

03

Исследование примесных уровней в тонких поликристаллических пленках SmS

© В.В. Каминский¹, В.А. Сидоров², Н.Н. Степанов¹, М.М. Казанин¹, А.А. Молодых¹, С.М. Соловьев¹

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

² Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина, Троицк, Московская обл., Россия

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

(Поступила в Редакцию 28 июня 2012 г.)

На основании исследования температурных зависимостей электросопротивления тонких поликристаллических пленок SmS (толщина $\sim 0.5 \div 0.8 \mu\text{m}$) в диапазоне температур $4.2 \div 440 \text{ K}$ была скорректирована модель зонной структуры данного вещества. Было показано, что основными примесными уровнями в тонких поликристаллических пленках SmS являются уровни, соответствующие локализованным состояниям вблизи дна зоны проводимости, а также примесные донорные уровни E_i , соответствующие ионам Sm, находящимся в вакансиях подрешетки S. При этом хвост локализованных состояний простирается до энергии примесных донорных уровней.

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

Исследование электрических свойств тонких поликристаллических пленок SmS представляет интерес в связи с возможностью их применения для разработки преобразователей тепловой энергии в электрическую на основе обнаруженного в них термовольтаического эффекта [1,2]. Решающее значение для величины эффекта, а следовательно, и эффективности преобразователей имеет структура примесных донорных уровней в пленках SmS, изучению которой посвящена настоящая работа. Подобного рода исследования уже проводились ранее в [3], однако ограниченность температурного интервала исследования, в частности, в сторону низких температур только до 77 K , не позволили прояснить вопрос строения примесных донорных уровней окончательно.

В работе исследованы поликристаллические пленки SmS толщиной $0.5 \div 0.8 \mu\text{m}$ на стеклянных (SiO_2) подложках. Пленки были получены по методике взрывного испарения в вакууме [4] и имели параметры кристаллической решетки $a = 5.91 \div 5.94 \text{ \AA}$. Такие величины являются характерными для тонких поликристаллических пленок SmS и, как правило, они несколько меньше, чем для объемных образцов (5.97 \AA).

Для измерения температурных зависимостей электросопротивления (R) пленок в диапазоне температур $4.2 \div 440 \text{ K}$ использовались две установки: стандартный гелиевый криостат для интервала $4.2\text{--}300 \text{ K}$ и вакуумный термостат для температур $250\text{--}450 \text{ K}$.

Помимо температурных исследований изучались также частотные зависимости электросопротивления (R) пленок SmS до 400 kHz в диапазоне давлений от 0.1 до 900 MPa при $T = 300 \text{ K}$. Гидростатическое сжатие испытуемых образцов осуществлялось в автономной камере высокого давления в среде полиэтилсилоксановой жидкости ПЭС-5. Давление измерялось резистивным манганиновым датчиком.

Измерения электрического сопротивления образцов проводились на постоянном, а также на переменном токах. В последнем случае — на двух частотах 17 и 37 Hz с использованием усилителя переменного тока с синхронным детектированием SR830 фирмы Stanford Research Systems. Напряжение питания в электрическую схему подавалось с выхода встроенного в усилитель генератора синусоидального сигнала с выходным напряжением 5 V , находящимся в фазе с опорным напряжением усилителя. Испытуемые образцы включались в измерительную цепь последовательно с балластным резистором $R = 10 \text{ M}\Omega$. Поскольку сопротивление всех пленок даже при 4.2 K оказалось ниже $120 \text{ k}\Omega$, можно считать, что образцы в процессе исследований подключались в измерительную схему генератора стабильного тока $I \approx 0.5 \mu\text{A}$. Вольт-амперная характеристика образцов $U(I)$ до $I = 10 \mu\text{A}$, полученная в результате предварительных экспериментов, демонстрирует строгую линейную зависимость, что свидетельствует о хорошей омичности напыленных токоподводящих металлических контактов к пленкам.

Температура образцов измерялась кремниевым диодом DT-470-SD12 фирмы LakeShore с помощью контроллера температуры DRC-91C той же фирмы. Плавная регулировка температуры осуществлялась путем перемещения платформы с образцом и датчиком температуры (в медном стакане) в парах гелия с помощью шагового двигателя.

На рис. 1, *a* представлена зависимость электросопротивления от температуры, а на рис. 1, *b* — рассчитанная по ней путем численного дифференцирования температурная зависимость локальной энергии активации электронов 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 $T < 250 \text{ K}$ наблюдается

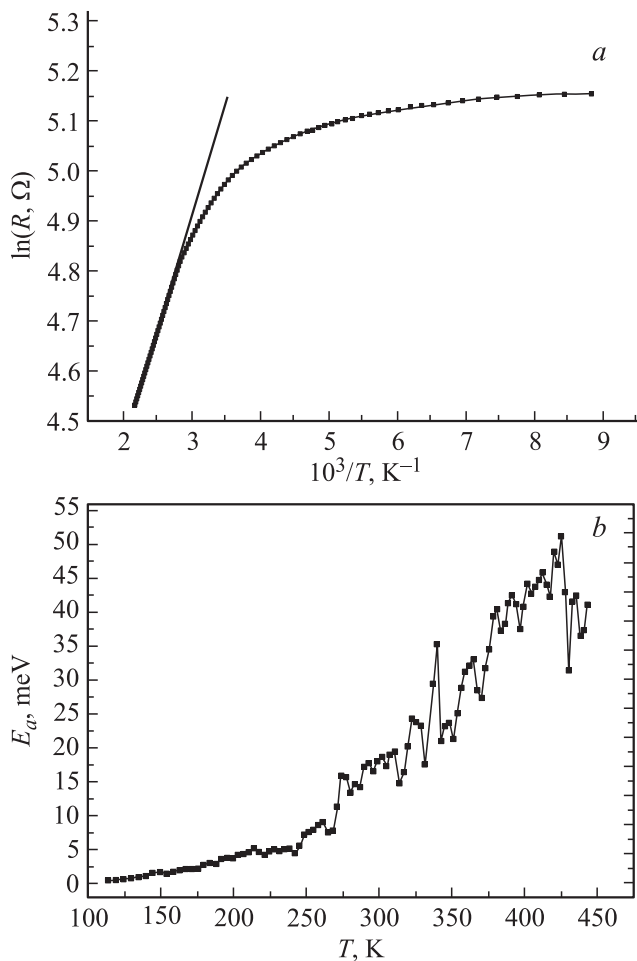


Рис. 1. *a* — температурная зависимость логарифма электросопротивления тонкой поликристаллической пленки SmS от обратной температуры (прямая линия — касательная к линейному участку зависимости $\ln R(1/T)$ в высокотемпературной области; энергия активации свободных носителей тока, рассчитанная по углу наклона касательной, $E_a = 0.042$ eV. *b* — температурная зависимость энергии активации свободных носителей тока E_a .

монотонное увеличение энергии активации от величин, близких к нулю (при $T = 120$ К $E_a = 4 \cdot 10^{-4}$ eV), до $E_a \sim 6 \cdot 10^{-3}$ eV при $T = 250$ К. При $T > 250$ К наблюдается существенное возрастание E_a вплоть до величины ~ 0.05 eV, характерной для глубины залегания уровней E_i , определенной различными методами на моно- и поликристаллических объемных образцах [5,6]. Поскольку в [5] было показано, что электропроводность в тонких поликристаллических пленках SmS при рассматриваемых температурах имеет комбинированный механизм, состоящий из зонной и прыжковой проводимостей, можно полагать, что низкотемпературный интервал отражает прыжковый механизм проводимости. При этом осуществляются прыжки электронов между локализованными состояниями вблизи дна зоны проводимости. В высокотемпературной части (см. рис. 1, *b*) доминируют забросы с примесных уровней E_i в лока-

лизированные состояния вблизи дна зоны проводимости, а при повышении температуры — непосредственно в зону проводимости. Увеличение энергии активации при увеличении температуры от 250 до 440 К обусловлено постепенным повышением энергии Ферми, вследствие увеличения концентрации электронов проводимости с температурой. Величина E_a порядка $6 \cdot 10^{-3}$ eV характеризует расстояние между уровнем E_i и окончанием области локализованных состояний. Представляет интерес уточнить расстояние между этим „хвостом“ локализованных состояний и энергией примесных уровней E_i .

С этой целью нами было проведено измерение энергии активации, начиная с предельно низких — гелиевых температур. На рис. 2, *a, b* представлены зависимости удельного электросопротивления и энергии активации от температуры, снятые на других пленках SmS со сходными параметрами.

Энергия активации, начиная с температуры 4.2 К, возрастает практически от нуля по линейному закону. Это означает наличие локализованных примесных состояний, занимающих практически весь интервал от дна зоны проводимости до энергий примесного донор-

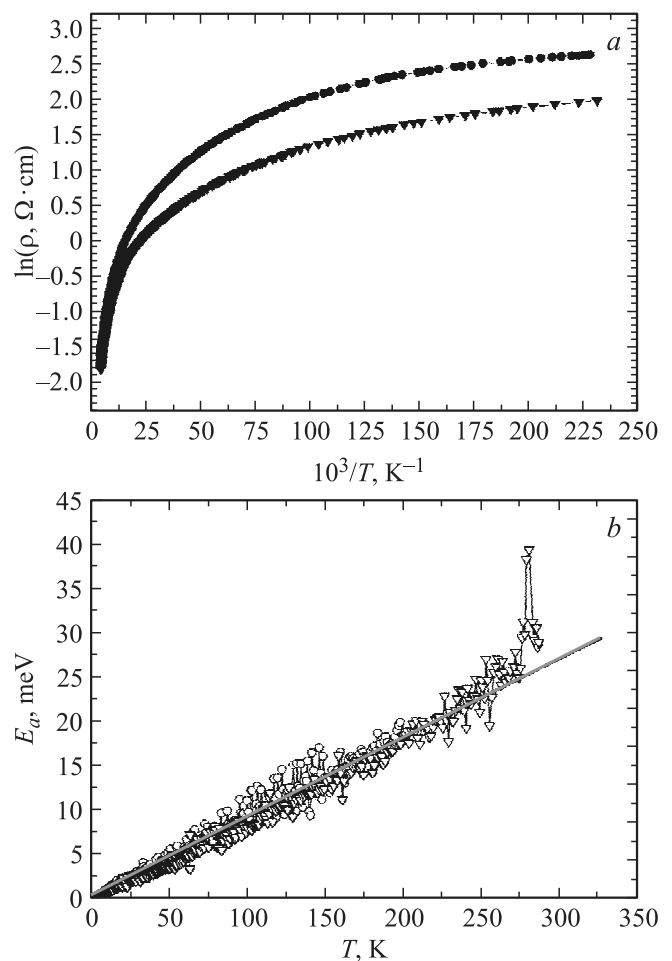


Рис. 2. *a* — зависимость логарифма удельного электросопротивления пленок SmS от обратной температуры. *b* — температурные зависимости энергии активации носителей тока E_a .

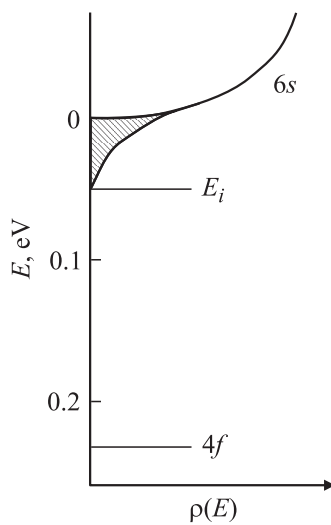


Рис. 3. Схема зонной структуры тонкой пленки SmS в области дна зоны проводимости ($\rho(E)$ — плотность энергетических состояний) $4f$ — уровни ионов самария, $6s$ — дно зоны проводимости.

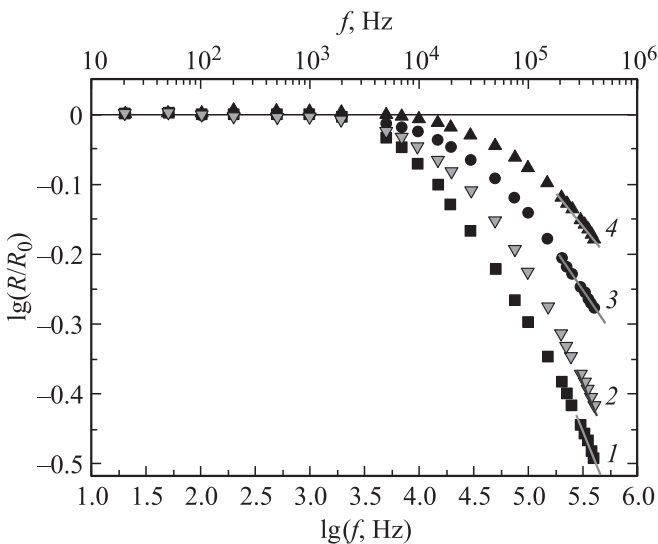


Рис. 4. Частотные зависимости логарифма относительного электросопротивления пленки SmS при различных гидростатических давлениях. P , МПа: 1 — 0.1, 2 — 300, 3 — 600, 4 — 900, прямые линии — касательные к зависимостям $\lg[R(\lg(f)/R_0)]$ в высокочастотной области при различных давлениях; тангенсы углов наклона касательных равны соответственно, -0.43 ; -0.39 ; -0.25 ; -0.21 ; R_0 — электросопротивление пленки при $P = 0.1$ МПа.

ного уровня E_i . Иными словами, „хвост плотности“ локализованных состояний начинается практически от указанных уровней. В таком случае зонную структуру пленок можно изобразить так, как показано на рис. 3.

На основании экспериментальных данных по исследованию удельного электросопротивления пленок SmS в низкотемпературной области (см. рис. 2, *a, b*) можно предположить наличие высокой концентрации электро-

нов, обеспечивающих прыжковую электропроводность в пленках. Если это предположение верно, то при измерении на переменном токе электросопротивления пленок можно ожидать уменьшение последнего с ростом частоты тока даже при относительно высоких температурах, скажем, вблизи комнатной, в отличие от аналогичных исследований в [7]. С целью проверки этой гипотезы были проведены исследования частотных зависимостей электросопротивления пленок при $T = 300$ К. Частотные зависимости были сняты как при атмосферном, так и при высоких давлениях до 0.9 ГПа.

Рассмотрим полученные результаты, которые приведены на рис. 4. Из представленных данных следует, во-первых, наличие прыжковой электропроводности в пленке и при атмосферном давлении и при 0.9 ГПа, а во-вторых, наблюдается уменьшение наклона частотных зависимостей сопротивления по мере увеличения давления, что свидетельствует об уменьшении доли прыжковой проводимости в электропереносе. Это вполне объяснимо, поскольку под действием давления $4f$ -уровни и донорные примесные уровни E_i приближаются к дну зоны проводимости, и количество электронов, активированных с них, повышается. Зонные электроны за счет своей более высокой подвижности ($\sim 10^3$ раз) шунтируют прыжковую проводимость.

Таким образом, можно считать установленным, что основными примесными уровнями в тонких поликристаллических пленках SmS являются уровни, соответствующие локализованным состояниям вблизи дна зоны проводимости и примесные донорные уровни E_i , соответствующие ионам Sm, находящимся в вакансиях подрешетки S. „Хвост локализованных состояний“, при этом, простирается от дна зоны проводимости до энергии этих примесных донорных уровней E_i .

Список литературы

- [1] В.В. Каминский, А.В. Голубков, М.М. Казанин, И.В. Павлов, С.М. Соловьев, Н.В. Шаренкова. Патент № 2303834. Термоэлектрический генератор (варианты) и способ изготовления термоэлектрического генератора. Приоритет 22 июня 2005 г.
- [2] В.В. Каминский, М.М. Казанин. Письма в ЖТФ **34**, 8, 92 (2008).
- [3] В.В. Каминский, Н.М. Володин, Т.Б. Жукова, М.В. Романова, Г.А. Сосова. ФТТ **33**, 187 (1991).
- [4] Л.Н. Васильев, В.В. Каминский, Ю.М. Курапов, М.В. Романова, Н.В. Шаренкова. ФТТ **38**, 779 (1996).
- [5] В.В. Каминский, В.А. Капустин, И.А. Смирнов. ФТТ **12**, 3568 (1980).
- [6] В.В. Каминский, Н.Н. Степанов, А.А. Молодых, С.М. Соловьев. ФТТ **53**, 1920 (2011).
- [7] А.А. Виноградов, Н.М. Володин, В.В. Каминский, М.В. Романова, В.М. Сергеева. В сб.: Физика и химия редкоземельных полупроводников / Под ред. К.Е. Миронова. Наука, Новосибирск (1990). С. 120.