

На правах рукописи

Молодых Анатолий Андреевич

**ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЙ СУЛЬФИД САМАРИЯ
И ТЕНЗОРЕЗИСТОРЫ НА ЕГО ОСНОВЕ**

Специальность
01.04.10–физика полупроводников

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Санкт-Петербург
2017

Работа выполнена в

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук.

Научный руководитель: **КАМИНСКИЙ ВЛАДИМИР ВАСИЛЬЕВИЧ**,
доктор технических наук, заведующий лабораторией, отделение физики диэлектриков и полупроводников ФТИ им А.Ф. Иоффе РАН

Официальные оппоненты: **НЕМОВ СЕРГЕЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ**,
доктор физико-математических наук, профессор, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого», профессор кафедры технологии и исследования материалов, Санкт-Петербург

ИВАНОВ АЛЕКСЕЙ СЕРГЕЕВИЧ,
кандидат технических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский горный университет", доцент кафедры общей и технической физики, Санкт-Петербург

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)», Санкт-Петербург

Защита состоится «25» мая в 10-00 часов на заседании диссертационного совета Д002.205.02 при ФТИ им. А.Ф. Иоффе по адресу: 194021, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 26.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБУН ФТИ им.А.Ф.Иоффе РАН и на сайте <http://www.ioffe.ru>.

Отзывы на реферат в двух экземплярах, заверенные печатью учреждения, просим высылать по вышеуказанному адресу на имя учёного секретаря диссертационного совета.

Автореферат разослан «___» апреля 2017 г.

Учёный секретарь диссертационного совета,
доктор физико-математических наук Л.М. Сорокин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.

Актуальность темы

Исследование редкоземельных полупроводников (РЗП) и, в частности, моносulfида самария (SmS) является актуальной проблемой как с научной, так и с практической точек зрения.

Наличие внутренних 4f- оболочек редкоземельного элемента (РЗЭ) с различной степенью заполнения электронами и связанных с ними локализованных магнитных моментов, приводит к возникновению в этих материалах большого числа уникальных эффектов. В них наблюдаются явления, характерные для разбавленных и концентрированных Кондо-систем, явление переменной валентности редкоземельных ионов, существование вблизи поверхности Ферми при низких температурах квазичастиц с аномально большой массой (тяжелые фермионы), наличие необычных электронных и магнитных фазовых переходов. Все это в полной мере позволяет отнести исследование в области полупроводниковых соединений на основе РЗЭ к разряду проблемных с научной точки зрения.

SmS является наиболее изученным веществом среди редкоземельных полупроводников. К настоящему времени разработано достаточно много различных материалов на основе sulfида самария. Они получают в результате допирования SmS различными элементами или приготовления различных твердых растворов на его основе. Всю эту совокупность материалов мы будем обозначать единым символом, SmS , уточняя при необходимости состав материала¹. Благодаря совокупности уникальных свойств, SmS как в чистом виде, так и допированный другими редкоземельными элементами выделяется не только на фоне других редкоземельных соединений с полупроводниковыми свойствами, но и среди всех полупроводников в целом.

К уникальным свойствам можно отнести крайне малое для полупроводников давление фазового перехода полупроводник-металл ($P=6,5$ кбар при

¹ Аналогичным образом поступают в случае различных других достаточно широко применяемых полупроводниковых материалов: Ge, Si и др.

T=300K) изоструктурного типа (NaCl-NaCl). Такие низкие значения давления фазового перехода объясняется переходом моносulfида самария из состояния целочисленного в состояние с промежуточной валентностью иона самария ($Sm^{2+} \rightarrow Sm^{2.7+}$). К другим уникальным свойствам SmS относятся: наличие в монокристалле при одноосном сжатии фазового перехода полупроводник-металл, возможность перевода приповерхностного слоя образца в металлическое состояние путём механической полировки, а также наличие в SmS рекордного по величине тензо- и пьезорезистивного эффектов (в монокристаллах коэффициент тензочувствительности, K, до 260, коэффициент пьезосопротивления при гидростатическом сжатии, π_g , до $6 \cdot 10^{-3}$ МПа⁻¹).

Изученные свойства помогли найти SmS практическое применение.

Сравнение параметров sulfида самария с параметрами других материалов, используемых в качестве чувствительного элемента датчиков механических величин.

Материал	Чувствительность к давлению, $\pi_g, 10^{-4}$ бар ⁻¹	Коэффициент тензочувствительности, K	Температурный коэффициент сопротивления, $\alpha, 10^{-4}$ град ⁻¹ (T~300K)	Температурная погрешность, α / π_g , бар/град
GaAs	3,9		~220	~56
InSb	3,1	60	~150	48
Te	1,1		30	27
SmS	5,3÷5,6	170	30÷50	5,6÷8,9
SmS, допированный Gd	3,3	130	0	0
Si		190	90	
Ge		140	30÷80	
Манганин	$(2 \div 2,5) \cdot 10^{-2}$	0,5	0,07÷0,09	~3,5
Константан		2	0,03	

Приведенные выше данные дают возможность использовать SmS при изготовлении тензорезисторов и тензорезисторных датчиков всевозможных механических величин (т.е. датчиков давления, силы, перемещения, ускорения и т.п., чувствительным элементом которых является тензо - или барорезистор). Таким образом, тема является актуальной и с прикладной точки зрения.

Цель и основные задачи

Целью настоящей работы является экспериментальное исследование электрических свойств и фазовых переходов в SmS и твердых растворах на его основе при различных механических воздействиях на образец и в широком интервале температур, а также теоретическое осмысление полученных результатов для выяснения новых возможностей применения этих материалов в тензорезисторных датчиках механических величин.

Для достижения намеченных целей необходимо было решить следующие задачи:

1. Усовершенствовать методики измерения параметров тонкопленочных образцов, доработать и модернизировать экспериментальные установки для измерения различных электрических параметров в различных условиях.
2. Измерить барический сдвиг донорных уровней в монокристаллах и тонких пленках SmS для подтверждения существующей модели фазового перехода полупроводник - металл в моносulfиде самария.
3. Исследовать электрические свойства тонких пленок и тонкопленочных структур на основе SmS и влияние на эти свойства фазового перехода полупроводник – металл, индуцируемого в приповерхностном слое при полировке образца.
4. Провести исследования поведения коэффициента тензочувствительности в тонких поликристаллических пленках твердых растворов SmS-EuS при различных концентрация Eu.
5. Провести исследование электрического напряжения, возникающего при термовольтаическом эффекте в образцах, подвергнутых механической деформации.

Научная новизна

Научная новизна результатов работы заключается в следующем:

1. Показано, что основными примесными уровнями в тонких поликристаллических пленках SmS являются уровни, соответствующие локализованным состояниям вблизи дна зоны проводимости и примесные донорные уровни $E_i = 0,042\text{eV}$, соответствующие ионам Sm, находящимся в вакансиях подрешетки S.
2. Впервые проведены прямые измерения барического сдвига примесных донорных уровней в зону проводимости в SmS при всестороннем сжатии (9.6meV/kbar).
3. Обнаружено различие в величинах барических сдвигов примесных уровней в тонких пленках и монокристаллах SmS, которое объяснено влиянием упругих свойств материала подложки.
4. Впервые определена структура примесных уровней и механизм электропроводности в тонких поликристаллических пленках EuS.
5. Показано, что в поликристаллических пленках составов $\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x\text{S}$ при увеличении x при $0.20 < x < 0.25$ имеет место скачок коэффициента тензочувствительности. При этом достигаются значения $K=94$. Результат объяснен наличием прыжкового механизма электропроводности и уменьшением его вклада в электроперенос в указанном интервале x .
6. Впервые обнаружен термовольтаический эффект в полупроводниковом образце стехиометрического состава без градиента концентрации примеси, но при наличии в нем неравномерной деформации.

Практическая значимость

1. В процессе подготовки данной работы была разработана и реализована методика измерения барического сдвига энергетических уровней электронов, основанная на измерении энергии их активации при различных давлениях по зависимостям электросопротивления от температуры при различных давлениях.

2. Разработана и реализована методика измерения термовольтаического эффекта при создании неравномерной деформации в объемных образцах, основанная на использовании в качестве одного из контактов сферического индентора.

3. Показаны возможности регулировки параметров тонкопленочных тензорезисторов на основе SmS путем индуцирования фазового перехода полупроводник-металл полировкой поверхности слоя SmS: уменьшение электросопротивления при полировке сопровождается лишь незначительным уменьшением коэффициента тензочувствительности, результаты сохраняются при эксплуатации до температур 160 °С.

4. Измерен температурный коэффициент тензочувствительности тензорезисторов на основе SmS, $\gamma \sim -10^{-3}$ град⁻¹.

5. Была разработана и опробована неразрушающая методика измерения коэффициента тензочувствительности, которая позволяет сохранить тензорезистор для последующих исследований.

6. Результаты исследований были использованы для мелкосерийного производства тонкопленочных полупроводниковых тензорезисторов с чувствительным слоем из твердого раствора $\text{Sm}_{0,75}\text{Eu}_{0,25}\text{S}$ в ООО «СмС тензотерм Рус». (Акт о внедрении №62)

7. Датчики применялись для определения динамики изменения давления при промерзании грунта; для исследования напряжений, возникающих в бетонных конструкциях в процессе затвердевания бетона; для измерения давления во льду, в воде и в мерзлом грунте в ФГБУН «Институт физико-технических проблем севера им. В.П. Ларионова Сибирского отделения РАН» (ИФТПС СО РАН). (Акт о внедрении № 15632-01-2115/53)

8. Тензо - и барорезисторы были применены в ИФТПС СО РАН при проведении натуральных прочностных испытаний магистральных труб и сосудов высокого давления. (Акт о внедрении № 15632-01-2115/52)

Основные защищаемые положения

1. Исследования зонной структуры тонких поликристаллических пленок SmS и EuS стехиометрического состава показали, что оба полупроводника имеют сходные системы примесных донорных уровней вблизи дна зоны проводимости, характеризующиеся наличием уровней с глубиной залегания $E_i = 0,042\text{eV}$ и $E_i = 0,45\text{eV}$ соответственно. Кроме того, для обоих полупроводников характерно наличие «хвостов» локализованных состояний, простирающихся от дна зоны проводимости до энергии этих уровней E_i .

2. Барический сдвиг примесных донорных уровней E_i при всестороннем сжатию монокристалла SmS составляет -9.6 meV/kbar . Для поликристаллических пленок на стеклянной подложке барический сдвиг равен -1.9 meV/kbar . Различие в величинах барических сдвигов примесных уровней в тонких пленках и монокристаллах объясняется влиянием упругих свойств материала подложки и приводит к отсутствию фазового перехода полупроводник – металл в пленках SmS при гидростатическом сжатию.

3. При давлении, создаваемом сферическим индентором на образец SmS стехиометрического состава, возникает термовольтаический эффект (13 мВ при $T=473\text{ К}$) в отсутствие градиента концентрации примесных донорных уровней. Эффект вызван градиентом деформации и возникающим, как следствие, различным барическим сдвигом донорных уровней в различных областях образца.

4. При использовании твердого раствора $\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x\text{S}$ в качестве чувствительного слоя тонкопленочного тензорезистора, наибольшим значением коэффициента тензочувствительности обладают образцы с содержанием европия $x=0,22\div 0,50$. При этом достигаются значения, превышающие $K=90$. Эта особенность связана с наличием прыжковой проводимости в процессе электропереноса в данных материалах.

5. Разработан неразрушающий метод измерения коэффициента тензочувствительности тензорезисторов на основе SmS и разработана методика регулировки параметров готовых тензорезисторов с использованием фазового перехода полупроводник – металл.

Апробация работы

Основные результаты работы докладывались на 4-м всероссийский форуме «Наука и инновации в технических университетах» 29.09 – 02.10.2010, Санкт-Петербург, Россия, VI международной научной конференции «Прочность и разрушение материалов и конструкций» 20 – 22 октября 2010 года, Оренбург, Россия. Работа была поддержана грантами: Программа «Участник Молодежного Научно-Инновационного Конкурса» («У.М.Н.И.К.»). Гос. контракт 8943р/14023 от 19.04.2011, а также № 10482р/16907 от 08.06.12. Работа «Тензорезистор на основе сульфида самария, легированного атомами европия», полученного по материалам диссертации патента № 2564698 заняла 1 место на конкурсе правительства Санкт-Петербурга 2015 г. как лучший инновационный продукт в сфере товаров промышленного назначения.

Публикации

По результатам, представленным в диссертации, опубликовано 7 научных работ в реферируемых журналах (ФТТ, ПЖТФ, Научное приборостроение) и материалах двух конференций, получен патент на изобретение.

Структура и объём работы

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы. Общий объём работы составляет 128 страниц, включая 44 рисунка, 8 таблиц. Библиография содержит 97 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, показана новизна и практическая значимость проведённых исследований, а также сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе дается общая информация по редкоземельным элементам, а также по всем возможным соединениям на их основе. Отмечено, что наиболее изученными, и уже можно говорить классическими РЗП, являются монохалькогениды самария (SmS, SmSe, SmTe), европия (EuS, EuSe, EuTe), EuO и халькогениды типа Ln_2X_3 , Ln_3X_4 (X = S, Se, Te). Эти РЗП обладают рядом уникальных

физических свойств, необычными и зачастую гигантскими эффектами, что позволяет рассматривать их в качестве объектов фундаментальных исследований и перспективных материалов для практических применений. Наибольший интерес для исследований представляет SmS, т.к. это соединение обладает рядом уникальных свойств, самое интересное из которых — наличие в нем скачкообразного (в отличие от SmSe и SmTe) изоструктурного фазового перехода полупроводник - металл при гидростатическом сжатии (~650 МПа при T=300K). Рассмотрены зонная структура и механизм фазового перехода. Описаны наиболее важные в контексте настоящей работы физические эффекты:

1) пьезорезистивный эффект - эффект изменения электросопротивления образца под воздействием деформации;

2) термовольтаический эффект- эффект генерации электрической энергии при нагреве образца без создания искусственного градиента температур. Последний описан более подробно, поскольку он изучен только для SmS. Все это изложено в разделе 1.1.

Пьезорезистивный эффект лег в основу создания такого прибора как тензорезистор. В разделе 1.2 рассматриваются общие сведения о тензорезистора, вводятся основные определения такие как: 1) коэффициент тензочувствительности, $K=\Delta R/(R\cdot\varepsilon)$ - величина, количественно характеризующая изменение сопротивления, R , при деформации образца, ε ; 2) температурный коэффициент сопротивления, $\alpha=\Delta R/(R\cdot\Delta T)$ - величина, количественно характеризующая изменение сопротивления при нагреве образца; 3) температурный коэффициент тензочувствительности, $\gamma=\Delta K/(K\cdot\Delta T)$ - величина, количественно характеризующая изменение коэффициента тензочувствительности при нагреве образца; 4) барический коэффициент сопротивления, $\beta=\Delta R/(R\cdot\Delta P)$ - величина, количественно характеризующая изменение сопротивления при всестороннем сжатии образца давлением P . В п. 1.2.2 описаны основные материалы, используемые для тензорезисторов, проведен сравнительный анализ, показывающий перспективность SmS как материала для тензорезисторов и датчиков механических

величин. В п. 1.2.3 описаны основные свойства тонкопленочных датчиков на основе SmS, перспективы их развития и внедрения.

На основе обзора литературы были поставлены задачи, решаемые в настоящей работе.

Во второй главе описывается получение исследуемых образцов, приводится методика эксперимента с описанием экспериментальных установок.

В разделе 2.1 описывается методика получения образцов монокристаллов, поликристаллов, а также методику нанесения тонких пленок.

Существуют два варианта получения SmS. Первый из них – из простых веществ. Sm в виде мелкой стружки загружают в ампулу из термостойкого стекла. S загружается в виде гранул. На данном этапе редкоземельный металл (Sm) и халькоген (S) нагревают не выше 550-700 °С. Нагрев прекращают, когда образуется однородный по внешнему виду порошок. Второй этап состоит в проведении гомогенизирующего отжига при температуре 1000 ÷ 1100°С. Предварительно порошок брикетируют (прессуют). После отжига образцы получаются все-таки недостаточно плотными (пористость достигает 10%).

Второй способ синтеза - диффузионная реакция в твердой фазе. В данном методе используются металлический самарий в виде стружек и сульфид самария (Sm_2S_3) в порошке. Компоненты перемешивают, брикетируют, помещают в атмосферу инертного газа и выдерживают в течение времени, необходимого для диффундирования атомов самария в Sm_2S_3 .

Для получения монокристаллов был использован метод медленного протягивания вещества, запаянного в тигель из тугоплавкого металла, через зону высокочастотного индуктора.

Для получения пленок с составом, соответствующим составу исходного составного материала, нами был применен метод микродозирования (дискретное или взрывное испарение). Суть этого метода состоит в том, что из дозатора на ленточный разогретый испаритель дискретно сбрасываются небольшие порции порошка испаряемого сплава с размерами частиц 100— 300 мкм. Ваку-

ум составляет $10^{-5} \div 10^{-6}$ mm Hg. Испарителем является танталовая лодочка. Температура испарения SmS 2500 °С. Температура лодочки подобрана таким образом, что SmS находится в жидкой фазе очень короткое время, менее 10^{-3} сек. Испарение микродоз происходит практически мгновенно и полностью, в результате чего на подложке последовательно осаждаются очень тонкие слои.

В разделе 2.2 описаны методики измерения различных электрических параметров. В п. 2.2.1 рассматривается методика определения коэффициента тензочувствительности тензорезистора. Суть ее заключается в том, что тензорезистор приклеивается на исследуемый объект с известным модулем Юнга с помощью связующего (например, эпоксидного компаунда). Далее объект подвергается заранее известной механической деформации. Имея данные зависимости величины выходного сигнала от приложенной деформации, высчитывается коэффициент тензочувствительности.

В п. 2.2.2 подробно описана установка для исследования барических зависимостей различных образцов, как кристаллических, так и пленочных. Для изучения влияния гидростатического сжатия на электропроводность и термической зависимости электропроводности применялась малогабаритная поршневая камера фиксированного давления. Барический диапазон работы камеры - $0 \div 1,8$ ГПа. В качестве среды, передающей давление, применялась полиэтилсилаксановая жидкость ПЭС-5, которая обеспечивает хорошую гидростатичность при комнатной температуре до давлений 2,0 ГПа. Давление в камерах измерялось манганиновым манометром сопротивления. Сопротивление датчика измерялось по стандартной четырехзондовой потенциметрической схеме на постоянном токе с точностью $>\pm 0,01$ Ом, что обеспечивало точность измерения давления не хуже ± 3 МПа вплоть до давлений 1,8 ГПа. Нагревание образца в интервале температур 295—310 К проводилось с помощью резистивного нагревателя, помещенного внутрь рабочего объема камеры. Давление в камере ступенчато изменялось. После каждого повышения давления и его последующей фиксации производилось измерение температурной зависимости электросопротивления.

Пункт 2.2.3 описывает методику измерения ТКС. Температурные коэффициенты снимались на установке, состоящей из электрической печи резистивного типа и чашки с засыпкой, в которую помещались измеряемые резисторы. Электросопротивление образцов измерялось вольтметром В7-38, а температура засыпки и резисторов измерялась термопарой медь-константан и контролировалась ртутным термометром.

Пункт 2.2.4 описывает методику измерения температурного коэффициента тензочувствительности. Для данного эксперимента была использована установка для измерения K . Для создания равномерного прогрева образца по всему объему, исследуемый объект был помещен в масло. Масло нагревалось с помощью печки, температура фиксировалась. При фиксированной температуре производилось измерение K по методике, описанной в 2.2.1. Далее температура повышалась, а измерения повторялись.

В п. 2.2.5 описано, как определялась энергия активации электронов проводимости в диапазоне температур 4,2-300 К. 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. Испытуемые образцы включались в измерительную цепь последовательно с балластным резистором $R = 10 \text{ M}\Omega$. 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.

В п. 2.2.6 образец помещался между двумя резистивными печками, нагреваемыми до одинаковой температуры. Выходной сигнал снимался с двух различных контактов: один представлял собой медную пластину, прижатую к образцу, другой - стальной покрытый медным сплавом индентор, который имел радиус закругления 40 μm и прижимался к образцу с силой $\sim 1 \text{ N}$. Измерение

температуры производилось с помощью двух термопар хромель-алюмель, установленных непосредственно внутри нагревательных элементов резистивного типа. Регулировка величины нагрева печей и съем сигнала проводились с помощью специально разработанного измерительного комплекса на основе программной среды LabView. Схема эксперимента позволяла менять местами медную пластину и индентор, оставляя положение образца неизменным, а также ставить пластины на оба контакта.

Третья глава посвящена исследованиям электропереноса и зонной структуры моносульфидов с двухвалентными ионами РЗЭ. В разделе 3.1 описывается исследование примесных уровней в тонких поликристаллических пленках SmS. 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 (Рис.1)

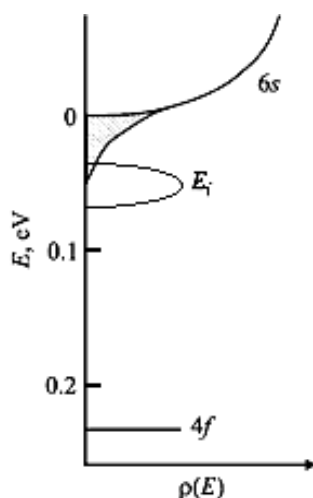


Рис. 1. Схема зонной структуры тонкой пленки SmS в области дна зоны проводимости ($\rho(E)$ — плотность энергетических состояний) $4f$ — уровни ионов самария, bs — дно зоны проводимости.

В разделе 3.2 приведено аналогичное 3.1 исследование электропроводности и зонной структуры тонких поликристаллических пленок EuS. На основании исследования электросопротивления тонких поликристаллических пленок EuS (толщина 0.4–0.8 μm) в диапазоне температур 120–480K предложена модель зонной структуры данного вещества. 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 (до энергии -0.45 eV). (Рис.2)

Зонная структура тонких поликристаллических пленок EuS подобна таковой для пленок SmS и отличается лишь большей глубиной залегания $4f$ - и примесных уровней.

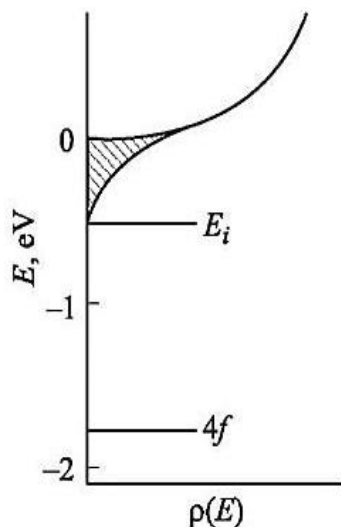


Рис. 2. Схема строения дна зоны проводимости и примесных уровней пленок EuS.

Раздел 3.3 описывает исследование электрических параметров тонких пленок твёрдых растворов состава $\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x\text{S}$. Главной задачей данного исследования был поиск материала для создания тензочувствительного слоя тензорезистора, который бы превосходил по чувствительности к деформации все известные решения, сохраняя при этом разумные значения остальных параметров.

Для поиска оптимального по чувствительности состава были распылены семь порошков $\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x\text{S}$ со значениями $x=0,17$, $x=0,20$, $x=0,25$, $x=0,33$, $x=0,50$ и $x=1,0$, полученных дроблениями объёмных образцов. Условия напыления всех плёнок были идентичны: температура подложки 460°C , температура лодочки $\sim 2500^\circ\text{C}$, вакуум 10^{-6} мм рт.ст. Составы объёмных образцов, а также полученных при их испарении плёнок, контролировались с помощью рентгено-спектрального флуоресцентного анализа, имевшего точность $\sim 10\%$. В результате измерений электрических параметров было выявлено, что в поликристаллических плёнках составов $\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x\text{S}$ при $0.20 < x < 0.25$ имеет место скачок коэффициента тензочувствительности. Повышение K объясняется тем, что дополнительные ионы Eu^{2+} при некотором их критическом количестве блокируют прыжковую проводимость, осуществляющуюся по ионам самария. Прыжковая проводимость шунтирует зонную составляющую электропереноса и, тем самым, уменьшает величину K . Блокируя ее, мы увеличиваем значение K . При использовании твердого раствора $\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x\text{S}$ в качестве чувствительного слоя тонкопленочного тензорезистора, наибольшим значением коэффициента тензочувствительности обладают образцы с содержанием европия $x=0,22 \div 0,50$. При этом были получены максимальные значения $K=94$.

Четвертая глава посвящена изучению свойств сульфида самария под давлением, как гидростатическим, так и давлением сферического индентора. Моносульфид самария изначально привлек к себе внимание рекордной среди полупроводниковых материалов чувствительностью электрических и структурных параметров к различным механическим воздействиям, а также малой величиной давления фазового перехода.

В разделе 4.1 описывается исследование температурных зависимостей электросопротивления монокристаллов SmS при различных давлениях. На основании измерений температурных зависимостей электросопротивления монокристаллов SmS при различных давлениях получена величина барического сдвига примесных уровней при гидростатическом сжатии (-9.6 meV/MPa) при $T = 300 \text{ K}$. Ранее непосредственное измерение барического сдвига примесных

уровней E_i не проводилось, поэтому указанная модель носила, скорее, качественный характер. Полученная величина согласуется с существующей моделью фазового перехода полупроводник–металл в SmS, согласно которой при фазовом переходе эти уровни входят в зону проводимости.

Раздел 4.2 описывает аналогичный эксперимент, но для тонких поликристаллических пленок. Было проведено исследование электрических свойств тонких пленок SmS под давлением. На основании измерений температурных зависимостей электросопротивления тонких поликристаллических пленок SmS на стеклянных подложках при различных давлениях была получена величина барического сдвига примесных уровней при гидростатическом сжатии ($-1.9 \cdot 10^{-2} \text{meV/MPa}$) при $T = 300\text{K}$. Различия в величинах барических сдвигов примесных уровней в тонких пленках и монокристаллах объяснено влиянием упругих свойств материала подложки. Показано, что фазовый переход полупроводник—металл в пленках SmS не происходит до давлений 1000 MPa, поскольку примесные уровни, запускающие механизм фазового перехода при таких давлениях, не входят в зону проводимости.

В разделе 4.3 представлены исследования поликристаллического объемного образца SmS стехиометрического состава при повышенных температурах и давлении, создаваемом сферическим индентором. Эксперименты были проведены в интервале температур 300–475 K. Обнаружена генерация электрического напряжения величиной до 13 mV при $T = 473\text{K}$. Ее наличие объяснено возникновением градиента концентрации ионов Sm^{2+} в образце и изменением глубины залегания донорных уровней из-за образования областей сжатия при надавливании на поверхность образца индентором. Воздействие индентором является, по существу, еще одним методом получения градиента концентраций донорной примеси и электронов проводимости, необходимых для возникновения термовольтаического эффекта. Обнаруженный эффект в какой-то степени является аналогом эффекта Зеебека с той разницей, что если при возникновении последнего необходимо, чтобы приконтактные области

образца находились при различных температурах, то для возникновения обнаруженного в данной работе эффекта необходимо, чтобы приконтактные области были по-разному деформированы. Таким образом была обнаружена возможность возникновения термовольтаического эффекта в образце сульфида самария (SmS) стехиометрического состава при наличии в нем деформации, созданной давлением сферического индентора.

В пятой главе рассмотрены особенности свойств тонкопленочных тензорезисторов на основе SmS. Данная глава наглядно демонстрирует возможности практического применения исследуемых объектов.

В разделе 5.1 дано экспериментальное подтверждение наличия фазового перехода полупроводник–металл, который происходит в приповерхностном слое образцов SmS при их полировке. При полировке тонких пленок SmS происходит существенное изменение их электрических свойств. Это может быть использовано на практике для регулировки электросопротивления, коэффициента тензочувствительности и температурного коэффициента сопротивления тензо - и барорезисторов, а также балансировки тензорезисторных мостов. Проводились эксперименты по определению предельной температуры, до которой возможно применение тензорезисторов, электросопротивление которых откорректировано с помощью фазового перехода полупроводник - металл в приповерхностном слое индуцированного полировкой. В результате экспериментов было установлено, что тензорезисторы на основе полупроводниковых поликристаллических пленок SmS, подвергнутых полировке, сохраняют величины электросопротивления и коэффициента тензочувствительности до температур 160 °С. При этом при работе тензорезисторов при $T \leq 100$ °С стабильность их параметров повышается.

В разделе 5.2 рассмотрено влияние наличия металлической фазы на величину коэффициента тензочувствительности. Эксперимент проводился на тонкопленочных тензорезисторах на стеклянной подложке с толщиной слоя SmS ~ 0,5мкм. Электросопротивление тензорезистора ступенчато уменьшалось с помощью полировки, и после каждого шага проводилось измерение коэффициен-

та тензочувствительности. Было показано, что при уменьшении сопротивления тензорезистора полировкой, мы имеем некоторое незначительное уменьшение коэффициента тензочувствительности; $\frac{\Delta K}{K_0} / \frac{\Delta R}{R_0} = 0,25 \pm 0,05$. Последняя цифра показывает, насколько медленнее меняется K при уменьшении R , что весьма важно при применении фазового перехода для балансировки тензорезисторных мостов датчиков механических величин. Более медленное изменение K при полировке объясняется тем, что, металлическая фаза SmS , шунтирующая полупроводниковую, также имеет существенный по величине коэффициент тензочувствительности ($K=5$).

В разделе 5.3 описывается измерение температурной зависимости коэффициента тензочувствительности. Исходя из результатов измерений, можно считать, что при повышении температуры мы имеем некоторое снижение коэффициента тензочувствительности тензорезисторов на основе SmS . ТКЧ составляет $(0,9 \div 1,2) \cdot 10^{-3}$ град⁻¹. При полировке величина ТКЧ должна снижаться, как и величина K вследствие шунтирующего влияния слоя металлической фазы SmS , возникающего вследствие полировки.

В 5.4 описывается совершенно новая методика тестовых испытаний тензорезисторов на основе тонких пленок SmS . Был предложен способ определения коэффициента тензочувствительности тензодатчиков на основе поликристаллических пленок моносulfида самария без потери ими эксплуатационных свойств. Суть метода сводится к измерению БКС, которое является неразрушающим, и дальнейшему пересчету этой величины в K . для этой цели было выведено соотношение между коэффициентом тензочувствительности K и барическим коэффициентом сопротивления B в условиях гидростатического сжатия (режим барорезистора).

$$K = 1 + \bar{v}_{SmS} + v_{подл.} \mp B \cdot E_{подл.}^{Ю} \cdot \frac{[1 - (\bar{v}_{SmS} + v_{подл.})]}{\left[\frac{E_{подл.}^{Ю}}{E_{SmS}^{Ю}} + 2 \cdot (1 - \bar{v}_{SmS} - 2 \cdot v_{подл.}) \right]}$$

где $\bar{\nu}_{SmS}$ — коэффициент Пуассона поликристаллической пленки SmS, $\nu_{подл.}$ — коэффициент Пуассона подложки, $E_{подл.}^{Ю}$ — модуль Юнга подложки, $E_{SmS}^{Ю}$ — модуль Юнга SmS.

Соотношение между K и B определяется только упругими константами поликристаллического тензочувствительного слоя SmS и подложки, на которую он нанесен. Параметры зонной структуры пленки SmS не входят в данную формулу в силу изотропности тензо(баро)резистивного эффекта, в основе которого лежит сферическая симметрия строения дна зоны проводимости, образованного состояниями ионов самария s-типа.

В заключении приводятся основные результаты и выводы, вытекающие из проведенного исследования.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработана и реализована методика измерения барического сдвига энергетических уровней электронов, основанная на измерении энергии их активации при различных давлениях по зависимостям электросопротивления от температуры.

2. Разработана и реализована методика обнаружения и измерения термовольтаического эффекта при создании неравномерной деформации в объемных образцах, основанная на использовании в качестве одного из контактов сферического индентора.

3. Показано, что основными примесными уровнями в тонких поликристаллических пленках SmS являются уровни, соответствующие локализованным состояниям вблизи дна зоны проводимости и примесные донорные уровни $E_i = 0,042 eV$, 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

4. В тонких поликристаллических пленках EuS структура примесных уровней вблизи дна зоны проводимости аналогична таковой у тонких поликристаллических пленок SmS. Разница заключается в на порядок большей, чем у SmS, глубине их залегания ($E_i = 0,45\text{eV}$).

5. Электропроводность тонких пленок EuS осуществляется при $T < 370\text{K}$ по прыжковому механизму, при $T > 370\text{K}$ – по комбинированному прыжковому и зонному с преимущественным забросом электронов с донорных уровней E_i .

6. В поликристаллических пленках составов $\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x\text{S}$ при увеличении x при $0,20 < x < 0,25$ имеет место скачок коэффициента тензочувствительности. Повышение K объясняется тем, что дополнительные ионы Eu^{2+} при некотором их критическом количестве блокируют прыжковую проводимость, осуществляющуюся по ионам самария, которая шунтирует зонную составляющую электропереноса и тем самым уменьшает величину K .

7. При использовании твердого раствора $\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x\text{S}$ в качестве чувствительного слоя тонкопленочного тензорезистора, наибольшим значением коэффициента тензочувствительности обладают образцы с содержанием европия $x = 0,22 \div 0,50$. При этом достигаются значения $K = 94$.

8. Барический сдвиг примесных донорных уровней E_i при всестороннем сжатии составляет $-9,6\text{meV/kbar}$. Такая величина согласуется с существующей моделью фазового перехода полупроводник-металл в SmS, согласно которой при фазовом переходе эти уровни входят в зону проводимости.

9. Барический сдвиг уровней E_i в тонких пленках SmS составляет $-1,9\text{meV/kbar}$. Различие в величинах барических сдвигов примесных уровней в тонких пленках и монокристаллах объясняется влиянием упругих свойств материала подложки. Фазовый переход полупроводник-металл в пленках SmS не происходит до давлений 1000MPa , поскольку примесные уровни, запускающие механизм фазового перехода при таких давлениях, не входят в зону проводимости.

10. Термовольтаический эффект может возникать в образце SmS стехиометрического состава при наличии в нем деформации, созданной давлением

сферического индентора. Для возникновения обнаруженного эффекта необходимо, чтобы приконтактные области были по-разному деформированы.

11. Тензорезисторы на основе полупроводниковых поликристаллических пленок SmS, подвергнутых полировке с целью регулировки эксплуатационных параметров, сохраняют величины электросопротивления и коэффициента тензочувствительности до температур 160 °С. При этом при работе тензорезисторов при $T \leq 100$ °С стабильность их параметров повышается.

12. Уменьшение электросопротивления тонкопленочного тензорезистора на основе SmS полировкой сопровождается незначительным уменьшением коэффициента тензочувствительности. Относительное уменьшение коэффициента тензочувствительности составляет при этом $0,25 \pm 0,05$ от относительного уменьшения сопротивления.

13. Коэффициент тензочувствительности полупроводниковых тензорезисторов на основе SmS несколько снижается при повышении температуры. Температурный коэффициент тензочувствительности составляет $\sim 10^{-3}$ град⁻¹.

14. При тестировании тензорезисторов на основе SmS имеется возможность замены измерения К путем приклеивания их на деформируемую балку измерением барического коэффициента всестороннего сжатия в жидкой или газообразной среде с последующим расчетом величины К. Последнее позволяет сохранить тензорезистор для последующих исследований.

Публикации по теме диссертации

1. Молодых А.А. Тензорезисторы на основе SmS. Материалы 4-го всероссийского форума «Наука и инновации в технических университетах» (29.09 – 02.10.2010, Санкт-Петербургский государственный Политехнический Университет, Санкт-Петербург, Россия), с 38-39.

2. Каминский В. В., Соловьев С. М., Степанов Н. Н., Володин Н. М., Молодых А. А., Иванов В. А. Особенности свойств полупроводниковых тензо- и барорезисторов на основе сульфида самария. VI Международная научная конференция «Прочность и разрушение материалов и конструкций», Материалы конференции (20-22 октября 2010 г. Оренбург, Россия), с. 261-269

3. В.В. Каминский, Н.Н. Степанов, А.А. Молодых. Исследование температурных зависимостей электросопротивления монокристаллов SmS при различных давлениях ФТТ, 2010, том 52, в. 7, с. 1269-1270.
4. В.В. Каминский, Н.Н. Степанов, А.А. Молодых, С.М. Соловьев. Исследование электрических свойств тонких пленок SmS при высоких давлениях. ФТТ, 2011, том 53, в. 10, с. 1920-1922.
5. В. В. Каминский, А. А. Молодых, Н. Н. Степанов, С. М. Соловьев, Н. М. Володин, В. А. Иванов, Особенности применения полупроводниковых тензо - и барорезисторов на основе сульфида самария. Научное приборостроение, 2011, том 21, № 2, с. 53–59
6. Н. Н. Степанов, В. В. Каминский, А. А. Молодых. Тестовые испытания полупроводниковых тензорезисторов на основе тонких пленок SmS. Научное приборостроение, 2013, том 23, №1, с.136-140.
7. В.В. Каминский, В.А. Сидоров, Н.Н. Степанов, М.М. Казанин, А.А. Молодых, С.М. Соловьев. Исследование примесных уровней в тонких поликристаллических пленках SmS ФТТ, 2013, т.55, в.2, с.257-259.
8. В.В. Каминский, Н.Н. Степанов, М.М. Казанин, А.А. Молодых, С.М. Соловьев. Электропроводность и зонная структура тонких поликристаллических пленок EuS. ФТТ, 2013, т. 55, в. 5, с. 991-994.
9. Каминский, В. В., Молодых, А. А., Полухин, И. С., Соловьев, С. М., Шуваев, К. В. (2014). Термовольтаический эффект в SmS при деформации, создаваемой сферическим индентором. Письма в ЖТФ, 2014, Т. 40, №. 11.с. 1-7.
10. Каминский В.В., Молодых А.А., Соловьёв С.М., Виноградов А.А., Володин Н.М.. Тензорезистор. Патент на изобретение № 2564698. Приоритет от 28.02.2014.