

## Влияние эффекта генерации электродвижущей силы на электрические свойства тонких пленок сульфида самария

© В.В. Каминский<sup>¶</sup>, М.М. Казанин, С.М. Соловьев, Н.В. Шаренкова, Н.М. Володин

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

(Получена 1 ноября 2005 г. Принята к печати 14 ноября 2005 г.)

Исследованы электрические свойства тонких поликристаллических пленок SmS с различными величинами постоянной кристаллической решетки при  $T = 300\text{--}580\text{ К}$ . Выявлены особенности поведения температурных зависимостей электропроводности при  $T > 450\text{ К}$ . Обнаружен эффект генерации электродвижущей силы величиной до 1.3 В при  $T = 440\text{--}470\text{ К}$  при воздействии на пленки давлением сферического индентора. Показана возможность перевода пленок SmS в высокоомное состояние (разница сопротивлений на 3 порядка) путем приложения электрического поля напряженностью более 100 В/см. Все полученные результаты объяснены с привлечением модели эффекта генерации эдс в SmS при равномерном нагреве образца, а также переменной валентностью ионов самария — дефектов решетки.

PACS: 71.30.+h, 71.55.Ht, 72.80.Jc, 81.40.Rs

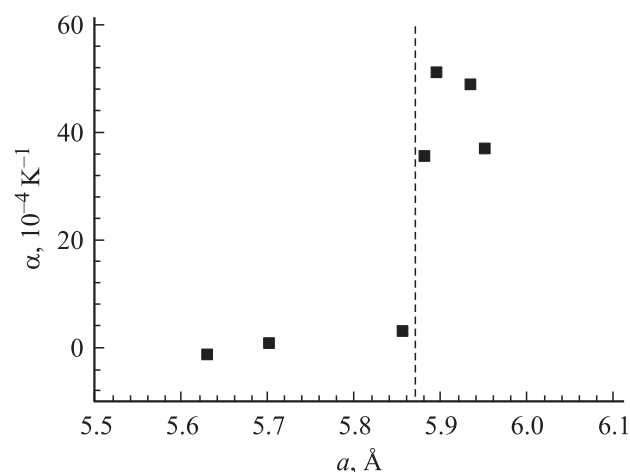
Сульфид самария SmS представляет собой полупроводниковый материал с  $n$ -типом проводимости, кристаллической решеткой типа NaCl и высокой температурой плавления  $\sim 2300^\circ\text{C}$ . Характерной особенностью его зонной структуры является наличие  $4f$ -уровней ионов самария, располагающихся на  $E_f = 0.23\text{ эВ}$  ниже дна зоны проводимости и играющих роль доноров с концентрацией  $N_f = 1.8 \cdot 10^{22}\text{ см}^{-3}$  [1], а также примесных донорных уровней с энергией  $E_i = (0.03\text{--}0.06)\text{ эВ}$  и концентрацией  $N_i = (1\text{--}3) \cdot 10^{22}\text{ см}^{-3}$ . Последние генетически связаны с отклонениями от идеальности кристаллической решетки SmS. Доноры с уровнями  $E_i$  и  $E_f$  определяют явления электропереноса в SmS. В монокристаллических объемных образцах SmS при нагревании образца в условиях отсутствия внешних градиентов температуры при  $T > 400\text{ К}$  была обнаружена генерация электродвижущей силы, связанная со скачкообразным изменением валентности ионов-дефектов самария ( $\text{Sm}^{2+} \rightarrow \text{Sm}^{3+} + \bar{e}$ ) [2,3]. Наличие этого эффекта и изменения валентности ионов самария приводят к появлению специфических особенностей электрических свойств поликристаллических тонких пленок SmS при высоких температурах. Описанию этих особенностей и посвящена настоящая работа. Актуальность данного исследования обусловлена разработкой тонкопленочных термоэлектрических преобразователей, принцип действия которых основан на указанном эффекте [4].

Эксперименты были проведены на тонких поликристаллических пленках сульфида самария, полученных методом взрывного испарения порошка SmS в вакууме с осаждением паров на нагретую стеклянную подложку через маску. На пленки напылялись контактные площадки из никеля. Состав и величина параметра кристаллической решетки пленок контролировались путем рентгеноструктурного анализа на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2. Толщина пленок (0.2–1 мкм) измерялась

с помощью микроинтерферометра МИИ-4. Измерения электропроводности, генерации эдс и вольт-амперных характеристик (ВАХ) проводились в температурном интервале 300–580 К в вакууме. Нагрев пленок осуществлялся путем прижимания их подложек к массивной медной пластине, подогреваемой с помощью электропечи резистивного типа. Температура медной пластины и подложки измерялась термопарой, заделанной в пластину так, что ее спай касался подложки.

В объемных образцах полупроводникового SmS ионы самария находятся в двухвалентном состоянии. В пленках SmS часть ионов самария находится в трехвалентном состоянии уже при  $T = 300\text{ К}$  [5]. Согласно нашим наблюдениям (рис. 1), различаются два типа пленок SmS.

1. Пленки типа 1 с постоянной кристаллической решетки  $a > 5.87\text{ \AA}$ , удельным сопротивлением  $\rho = (2\text{--}10) \cdot 10^{-2}\text{ Ом} \cdot \text{см}$ , имеющие полупроводнико-



**Рис. 1.** Зависимость температурного коэффициента электропроводности при  $T = 300\text{--}330\text{ К}$  от величины постоянной кристаллической решетки для тонких поликристаллических пленок SmS. Пунктирная линия соответствует значению  $a_k$ .

<sup>¶</sup> E-mail: Vladimir.Kaminski@mail.ioffe.ru

вый вид зависимости  $\rho$  от температуры и температурный коэффициент сопротивления  $R$  в климатическом интервале температур

$$\alpha = \partial \ln R / \partial T = -(3-5) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}.$$

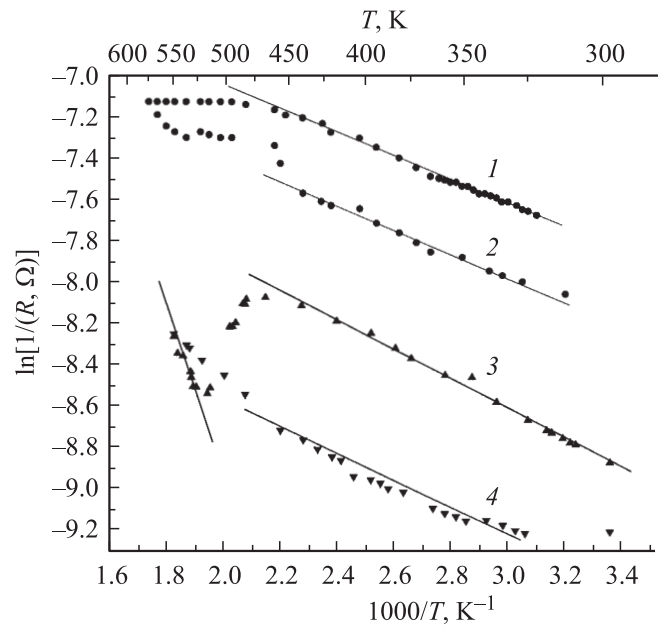
Согласно результатам работы [5], в таких пленках доля ионов  $\text{Sm}^{3+}$  относительно общего количества ионов самария составляет  $\beta = 5-15\%$ .

2. Пленки типа 2 с  $a < 5.87 \text{ \AA}$ ,  $\rho \approx 10^{-3} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ , имеющие слабо выраженную зависимость  $\rho$  от температуры,  $\alpha \approx 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  и повышенное количество ионов  $\text{Sm}^{3+}$  ( $\beta > 15\%$ ).

Значение параметра кристаллической решетки  $a = a_k = 5.87 \text{ \AA}$  является критическим для фазового перехода монокристаллического  $\text{SmS}$  из полупроводникового в металлическое состояние под давлением [1]. Типичное значение постоянной кристаллической решетки для полупроводниковой фазы объемных образцов  $\text{SmS}$  составляет  $a_s = 5.97 \text{ \AA}$ . В тонких поликристаллических пленках  $a$  всегда меньше  $a_s$ .

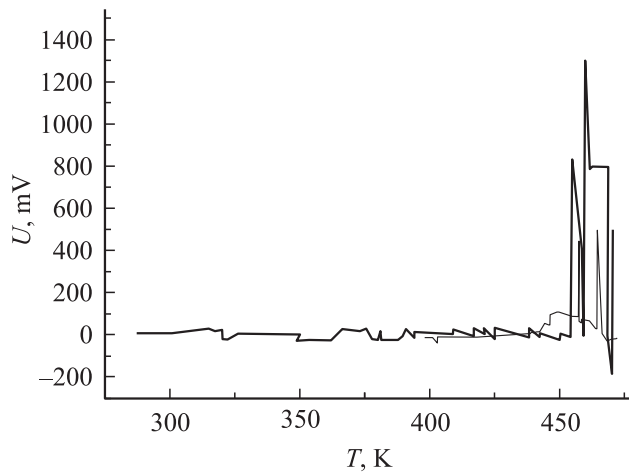
Особенности в поведении зависимостей  $\rho(T)$  наблюдаются на пленках типа 1 (см. рис. 2), причем пленки с различными значениями  $a$  ведут себя по-разному. При значениях  $a$ , близких к  $a_k$ , при нагревании пленок  $\text{SmS}$  происходит истощение примесных уровней  $E_i \approx 0.05 \text{ эВ}$  при  $T \approx 490 \text{ K}$  (кривая 1,  $a = 5.90 \text{ \AA}$ ) и переход  $\text{SmS}$  в сильно вырожденное полупроводниковое состояние, аналогичное пленкам типа 2. При охлаждении пленок переход в исходное состояние происходит скачком при  $T \approx 460 \text{ K}$  (кривая 2). При больших  $a$ , приближающихся по значению к  $a_s$ , при нагревании происходит резкий переход от состояния с  $E_i \approx 0.06 \text{ эВ}$  к другому полупроводниковому состоянию с энергией активации  $\sim 0.2 \text{ эВ}$  при  $T > 520 \text{ K}$  (кривая 3,  $a = 5.94 \text{ \AA}$ ). Обратный переход при охлаждении происходит постепенно и заканчивается также к температуре  $T \approx 460 \text{ K}$  (кривая 4).

Вышеуказанные особенности на зависимостях  $\rho(T)$  возникают при температурах, попадающих в интервал  $T = 380-670 \text{ K}$ , при которых наблюдается генерация эдс в монокристаллах  $\text{SmS}$  [6], и могут быть объяснены исходя из физической модели этой генерации. При повышении  $T$  происходит активация электронов с уровней дефектов  $E_i \approx 0.05-0.06 \text{ эВ}$  (в зависимости от величины  $a$ ). При накоплении их критической концентрации происходит скачкообразное изменение валентности всех ионов-дефектов решетки  $\text{Sm}^{2+} \rightarrow \text{Sm}^{3+}$  за счет экранирования электрического потенциала этих ионов электронами проводимости аналогично тому, как это происходит в монокристаллах  $\text{SmS}$  [3]. Пленка переходит в полупроводниковое состояние, характеризующее отсутствием уровней  $E_i$  в запрещенной зоне. При этом в зависимости от концентрации дефектов и связанной с ней величины  $a$  это состояние может оказаться как вырожденным ( $a \gtrsim a_k$ ), так и невырожденным ( $a \lesssim a_s$ ). В пленках типа 2 подобные явления не наблюдаются из-за того, что все ионы-дефекты самария изначально, при  $T \approx 300 \text{ K}$ , находятся в трехвалентном состоянии.



**Рис. 2.** Температурные зависимости электропроводности  $1/R$  тонких поликристаллических пленок  $\text{SmS}$  при температурах выше комнатной. Зависимости 1, 2 — прямой и обратный ход  $1/R(T)$  для пленки с  $a = 5.90 \text{ \AA}$ ; прямые линии соответствуют энергии активации  $E_i = 0.05 \text{ эВ}$ . Зависимости 3, 4 — прямой и обратный ход  $1/R(T)$  для пленки с  $a = 5.94 \text{ \AA}$ ; прямые линии соответствуют энергиям активации  $E_i = 0.06$  и  $E_f = 0.2 \text{ эВ}$ .

Генерация эдс при нагревании пленок  $\text{SmS}$  не возникает, если дефекты распределены равномерно по площади пленки. В противном случае может возникать генерация эдс, которая в эксперименте проявляется в виде нерегулярных скачков и ступенек на температурных зависимостях электросопротивления пленок  $R(T)$ . Причина возникновения этих особенностей заключается в том, что к падению напряжения, наблюдаемому при измерении  $R$ , добавляется эдс, генерируемая при нагревании образца. Справедливость такого объяснения была подтверждена специально проведенным экспериментом. Известно [7], что под действием давления сферического индентора на поверхность образца  $\text{SmS}$  в области под индентором происходит переход ионов самария из двух- в трехвалентное состояние, приводящий в конечном счете при некотором критическом давлении к фазовому переходу  $\text{SmS}$  в этой области из полупроводникового состояния в металлическое. В эксперименте мы воздействовали докритическим давлением индентора на область пленки вблизи одного из контактов, создавая таким образом неравномерное распределение ионов-дефектов самария в области пленки между контактами. Точнее будет сказать, что под действием давления индентора изменяется (уменьшается) энергия активации ионов-дефектов  $E_i$  за счет их деформационного потенциала, а увеличение количества ионов  $\text{Sm}^{3+}$  является лишь индикатором этого процесса. В эксперименте измерялась эдс, возникающая на контактах при монотонном равномерном нагреве пленки. Результаты представлены на рис. 3.



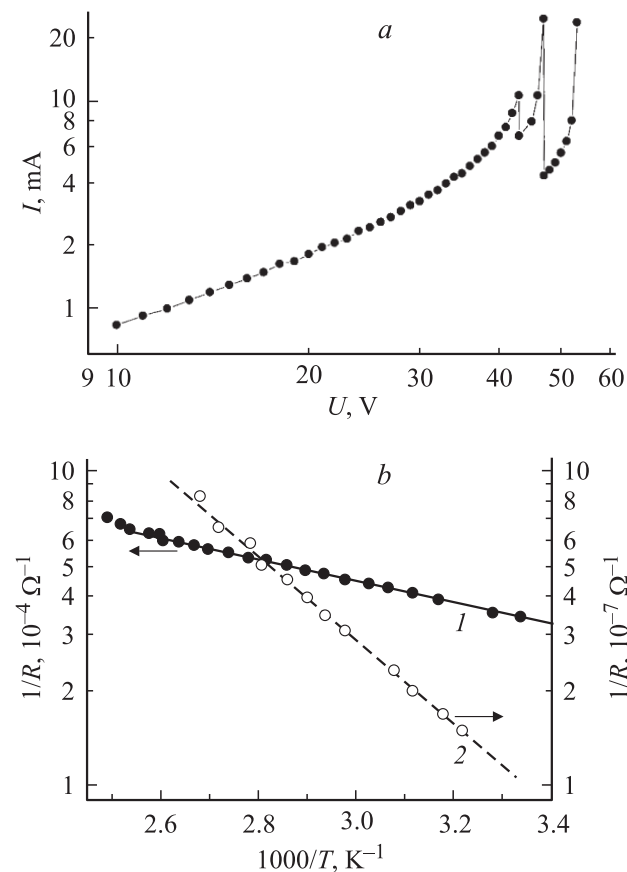
**Рис. 3.** Зависимость электродвижущей силы, генерируемой тонкой поликристаллической пленкой SmS (толщина  $\sim 0.5$  мкм) при нагревании в условиях отсутствия внешних градиентов температуры и при давлении сферического индентора ( $r \approx 30$  мкм,  $F = 0.5$  Н) от температуры; толстая линия — нагревание, тонкая — охлаждение.

Температурный интервал генерации попадает в интервал генерации эдс для монокристаллов SmS [6]. Максимальная величина генерируемой эдс достигала  $\sim 1.3$  В. Такая большая величина не может быть объяснена случайно возникшими при нагревании градиентами температуры, поскольку были приняты все меры для их устранения. Она может быть отнесена только на счет рассматриваемого эффекта тем более, что в работе [2] максимальная достигнутая эдс составляла 2.5 В.

После проведения цикла нагрева пленок SmS до температур 550–580 К их сопротивление  $R$  не возвращается полностью к своему начальному значению, а несколько увеличивается (см. рис. 2). Увеличение  $R$  может быть объяснено уменьшением концентрации примесных уровней  $E_i$  за счет частичного отжига соответствующих дефектов. Наиболее вероятный механизм отжига может заключаться в уменьшении степени разупорядоченности подрешетки самария. При этом ионы-дефекты самария за счет тепловой диффузии должны изменять свое положение. Поскольку диффузия заряженных частиц существенно ускоряется при приложении электрического поля, были проведены опыты по нагреву пленок SmS путем пропускания тока, т.е. нагрев осуществлялся при приложении электрического поля. Пленки нагревались до  $T \approx 460$  К. Одновременно измерялись вольт-амперные характеристики (рис. 4, *a*). При электрических полях напряженностью  $E \geq 100$  В/см на ВАХ наблюдались резкие особенности, соответствующие увеличению  $R$ . Высокоомная фаза пленок SmS сохранялась после окончания опыта. Таким образом, путем приложения поля удалось сохранить высокотемпературную фазу SmS и при  $T \approx 300$  К, что позволило исследовать ее свойства. Пленка SmS, изначально имевшая  $R \approx 2$  кОм при  $T \approx 300$  К, энергию активации проводимости при

$T = 300$ –380 К, равную 0.067 эВ (рис. 4, *b*, кривая 1), и  $a = 5.93$  Å, после цикла приложения электрического поля и нагрева имела  $R \approx 1$  МОм ( $T \approx 300$  К), энергию активации 0.26 эВ (рис. 4, *b*, кривая 2) и  $a = 5.96$  Å, что близко к величине  $a_s$ . Следует отметить, что подобная высокоомная фаза уже наблюдалась ранее в пленках SmS [8]. Если энергия активации проводимости в исходном состоянии соответствует  $E_i$ , то в высокоомном она близка к энергии активации 4*f*-уровней ионов Sm<sup>2+</sup> в SmS ( $E_f = 0.23$  эВ). Это следует понимать как отсутствие или по крайней мере резкое уменьшение количества ионов-дефектов самария в полученной новой фазе.

После цикла нагревания в отсутствие электрического поля напряженностью более 100 В/см (рис. 2, кривые 3, 4,  $E < 10$  В/см) уровни  $E_i$  в основном сохраняются. Уровни с энергией  $E_f$  наблюдаются лишь при высоких температурах при истощении уровней  $E_i$  (рис. 2, кривая 4). Отсюда следует, что решающим фактором при переводе пленки SmS в высокоомное состояние является наличие достаточно сильного электрического поля, а не нагрев ее джоулевым теплом.



**Рис. 4.** Иллюстрация перевода тонкой поликристаллической пленки SmS в высокоомное полупроводниковое состояние: *a* — вольт-амперная характеристика, измеренная в процессе перевода; *b* — температурные зависимости электропроводности, измеренные в исходной фазе (кривая 1,  $E_1 = 0.067$  эВ) и конечной фазе (кривая 2,  $E_2 = 0.26$  эВ).

В монокристаллах SmS энергия активации  $E_f \approx 0.2$  эВ наблюдается также лишь при  $T > 450$  К, а величина  $a$  в высокотемпературной фазе не имеет необратимых изменений при нагревании по крайней мере до 700 К. Изменений в зависимостях  $\rho(T)$  после проведения циклов нагрева монокристаллов (а значит, и отжига дефектов) также замечено не было. Высокая стабильность электрических свойств монокристаллов по сравнению с поликристаллическими пленками объясняется различием в структуре дефектов, а также значительно меньшим числом дефектов в монокристаллах, что находит свое отражение в отсутствии ионов  $\text{Sm}^{3+}$  в монокристаллах.

Различие в степени дефектности монокристаллов и поликристаллических пленок SmS может быть оценено и количественно. Как показано в работе [9], доля материала, находящегося в дефектном состоянии ( $V$ ), может быть оценена исходя из величины областей когерентного рассеяния ( $D$ ) рентгеновского излучения при облучении им образцов SmS:

$$V = 1 - \frac{(D - 2a)^3}{D^3}.$$

Характерная для монокристаллов SmS величина  $D \approx 1500$  Å. Для тонких поликристаллических пленок SmS —  $D \approx 200$  Å. Отсюда величины  $V$  равны  $\sim 0.02$  и  $\sim 0.17$  соответственно. Справедливость такой оценки подтверждается тем фактом, что концентрация ионов-дефектов самария, образующих уровни  $E_i$  в монокристаллах SmS,  $N_i \approx (1-3) \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ , близка к полученной исходя из величины  $V$ . Если предположить, что величина  $N_i$  пропорциональна  $V$ , то

$$N_i = VN_f \approx 3.6 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3},$$

где  $N_f = 1.8 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$  — концентрация ионов самария,  $V = 0.02$ . Таким образом, концентрация ионов-дефектов самария (с уровнями  $E_i$ ) в монокристаллах SmS примерно на порядок меньше, чем в тонких поликристаллических пленках.

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы.

1. Особенности электрических свойств тонких поликристаллических пленок SmS (температурные зависимости сопротивления, генерация эдс, ВАХ, переход в высокоомное состояние) при высоких температурах связаны с поведением ионов-дефектов самария, образующих примесные донорные уровни с энергией  $E_i \leq 0.07$  эВ. Они объясняются с привлечением модели эффекта генерации эдс в SmS при равномерном нагреве образца и переменной валентности ионов-дефектов.

2. Пленки SmS с наиболее ярко выраженными полупроводниковыми свойствами, типа 1, могут обладать стабильными электрическими характеристиками лишь при  $T < 460$  К и при приложении к ним электрических полей напряженностью до 100 В/см. Эти величины являются граничными при применении тонкопленочных структур в термоэлектрических преобразователях, а также тензорезисторах.

Работа выполнена при поддержке ООО „Технопроект“ (Санкт-Петербург).

## Список литературы

- [1] И.А. Смирнов, В.С. Оскотский. УФН, **124**, 241 (1981).
- [2] В.В. Каминский, С.М. Соловьев. ФТТ, **43**, 423 (2001).
- [3] В.В. Каминский, Л.Н. Васильев, М.В. Романова, С.М. Соловьев. ФТТ, **43**, 997 (2001).
- [4] 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*. — Заявка на изобретение № 2005120519/28 от 22.06.2005.
- [5] С.В. Погарев, И.Н. Куликова, Е.В. Гончарова, М.В. Романова, Л.Д. Финкильштейн, Н.Н. Ефремова, Т.Б. Жукова, К.Г. Гарцман, И.А. Смирнов. ФТТ, **23**, 434 (1981).
- [6] В.В. Каминский, А.В. Голубков, Л.Н. Васильев. ФТТ, **44**, 1501 (2002).
- [7] Л.Н. Васильев, В.В. Каминский, Ш. Лани. ФТТ, **39**, 577 (1997).
- [8] Н.М. Володин, Е.А. Серова, П.С. Смертенко, А.В. Ханова. ФТТ, **33**, 2767 (1991).
- [9] Н.В. Шаренкова, В.В. Каминский, Л.Н. Васильев, Г.А. Каменская. ФТТ, **47**, 598 (2005).

Редактор Т.А. Полянская

## The influence of electromotive force generation on the electrical properties sulfide samarium thin films

V.V. Kaminski, M.M. Kazanin, S.M. Soloviev,  
N.V. Sharenkova, N.M. Volodin

Ioffe Physico-Technical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St. Petersburg, Russia

**Abstract** The electrical properties of the polycrystalline films of SmS with different lattice constant in the temperature interval  $T = 300-580$  K were investigated. Some behavior peculiarities of electroconductivity above 450 K were observed. An appearance of electromotive force, value up to 1.3 V, under spherical indenter pressing at 440–470 K was revealed. It is shown that the resistance of films increases more than 3 orders under applied electrical field higher than 100 V/cm. The obtained results are discussed on the base process emf generation connected with Sm ions transformation.