов / Под общ. ред. В.П. Жузе. Наука, Л. (1973). 304 с.
- [8] С.С. Горелик, Л.Н. Расторгуев, Ю.А. Скаков. Рентгенографический и электрофизический анализ. Металлургия, М. (1970). 368 с.
- [9] М.Н. Румянцева, Е.А. Макеев, А.М. Гасков. Рос. хим. журн. ЛII, 2, 122 (2008).