

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМ. А.Ф. ИОФФЕ РОССИЙСКОЙ  
АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи



Молодых Анатолий Андреевич

ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЙ СУЛЬФИД САМАРИЯ И  
ТЕНЗОРЕЗИСТОРЫ НА ЕГО ОСНОВЕ

Специальность: 01.04.10 – физика полупроводников

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:

д.т.н В.В. Каминский

Санкт-Петербург – 2017

Содержание	
Введение .....	4
Глава 1. Редкоземельные полупроводниковые соединения и их применение в тензорезисторах. ....	10
1.1 Особенности свойств редкоземельных полупроводниковых соединений. ....	10
1.1.1 Общие сведения .....	10
1.1.2 Типичные группы соединений на основе РЗЭ.....	11
1.1.3 Соединения SmS, SmSe, SmTe. ....	13
1.1.4 Зонная структура и механизм фазового перехода в SmS .....	18
1.1.5 Пьезосопротивление SmX. ....	23
1.1.6 Термовольтаический эффект в SmS. ....	24
1.2 Тензорезисторы.....	29
1.2.1 Общие сведения о тензорезисторах.....	29
1.2.2 Материалы, используемые в тензорезисторах. ....	33
1.2.3 Редкоземельные полупроводники в тензорезисторных датчиках механических величин .....	34
Выводы. ....	41
Глава 2. Методика эксперимента. Измерения электрических параметров SmS.	43
2.1 Образцы .....	43
2.1.1 Синтез из простых веществ .....	43
2.1.2. Диффузионная реакция в твердой фазе.....	44
2.1.3. Выращивание кристаллов SmS .....	44
2.1.4. Получение тонкопленочных структур .....	45
2.2 Измерение электрических параметров .....	50
2.2.1 Коэффициент тензочувствительности.....	50
2.2.2 Барический коэффициент сопротивления.....	53
2.2.3 Температурный коэффициент сопротивления .....	56
2.2.4 Температурный коэффициент тензочувствительности .....	56
2.2.5 Определение энергии активации электронов проводимости в диапазоне температур 4,2-300 К. ....	58
2.2.6 Измерение термовольтаического эффекта.....	58

Выводы. ....	59
Глава 3. Исследование электропереноса и зонной структуры моносulfидов с двухвалентными ионами PЗЭ. ....	61
3.1 Исследование примесных уровней в тонких поликристаллических пленках SmS. ....	61
3.2 Электропроводность и зонная структура тонких поликристаллических пленок EuS. ....	68
3.3 Исследование электрических параметров тонких пленок твёрдых растворов состава $Sm_{1-x}Eu_xS$ . ....	77
Выводы. ....	81
Глава 4. Исследование электрических свойств SmS под давлением. ....	83
4.1 Исследование температурных зависимостей электросопротивления монокристаллов SmS при различных давлениях. ....	83
4.2 Исследование электрических свойств тонких пленок SmS под давлением. ....	88
4.3. Исследование воздействия давления, создаваемого сферическим индентором, на электрические параметры SmS при различных температурах. ....	94
Глава 5. Особенности свойств тонкопленочных тензорезисторов на основе SmS. ....	100
5.1 Влияние наличия металлической фазы на электросопротивление и температурный коэффициент сопротивления. ....	100
5.2 Влияние наличия металлической фазы на коэффициент тензочувствительности. ....	104
5.3 Температурная зависимость коэффициента тензочувствительности. ....	108
5.4 Тестовые испытания тензорезисторов на основе тонких пленок SmS. ....	110
Выводы. ....	116
Заключение. ....	117
Литература. ....	120

## **Введение**

### **Актуальность темы**

Исследование редкоземельных полупроводников и, в частности, моносульфида 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 сульфида 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 материала<sup>1</sup>. 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. Сюда можно отнести крайне малое для полупроводников давление фазового перехода полупроводник-металл

---

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

( $P=6,5$  кбар при  $T=300K$ ) 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,  $\pi_g$ , до  $6 \cdot 10^{-3}$  МПа $^{-1}$ ).

**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 $^{-1}$ ( $T \sim 300K$ )	Температурная погрешность, $\alpha / \pi_g$ , бар/град
GaAs[1]	3,9		$\sim 220$	$\sim 56$
InSb[2, 3]	3,1	60	$\sim 150$	48
Te[4]	1,1		30	27
SmS[5]	5,3÷5,6	170	30÷50	5,6÷8,9
SmS, допированный Gd[6]	3,3	130	0	0
Si[7, 8]		190	90	
Ge[7, 8]		140	30÷80	
Манганин [3, 9]	$(2 \div 2,5) \cdot 10^{-2}$	0,5	0,07÷0,09	$\sim 3,5$
Константан[10]		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 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 моносульфиде 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.
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 SmS при всестороннем сжатии ( $9.6\text{meV/kbar}$ ).
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.
6. Впервые обнаружен термовольтаический эффект в полупроводниковом образце стехиометрического состава без градиента концентрации примеси, но при наличии в нем неравномерной деформации.

#### **Практическая значимость:**

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. Тензорезисторы на основе SmS, сопротивление которых было отрегулировано полировкой, сохраняют параметры до температур  $160\text{ }^\circ\text{C}$ , а при работе тензорезисторов при  $T \leq 100\text{ }^\circ\text{C}$  стабильность их параметров даже повышается. Уменьшение электросопротивления полировкой сопровождается незначительным уменьшением коэффициента тензочувствительности (0,28 от

уменьшения сопротивления). Также было показано, что коэффициент тензочувствительности SmS тензорезистора уменьшается с ростом температуры ( $\sim 10^{-3}$  град $^{-1}$ ). Была разработана и опробована неразрушающая методика измерения коэффициента тензочувствительности, которая позволяет сохранить тензорезистор для последующих исследований. Разработана и реализована методика измерения термовольтаического эффекта при создании неравномерной деформации в объемных образцах, основанная на использовании в качестве одного из контактов сферического индентора.

### 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  $E_i = 0,042eV$  и  $E_i = 0,45eV$  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 сжатии 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 сжатии.
3. При давлении, создаваемом сферическим индентором, на образец SmS стехиометрического состава возникает термовольтаический эффект (13 мВ при  $T=473$  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.

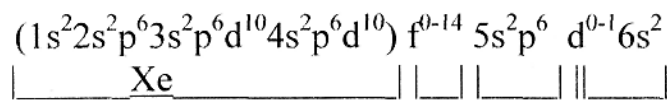
4. При использовании твердого раствора  $\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x\text{S}$  в качестве чувствительного слоя тонкопленочного тензорезистора, наибольшим значением коэффициента тензочувствительности обладают образцы с содержанием европия  $x=0,22\div 0,50$ . При этом достигаются значения  $K=94$ . Эта особенность связана с наличием прыжковой проводимости в процессе электропереноса в данных материалах.
5. Разработан неразрушающий метод измерения коэффициента тензочувствительности тензорезисторов на основе  $\text{SmS}$  и разработана методика регулировки параметров готовых тензорезисторов с использованием фазового перехода полупроводник – металл.

# Глава 1. Редкоземельные полупроводниковые соединения и их применение в тензорезисторах.

## 1.1 Особенности свойств редкоземельных полупроводниковых соединений.

### 1.1.1 Общие сведения

Редкоземельными соединениями (РЗС) считаются те, в чей состав входит редкоземельный элемент (РЗЭ) (ион) с незаполненной 4f- внутренней оболочкой, которая постепенно заполняется в ряду от La до Lu. 4f -уровни располагаются глубоко в атоме и заэкранированы от внешних возбуждений  $5s^2p^6$  электронами:



При образовании РЗС 4f- оболочки не перекрываются друг с другом (радиус 4f- оболочки  $\leq 0,3 \text{ \AA}$ , что в среднем составляет  $\approx 0,1$  межатомного расстояния), а образуют локализованные уровни с концентрацией  $\approx 10^{22} \text{ см}^{-3}$  и обычно ведут себя подобно атомным [11]: обладают такими же свойствами и характеризуются теми же квантовыми числами L, S, J, что и состояния соответствующего изолированного иона. (От этого правила несколько отклоняются соединения с промежуточной валентностью (ПВ), о свойствах которых будет сказано ниже.) При этом упомянутые локализованные уровни не принимают участия в механизме химической связи в РЗС.

Для некоторых РЗС локализованные 4f- уровни по энергии могут попасть в запрещенную зону и выступать в качестве "примесных уровней". Этот факт является уникальным, так как в стандартных полупроводниках (Ge, Si,  $A^{III}B^V$ ,  $A^{II}B^{VI}$ ) принципиально нельзя создать такую огромную концентрацию ( $\approx 10^{22} \text{ см}^{-3}$ ) примесных уровней. Для других РЗС (металлы) 4f- уровни попадают в зону проводимости и являются огромным дополнительным ресурсом, который при определённых внешних условиях может сыграть решающую роль в механизме фазовых переходов во всех типах РЗС. 4f- уровни играют определяющую

роль в кинетических явлениях, оптике, становятся ответственными за появление различных фазовых переходов и т. д. во всех типах РЗС.

Наличие в РЗС ионов с незаполненными 4f- оболочками приводит к тому, что спиновые и орбитальные моменты у них не скомпенсированы. В подобных соединениях вероятно появления магнитного упорядочения. Последнее существенно увеличивает количество возможных вариантов различных фаз и фазовых переходов в рассматриваемых материалах.

Большой интерес вызывает особый класс редкоземельных соединений, где наряду с сохранением во многом своего атомоподобного характера 4f- оболочка теряет свою стабильность [12]. Соединения такого типа получили название соединений с промежуточной валентностью (ПВ). В них близкими по энергии оказываются состояния с различным числом f- электронов на центре. При этом становятся возможными переходы между разными конфигурациями, f-электроны приобретают частично зонный характер и среднее число f- электронов на центр (валентность иона) становится нецелым [12]. Наличие состояний с ПВ также существенным образом увеличивает количество различных состояний и качественно обогащает картину возможных фазовых превращений в РЗС.

### 1.1.2 Типичные группы соединений на основе РЗЭ.

На долю РЗЭ приходится 17 элементов (№ 57-71 - La и лантаноиды, а также скандий (№ 21)) и иттрий (№ 39), (т.е. более 16% от всех известных в настоящее время элементов)[13]. Комбинации с другими элементами таблицы Менделеева позволяют получить огромное количество соединений (их известно уже несколько тысяч), часть из которых проявляет полупроводниковые свойства. Ниже перечислены основные типы соединений на основе РЗЭ.

1.  $\text{Ln X}^{(\text{VI})}$  — халькогениды ( $\text{X}^{(\text{VI})} = \text{S, Se, Te}$ ) -  $\text{LnX}$ ,  $\text{Ln}_2\text{X}_3$ ,  $\text{Ln}_3\text{X}_4$ :
2.  $\text{LnX}^{(\text{VI})}$  — полихалькогениды ( $\text{X}^{(\text{VI})} = \text{S, Se, Te}$ ) —  $\text{LnX}_2$ ,  $\text{Ln}_5\text{X}_6$ ,  $\text{Ln}_6\text{X}_7$ ,  $\text{Ln}_3\text{X}_7$ ,  $\text{Ln}_2\text{X}_5$  и др.

3.  $\text{Ln X}^{(\text{VI})}$  — окислы ( $\text{X}^{(\text{VI})}=\text{O}$ ) —  $\text{LnO}$ ,  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ln}_3\text{O}_4$  и др.
4.  $\text{LnX}^{(\text{III})}$  — бориды ( $\text{X}^{(\text{III})}=\text{B}$ ) —  $\text{LnB}_6$ ,  $\text{LnB}_4$ ,  $\text{LnB}_{12}$  и др.
5.  $\text{LnX}^{(\text{V})}$  — пниктиды ( $\text{X}=\text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$ ) —  $\text{LnX}^{(\text{V})}$ ,  $\text{Ln}_4\text{X}_3^{(\text{V})}$ ,  $\text{Ln}_3\text{X}_2^{(\text{V})}$  и др.
6. Сложные комбинации с участием РЗЭ и 3d-элементов (Me) ( $\text{X}^{(\text{VI})}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) -  $\text{LnMe}_2\text{X}_4^{(\text{VI})}$ ,  $\text{LnMe}_4\text{X}_7^{(\text{VI})}$ ,  $\text{LnMeX}_3^{(\text{VI})}$ ,  $\text{MeLn}_2\text{X}_4^{(\text{VI})}$ ,  $\text{MeLn}_4\text{X}_7^{(\text{VI})}$  и др.
7.  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{X}^{(\text{VI})}$  — оксихалькогениды ( $\text{X}^{(\text{VI})}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ).
8.  $\text{LnX}^{(\text{VII})}$  - галогениды ( $\text{X}^{(\text{VII})}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) -  $\text{LnX}_3$ ,  $\text{LnX}_2$  и др.
9.  $\text{Ln}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  — феррит-гранаты.
10.  $\text{LnFeO}_3$  — ортоферриты.
11. Магнитоэлектрические ( $\text{LnPO}_4$ ,  $\text{LnAlO}_4$  и др.), сегнетоэлектрические [ $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$  и др.] материалы на основе РЗЭ.
12.  $\text{LnX}^{(\text{IV})}$  — карбиды, карсигениды (силициды, германиды) ( $\text{X}^{(\text{IV})}=\text{C}, \text{Si}, \text{Ge}$ ) —  $\text{LnX}$ ,  $\text{LnX}_2$ ,  $\text{Ln}_2\text{X}_3$ ,  $\text{LnX}_3$  и др.
13. Интерметаллические соединения (алюминиды, бериллиды и др.), например:  $\text{Ln}_3\text{Al}$ ,  $\text{Ln}_2\text{Al}$ ,  $\text{LnAl}$ ,  $\text{LnAl}_2$ ,  $\text{LnAl}_4$  и др.
14. Более сложные комбинации с участием РЗЭ и других элементов таблицы Менделеева (полупроводники, металлы, изоляторы), где: Ln = РЗЭ от La до Lu, Sc, Y; индекс у X: III, IV, V, VI означает номер группы в таблице Менделеева; частично или полностью соединения, указанные в пунктах 2, 4, 6, 12, 13, 14, являются металлами.

Отметим одну важную особенность редкоземельных элементов. Обычно РЗЭ в чистых металлах и соединениях имеют валентность 3+ ( $\text{Ln}^{3+}$ ). Однако некоторые из них могут обладать еще и валентностью 2+ или 4+ ( $\text{Ln}^{2+}$ ,  $\text{Ln}^{4+}$ ). Это обусловлено устойчивостью пустых, полностью или наполовину заполненных 4f-оболочек. Аномальную валентность имеет в начале 4f-периода Ce ( $3+ \rightarrow 4+$ ), в середине Sm, Eu ( $3+ \rightarrow 2+$ ) и в конце Tm, Yb ( $3+ \rightarrow 2+$ ). Этот факт чрезвычай-

но важен для всей физики РЗП. Полупроводниковыми свойствами обладают только лишь монохалькогениды двухвалентных РЗЭ ( $\text{Sm}^{2+}\text{X}$ ,  $\text{Eu}^{2+}\text{X}$ ,  $\text{Yb}^{2+}\text{X}$  и  $\text{Tm}^{2+}\text{Te}$ ) и гексабориды  $\text{Eu}^{2+}\text{B}_6$ ,  $\text{Yb}^{2+}\text{B}_6$ . Монохалькогениды  $\text{Ln}^{3+}\text{X}$  и гексабориды  $\text{Ln}^{3+}\text{B}_6$  являются металлами. ( $\text{TmSe}$ ,  $\text{SmB}_6$  при атмосферном давлении являются веществами с ПВ,  $\text{TmS}$  — металл.) Только лишь соединения на основе  $\text{Ce}$ ,  $\text{Sm}$ ,  $\text{Eu}$ ,  $\text{Tm}$  и  $\text{Yb}$  относятся к классу материалов с ПВ.

Другими словами можно сказать, что полупроводниковыми свойствами обладают  $\text{LnX}^{(\text{VI})}$  ( $\text{Ln}=\text{Sm}$ ,  $\text{Eu}$ ,  $\text{Yb}$ ,  $\text{Tm}$ ),  $\text{Ln}_2\text{X}_3^{(\text{VI})}$ ,  $\text{Ln}_3\text{X}_4^{(\text{VI})}$ , ( $\text{X} = \text{S}$ ,  $\text{Se}$ ,  $\text{Te}$ ),  $\text{EuO}$ ,  $\text{LnB}_6$  ( $\text{Ln}=\text{Eu}$ ,  $\text{Yb}$ , возможно,  $\text{Sm}$ ), ряд соединений (тройных и четверных) из сложных комбинаций с участием РЗЭ и d-элементов. Из монохалькогенидов  $\text{Tm}$  полупроводниковыми свойствами обладает  $\text{TmTe}$ .

Наиболее изученными, и уже можно говорить классическими РЗП, являются монохалькогениды самария ( $\text{SmS}$ ,  $\text{SmSe}$ ,  $\text{SmTe}$ ), европия ( $\text{EuS}$ ,  $\text{EuSe}$ ,  $\text{EuTe}$ ),  $\text{EuO}$  и халькогениды типа  $\text{Ln}_2\text{X}_3$ ,  $\text{Ln}_3\text{X}_4$  ( $\text{X} = \text{S}$ ,  $\text{Se}$ ,  $\text{Te}$ ). Эти РЗП обладают рядом уникальных физических свойств, необычными и зачастую гигантскими эффектами, что делает их весьма любопытными объектами в целях фундаментальных исследований и достаточно перспективными материалами для практических применений.

### 1.1.3 Соединения $\text{SmS}$ , $\text{SmSe}$ , $\text{SmTe}$ .

Монохалькогениды самария привлекли к себе внимание исследователей наличием изоструктурного фазового перехода полупроводник- металл при гидростатическом давлении. На рис. 1.1 представлены зависимости электросопротивления  $\text{SmS}$ ,  $\text{SmSe}$  и  $\text{SmTe}$  от давления [14, 15]. Самым интересным представителем этой группы соединений является  $\text{SmS}$ , а самым интересным эффектом — наличие в нем скачкообразного (в отличие от  $\text{SmSe}$  и  $\text{SmTe}$ ) изоструктурного фазового перехода полупроводник - металл при гидростатическом сжатии ( $\sim 650$  МПа при  $T=300\text{K}$ ).

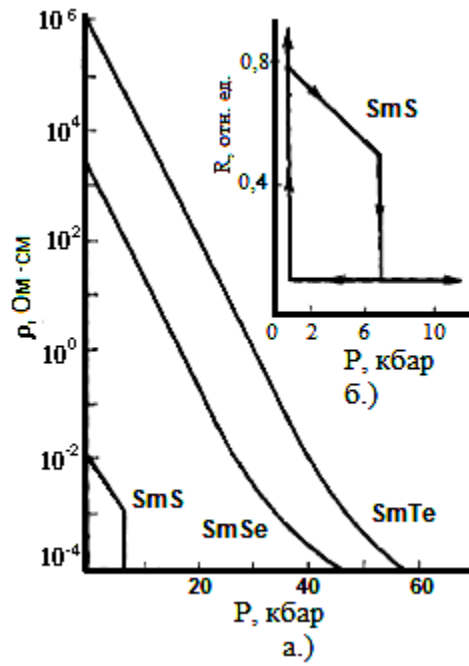


Рис. 1.1. а.) Зависимость удельного электросопротивления от давления для SmS, SmSe, SmTe; б.) зависимость электросопротивления от давления в SmS (300K)

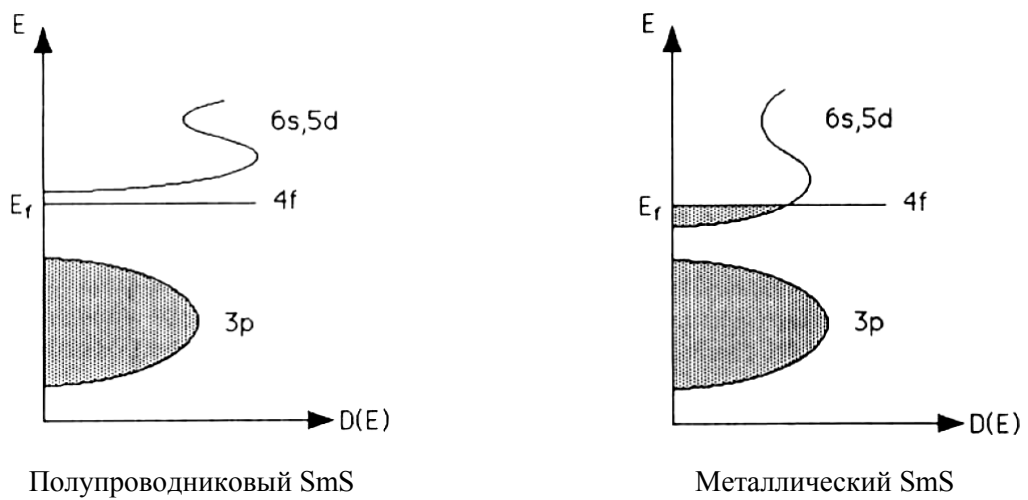


Рис.1.2. Схема плотности состояний для полупроводниковой и металлической фазы SmS. Затененные области заняты электронами; энергия Ферми,  $E_f$ , находится на заполненных 4f-уровнях.[16]

Небольшая величина  $P_{кр}$  и сохранение при фазовом переходе типа кристаллической решетки является достаточно редким явлением в физике твердого тела. Энергия фазового перехода составляет  $\sim 8,3 \cdot 10^5$  Дж/кг [17]. Фазовый переход сопровождается значительным уменьшением объема ( $a_{п/п} = 5,97 \text{ \AA}$ ,  $a_{металл} = 5,7 \text{ \AA}$ ), а цвет образца изменяется от черного в полупроводниковой до золотого в металлической фазах [18, 19]. Переход обратим. На рис. 1.2 показана зонная схема SmS в металлической и полупроводниковой фазах.

При снятии давления происходит обратный переход металл - полупроводник. Объемные образцы (монокристаллы, поликристаллы) после нескольких циклов нагрузки рассыпаются в порошок из-за большого, а главное скачкообразного, увеличения объема [20].

Использование тонких пленок помогает избежать уничтожения образца при обратном переходе. Однако, при гидростатическом сжатии пленок скачкообразного перехода полупроводник - металл не происходит из-за шунтирующего действия подложки. В данном случае мы наблюдаем постепенный переход. Аналогичным образом происходит переход в SmTe и SmSe.

Другим чрезвычайно интересным эффектом, сопровождающим фазовый переход полупроводник - металл в SmS, является то, что ион Sm в металлической модификации обладает нецелочисленной валентностью. Таким образом, металлическая модификация SmS является типичным представителем соединений с ПВ.

Пленку металлической модификации SmS можно также получить с помощью легкой механической полировки полупроводникового моносulfида самария. Путем нагревания этой пленки до  $200 \div 400$  °C удастся инициировать обратный переход металл – полупроводник [21]. При этом цвет пленки меняется с золотистого на черный. Нагревать пленку можно с помощью лазерного луча. Этот эффект лег в основу возможного использования металлической фазы SmS для целей записи и хранения информации большой плотности. С его помощью можно также осуществлять регулировку электросопротивления тонко-

пленочных тензорезисторов на основе SmS [22, 23]. Было показано, что механизмы образования металлической фазы при механической полировке поверхности и приложении гидростатического давления аналогичны и связаны с накоплением критической концентрации носителей заряда в зоне проводимости [24]. Особенности механизма образования тонкой пленки металлической фазы SmS на поверхности полупроводникового образца при полировке алмазной пастой заключается в следующем. Частицы алмаза, имеющие размеры  $\sim 1$  мкм под действием давления в несколько десятков грамм развивают давление в объеме материала под частицей до 20 kbar. Эта величина существенно больше давления фазового перехода полупроводник - металл в SmS, равного 6,5 kbar. Фиксируется металлическая фаза благодаря тому, что из-за различия постоянных кристаллических решеток полупроводниковой и металлических фаз (5,97 Å и 5,7 Å соответственно) происходит деструкция материала, связанная с образованием дислокаций несоответствия и уменьшением областей когерентного рассеяния (ОКР) рентгеновского излучения. В результате размер ОКР уменьшаются до величин  $\sim 150-200$  Å. Такой размер ОКР обеспечивает постоянное наличие концентрации электронов в зоне проводимости выше критического для фазового перехода значения. Повышенную концентрацию обеспечивает повышенная дефектность материала и, обусловленное ей резкое повышение концентрации примесных донорных уровней, связанных с ионами самария, находящимися на границе ОКР [25]. Такое состояние может сохраняться сколь угодно долго. [26]

В связи с фазовым переходом полупроводник - металл в SmS надо также отметить, что в моносulfиде самария на фазовой диаграмме T—P (и ряде твердых растворов на его основе на P—x фазовых диаграммах) были обнаружены критические точки типа жидкость - пар [27]. Это не слишком распространенное явление. До SmS был известен лишь один пример фазовой диаграммы T—P с критической точкой в твердом состоянии ( $\gamma\text{Ce} \rightarrow \alpha\text{Ce}$ ).

Соединения SmX относятся к так называемым магнитоэкситонным полупроводникам. Ион  $\text{Sm}^{2+}$  содержит 6 f-электронов, имеющих полный ор-



битальный момент  $L=3$ , а полный спиновый —  $S=3$ . Самый низший уровень мультиплета обладает суммарным моментом  $J=0$  (синглет). Следующий по энергии уровень с  $J=1$  (триплет) отстоит на 415 К, третий уровень с  $J=2$  (квинтет) отстоит уже на 1115 К (см. рис.1.4): при повышении температуры происходит возбуждение в состояние с  $J=1$ , а затем с  $J=2$ . Наличие в SmS близко расположенного первого мультиплета оказывает существенное влияние на магнитную восприимчивость, оптические параметры, теплоемкость, коэффициент линейного расширения, кинетические коэффициенты, критические параметры фазовых переходов [11, 27, 28].

Весьма необычные эффекты обнаружены в твердых растворах на основе SmS, особенно в системах типа  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ln}_x\text{S}$ . В них наблюдается три вида фазовых переходов:

1. Концентрационный при определенном содержании  $\text{Ln}^{3+}$  (обычно в районе  $x_{\text{кр}}=0,16—0,25$ ). При этом происходит резкое уменьшение постоянной кристаллической решетки (до  $a=5,7 \text{ \AA}$ ) и изменение ряда других свойств, цвет образца меняется с черного на золотисто-желтый. Sm в «золотой» фазе, так же как и в фазе высокого давления SmS приобретает нецелочисленную валентность (соединения с ПВ).[29]

2. Два температурных фазовых перехода. Оба перехода характерны лишь для «золотой» фазы твердого раствора с  $x$  близким к  $x_{\text{кр}}$ . Первый происходит при понижении температуры до  $100 \div 200 \text{ К}$  резко, со «взрывом» (образец рассыпается в порошок). При этом постоянная решетки изменяется от  $\approx 5,7$  до  $\approx 5,83 \text{ \AA}$ , а цвет образца с золотого на черный. Второй переход происходит постепенно при нагревании до  $800 \div 900 \text{ К}$ . При этом плавно изменяются постоянная кристаллической решетки от  $5,7$  до  $5,83 \text{ \AA}$  и цвет образца от золотого до черного.[30]

В твердом растворе  $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$  наблюдается еще два эффекта. Оказалось, что если составы с  $x = 0,13-0,15$ , которые при атмосферном давлении еще находятся в области «черной» фазы (переход в «золотую» фазу в этом твердом рас-

творе происходит при  $x_{кр} \approx 0,16$ ) подвергнуть гидростатическому сжатию до нескольких кбар и перевести их при этом в «золотую» фазу, то после снятия давления эта фаза сохраняется при нормальных условиях сколь угодно долго. Полученные таким образом образцы испытывают уже два резких фазовых перехода при понижении ( $\approx 160$  К) и повышении ( $\approx 426$  К) температуры [31]. Кроме того, образцы данных составов испытывают фазовый переход полупроводник – металл (черная - золотая фаза) при одноосном сжатии образца давлением  $\sim 250$  МПа при  $T=300$  К [32].

#### 1.1.4 Зонная структура и механизм фазового перехода в SmS

Большинство работ по явлениям переноса в SmX было выполнено на моносulfиде самария. Это, как уже упоминалось выше, связано с обнаружением в нем скачкообразного фазового перехода полупроводник-металл, возникающего при сравнительно небольшой величине приложенного гидростатического давления ( $P_{кр} \sim 6,5$  кбар), а также более простой по сравнению с SmSe и SmTe технологией приготовления монокристаллов (SmS обладает широкой областью гомогенности) и сравнительной простотой исследования электрических свойств (удельное сопротивление при комнатной температуре  $\rho = (0.02 \div 0.06)$  Ом·см). Результаты таких исследований послужили основой для построения электронной зонной структуры SmS.

Электрические свойства образцов SmS состава, близкого к номинально стехиометрическому, исследовались в [12, 24]. В этих работах отмечалось наличие двух энергий активации (определенных в предположении зависимости  $n = AT^{3/2} \exp\left(-\frac{\Delta E}{2kT}\right)$ ):  $\Delta E_i = (0.03 \div 0.1)$  eV в области низких температур ( $100$  К  $< T < 450$  К) и  $\Delta E_i = (0.20 \div 0.24)$  eV в области высоких температур ( $T > 450$  К). Из анализа данных по температурной зависимости эффекта Холла и термоэдс в интервале температур  $300 \div 900$  К сделан вывод о том, что доминирующим является рассеяние электронов на оптических фононах ( $r = 1/2$ ), а эффективная масса электронов  $m^* = 0,78 m_e$  [28].

Анализ данных по электронной составляющей теплопроводности позволил авторам на основании измерений в широком температурном интервале ( $80\text{K} < T < 900\text{K}$ ) сделать вывод, что дно зоны проводимости в SmS образовано состояниями S-типа. Из температурных зависимостей электропроводности и постоянной Холла [24, 28], магнитной восприимчивости и электронной составляющей теплопроводности следует, что энергетический зазор между дном зоны проводимости и f-уровнями в SmS,  $E_g = 0,23\text{ эВ}$ .

На рис. 1.3 приведено схематическое изображение зонной структуры образца моносulfида самария с избытком Sm в области гомогенности (состава  $\text{Sm}_{1,015}\text{S}$ ) при  $T = 500\text{K}$ . Эта модель справедлива для всей области гомогенности SmS с той разницей, что для составов, близких к номинально стехиометрическому, уровень Ферми находится в S-зоне. Эффективные массы плотности состояний в s и d подзонах равны соответственно:  $m_s^* = 0,78m_0$ ;  $m_d^* = 1,4m_0$  [33].

На рис. 1.4 представлены варианты зонной структуры для двух разновидностей SmS- «квазиметаллической» и «полупроводниковой», отличающихся ходом зависимости электросопротивления от температуры. Современное представление о зонной структуре дает рис. 1.5 [27]. Характерной особенностью её является учет не только основного состояния 4f-уровней с полным моментом  $J=0$ , но и возбужденных состояний с  $J=1$  и  $J=2$ . В [12] исследовались электрические свойства ряда образцов SmS с близким к стехиометрическому составом в температурном интервале ( $100 \div 300$ )K. Это позволило разделить исследованные образцы моносulfида самария на две группы: полупроводниковые, электропроводность которых увеличивается при повышении температуры, и "квазиметаллические", температурная зависимость электропроводности которых носит металлоподобный характер. Анализ температурной зависимости дифференциальной термоэдс постоянной Холла и электропроводности позволил авторам предложить зонную схему SmS изображенную на рис 1.4. Здесь  $E_i$  соответствует донорным уровням с глубиной залегания равной ( $0,045 \pm 0,015$ )

эВ и концентрацией  $N_i = (2 \pm 1) \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ . Наличие мелких, полностью ионизированных доноров  $E_d$  в квазиметаллических образцах моносulfида самария обуславливает металлоподобную температурную зависимость электропроводности. В полупроводниковых образцах эти уровни либо отсутствуют, либо скомпенсированы акцепторными уровнями  $E_a$ . Доминирующими механизмами рассеяния при  $100 < T < 300 \text{ К}$  являются: рассеяние на акустических фононах в квазиметаллических образцах и смешанное рассеяние на акустических фононах и заряженных дефектах в полупроводниковых образцах, причем при температурах, близких к комнатной, доминирует рассеяние на акустических фононах.

Рассмотрим фазовый переход полупроводник – металл в моносulfиде самария, исходя из зонной структуры, изображенной на рис. 1.5 и 1.6.[31] Механизм фазового перехода при гидростатическом сжатии качественно можно представить себе следующим образом. При приближении давления к  $P_{кр}$  уровни  $E_i$  постепенно приближаются к дну зоны проводимости, благодаря наличию барического сдвига их энергии, и в зоне проводимости постепенно накапливается порядка  $10^{20} \text{ см}^{-3}$  дополнительных носителей тока, перешедших с уровней дефектов.

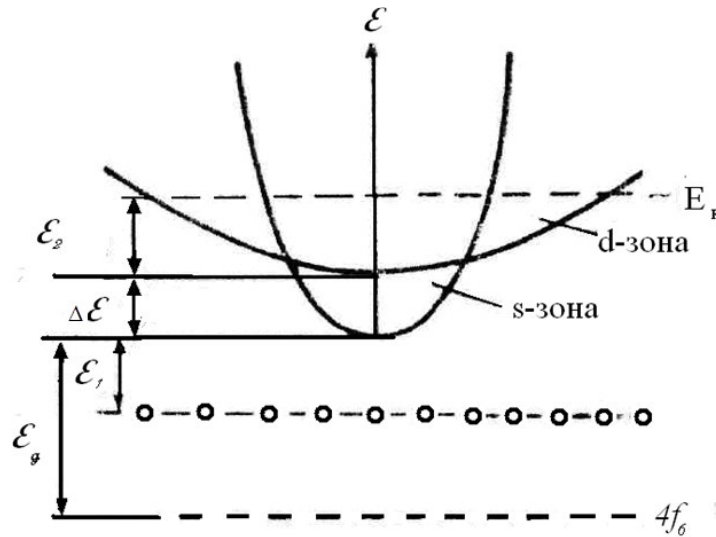


Рис. 1.3. Схематическое изображение зоны проводимости полупроводниковой модификации SmS. Приведены данные для образца состава  $\text{Sm}_{1.015}\text{S}$ .  $T=500$  К,  $\Delta \varepsilon = 0.08$  эВ,  $\varepsilon_2 = 0.1$  эВ,  $\varepsilon_1 \sim 0.09$  эВ;  $\varepsilon_1$  связана с наличием примесей.

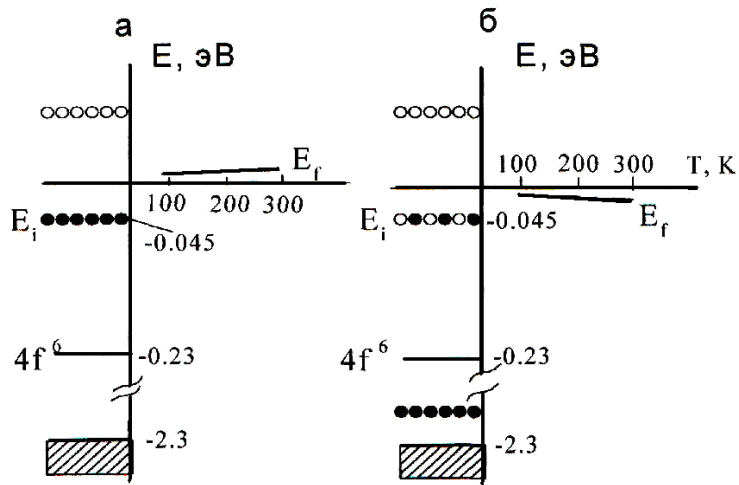


Рис. 1.4. Электронное строение и температурная зависимость энергии Ферми  $-E_f$  "квазиметаллического" (вырожденного) (а) и полупроводниково(невырожденного) (б) SmS. Начало отсчета энергии - дно зоны проводимости. Занятые дефектные состояния - темные кружки, пустые - светлые. Положение донорных уровней в зоне проводимости и акцепторных уровней дано предположительно.

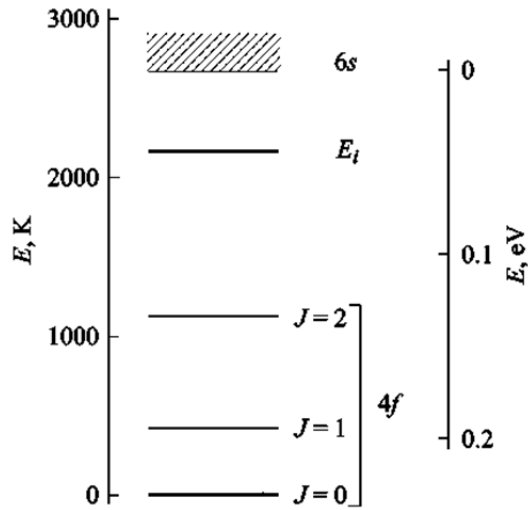


Рис. 1.5. Схема энергетических уровней SmS вблизи дна зоны проводимости (6s-состояния).  $E_i$  — уровни дефектов. 4f -уровни представлены в виде основного ( $J = 0$ ) и первых двух возбужденных состояний ( $J = 1, 2$ ).

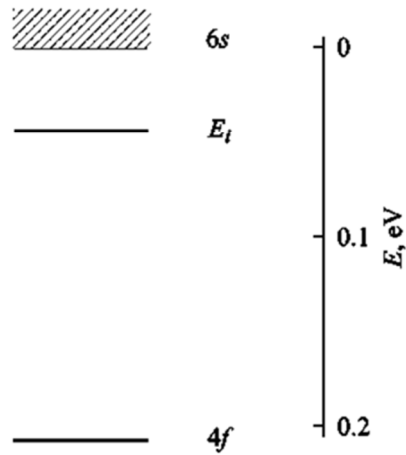


Рис. 1.6. Упрощенная схема зонной структуры SmS

Значение концентрации носителей является пороговым. Это приводит к настолько сильному экранированию потенциала дефектов, что электроны не могут более оставаться в локализованных состояниях. Дефектные уровни  $E_i \neq 0$  мгновенно выталкиваются в зону проводимости, и происходит переход Мотта в системе дефектов. Из-за этого наблюдается резкое увеличение концентрации электронов в зоне проводимости, что приводит, в свою очередь, к «экранировке»  $4f^6$ -уровней, достаточной для того, чтобы произошел еще один переход моттовского типа, но уже в системе  $4f^6$ -уровней.

Надо сказать, что величина барического сдвига никогда ранее напрямую измерена не была, поэтому, для подтверждения правильности данной модели представляет интерес измерение этого сдвига. Это и является одной из целей настоящей работы.

### 1.1.5 Пьезосопротивление SmX.

При приложении к кристаллам монохалькогенидов самария гидростатического давления их удельное сопротивление уменьшается, причем наклоны зависимости  $\ln(\rho / \rho_0) = f(P)$  близки для всех соединений [28]. При образовании твердых растворов  $\text{SmS}_{1-x}\text{Se}_x$  происходит постепенное повышение критического давления фазового перехода, а наклон зависимости  $\ln(R / R_0) = f(P)$  практически не изменяются. Исследование зависимости концентрации электронов и подвижности от давления при 300 К показало, что зависимость электросопротивления в SmS от давления при гидростатическом сжатии обусловлена изменением концентрации электронов в зоне проводимости, а подвижность при этом остается практически неизменной. Значение деформационного потенциала всестороннего сжатия, близки и составляют 4,7, 5,7 и 4,7 эВ для SmS, SmSe, SmTe соответственно.

В [11, 12, 34, 35] исследовано влияние деформации одноосного сжатия на электрические свойства моносulfида самария на основании измерений кон-

стант пьезосопротивления и эффекта Холла при комнатной и азотной температуре, и сделаны следующие выводы:

- дно зоны проводимости в SmS образовано сферически симметричными  $6S$ -орбиталями ионов самария,
- тензорезистивный эффект носит концентрационный характер, а его величина определяется изменением объема кристалла при деформации.

При азотных температурах пьезоэффект в SmS обусловлен изменением энергии ионизации уровня  $E_i$  из-за барического сдвига (см. рис 1.6).

Деформационный потенциал всестороннего сжатия щели между уровнями  $E_i$  и дном зоны проводимости  $\Xi = 4.6 \pm 0.5 eV$ . Аномально большую для мелких ( $E_c - E_i = 0.045 eV$ ) уровней величину деформационного потенциала авторы [31] объясняют тем, что донорный уровень  $E_i$  генетически связан не с  $s$ , а с  $d$ -подзоной.

### 1.1.6 Термовольтаический эффект в SmS.

Несколько лет назад на редкоземельном полупроводниковом соединении - моносulfиде самария - было обнаружено новое физическое явление, суть которого сводится к возникновению разности потенциалов между противоположными гранями образца при нагреве последнего до 400-500 К [36, 37]. Величина напряженности возникающего электрического поля слабо зависела от наличия градиента температуры вдоль направления расположения электродов на образце при нагреве. Полученные результаты не могли быть объяснены классическим термоэлектрическим эффектом Зеебека. Принимались все возможные меры для устранения внешних градиентов температуры при нагреве, но это практически не отражалось на величине выходного сигнала образцов. В [38] были обнаружены самопроизвольные изменения температуры образцов, сопровождающие эффект. Величина генерируемого напряжения на монокристаллах SmS доходила до 2.5 V. Благодаря некоторому сходству при математическом описании с фотовольтаическим эффектом обнаруженный эффект был



назван термовольтаическим[39]. В [40] был исследован этот эффект и выявлен механизм возникновения ЭДС в процессе фазового перехода.

Изоструктурный фазовый переход металл-полупроводник, который претерпевает сульфид самария при достижении предельной концентрации носителей в зоне проводимости, был подробно рассмотрен выше. Экспериментально подобная величина концентрации может быть достигнута двумя путями: легированием SmS и механическими воздействиями на образец. В [40] описывается возможность индуцирования фазового перехода с помощью нагрева монокристаллов SmS. При нагреве образца в исследуемом интервале температур происходит скачкообразное увеличение концентрации электронов проводимости за счет активации с ионов, находящихся в междоузлиях кристаллической решетки и имеющих энергию активации  $E_i \sim 0.045 \text{ eV}$  ( $\text{Sm}^{2+} \rightarrow \text{Sm}^{3+} + \bar{e}$ ). Т.к. концентрация междоузельных ионов самария в SmS  $N_i \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , мы должны получить в результате  $\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  дополнительных электронов в зоне проводимости. Однако, из-за того, что примесные ионы распределяются по объему образца неравномерно, переход Мотта в системе дефектов будет происходить неодновременно по всему образцу. Это приведет к возникновению градиентов концентрации электронов проводимости. Таким образом, снимая сигнал с двух произвольных точек образца, наблюдалось возникновение ЭДС.

Максимальная величина выброса ЭДС, которую удалось зарегистрировать в [40], равнялась 2.5 V при длительности импульса 1.3 s (рис. 1.7). Импульс имел место при температурах торцевых областей образца 445 и 480 K. Его возникновение может быть объяснено возникновением большого градиента концентрации электронов проводимости за счет фазового перехода в системе дефектных ионов самария ( $\text{Sm}^{2+} \rightarrow \text{Sm}^{3+} + \bar{e}$ ), происходящего локально вблизи одного из торцов образца.

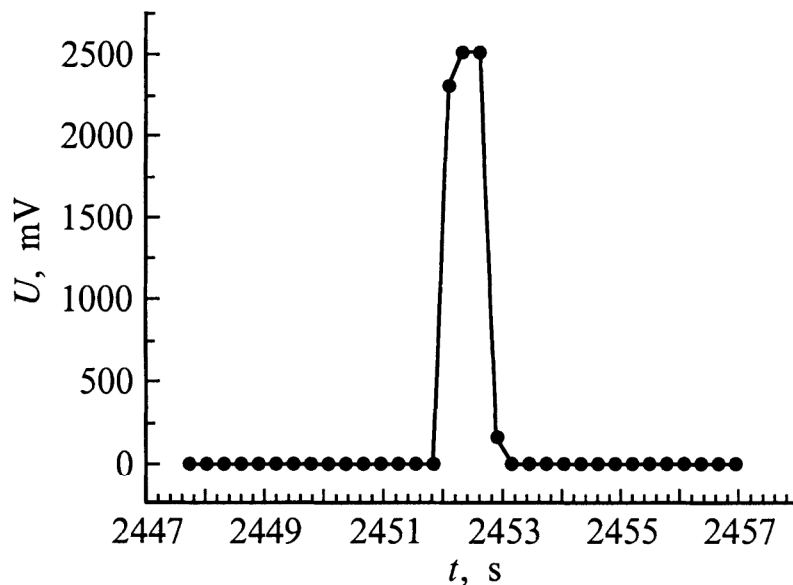


Рис.1.7. Максимальный импульс ЭДС, полученный при нагревании монокристалла SmS.

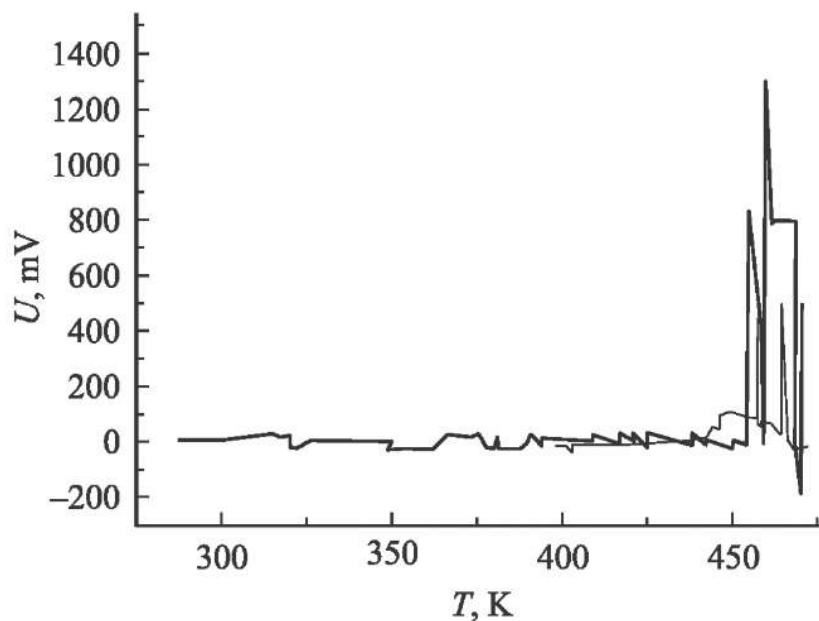


Рис. 1.8. Зависимость электродвижущей силы, генерируемой тонкой поликристаллической пленкой SmS (толщина  $\sim 0.5$  мкм) при нагревании в условиях отсутствия внешних градиентов температуры и при давлении сферического индентора ( $r \approx 30$  мкм,  $F = 0.5$  N) от температуры; толстая линия — нагревание, тонкая — охлаждение.

Процесс генерации импульсов может продолжаться неопределенно долго [36]. Для объяснения этого необходимо принять во внимание тепловые эффекты, сопровождающие возникновение импульсов напряжения в образце SmS. Было обнаружено, что импульсы напряжения сопровождаются скачкообразным понижением температуры образца. Величина температурного скачка в отдельных экспериментах достигала 125 К, измеренное теплопоглощение составляло в монокристаллах SmS  $1.41 \text{ J/cm}^3$ . Поглощение связано главным образом с увеличением энергии электронов при их коллективном переходе с локализованных энергетических уровней в зону проводимости [38, 41]. Процесс генерации импульсов электрического напряжения можно представить теперь следующим образом. При нагревании образца до температуры  $T_b$  в области образца с наибольшим значением  $N$ , скачкообразно увеличивается концентрация электронов в зоне проводимости до величины  $n \approx N_i$ , и соответственно величина  $\text{grad } n$ . В результате этого возникает импульс напряжения. Сопровождающее этот импульс поглощение тепла понижает температуру образца до  $T_0 < T_b$ . В итоге образец оказывается подготовленным для генерации следующего импульса. Нагреватель продолжает работать, температура образца снова поднимается до величины  $T_b$  и процесс повторяется.

Аналогичные измерения были проведены на тонких поликристаллических пленках SmS [42]. Эффект был обнаружен на пленке с постоянной кристаллической решетки  $a > 5.87 \text{ \AA}$ , удельным сопротивлением  $\rho = (2 \div 10) \cdot 10^{-2} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ , имеющей полупроводниковый вид зависимости  $\rho$  от температуры и температурный коэффициент сопротивления  $R$  в климатическом интервале температур

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

В тонких пленках доля ионов  $\text{Sm}^{3+}$  относительно общего количества ионов самария составляет от 5 до 15%. С ростом температуры 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 SmS. Пленка переходит в металлическое состояние, характеризуемое 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 ( $a < 5,87 \text{ \AA}$ ), так и невырожденным ( $a > 5,87 \text{ \AA}$ ). Если дефекты распределены равномерно по площади пленки, то при нагревании пленок SmS генерация ЭДС не наблюдается. В эксперименте генерация ЭДС проявляется в виде нерегулярных скачков и ступенек на температурных зависимостях сопротивления пленок,  $R(T)$ . Это объясняется тем, что ЭДС, генерируемая при нагревании образца, добавляется к падению напряжения, наблюдаемому при измерении  $R$ .

Был проведен эксперимент, в котором на область пленки вблизи одного из контактов воздействовали докритическим давлением индентора. Таким образом создавалось 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. 1.8.

Температурный интервал генерации попадает в интервал генерации ЭДС для монокристаллов SmS. Максимальная величина генерируемой ЭДС достигала  $\sim 1.3 \text{ В}$ . Такая большая величина не может быть объяснена случайно возникшими при нагревании градиентами температуры, поскольку были приняты все меры для их устранения. Если учесть, что величина термоэдс тонких пленок SmS не превышает  $50 \text{ мкВ/град}$ . Для достижения ЭДС  $1,3 \text{ В}$  согласно эффекту Зеебека величина  $\Delta T$  должна была бы быть  $26000 \text{ К}$ , что абсурдно.

Представляет научный и практический интерес попытаться получить аналогичный термовольтаический эффект на объемных образцах SmS, создав в них механически напряженное состояние с градиентом величин деформации.

## 1.2 Тензорезисторы

### 1.2.1 Общие сведения о тензорезисторах

Резистивные датчики механических величин давно применяются в различных отраслях[43]. Однако в качестве чувствительных элементов таких датчиков в большинстве случаев используются металлические тензорезисторы. Эксперименты показали, что применение полупроводниковых тензорезисторов позволяет существенно (более чем на порядок) повысить чувствительность датчиков, но вследствие присущих этим тензорезисторам недостатков (нелинейность характеристик, температурная нестабильность) внедрение их в практику долгое время задерживается. Прогресс в данной области может быть достигнут как путем интенсификации исследований традиционных полупроводниковых материалов, так и обнаружением новых.

Тензорезистор конструктивно представляет собой чувствительный элемент из тензочувствительного материала (тонкая проволока, фольга, полупроводниковая пленка, полученная напылением в вакууме, пластинка монокристалла и др.), закрепленный с помощью связующего (клея или цемента), которое также служит для передачи деформации от поверхности детали к тензочувствительному элементу, и выводных проводников, предназначенных для соединения тензодатчиков в измерительную схему.[44, 45] В большинстве случаев тензодатчики для удобства изготовления, хранения и наклейки изготавливаются с несущей основой (подложкой, расположенной между чувствительным элементом и исследуемой деталью), в качестве которой используются полоски из бумаги, лаковой пленки, ткани, стеклоткани и другие гибкие материалы. Связующее и основа служат также в качестве электрической изоляции чувствительного элемента от исследуемой конструкции.

Элемент металлического тензорезистора чувствительный к деформации представляет собой решётку. Она вытравлена способом фотолитографии или отштампована из очень тонкого листа металлической фольги толщиной 2,5 мкм. Конфигурация выбирается таким образом, чтобы обеспечить сопротивление равное или более 100 Ом при достаточно малой длине и ширине. Выпускаются датчики, длина которых меняется в диапазоне от 2 до 300 мм. Выпускаются датчики специального назначения (мембранные датчики давления, напряжения, датчики деформации сдвига).[46]

Для примера на рис. 1.9 приведена схема проволочного тензодатчика. Деформация  $\varepsilon$ , приложенная к исследуемой конструкции, передается с помощью связующего чувствительному элементу тензорезистора. Это, в свою очередь, приводит к изменению его сопротивления, которое зависит от деформации вдоль главной оси тензорезистора (направлением его максимальной чувствительности к деформации).

В тензорезисторе, установленном на исследуемой конструкции, протекает ряд процессов, приводящих к изменению его сопротивления и зависящих от свойств конструктивных элементов тензорезистора, а также от условий эксперимента: времени измерений деформаций, температуры и ее изменения во времени и др.

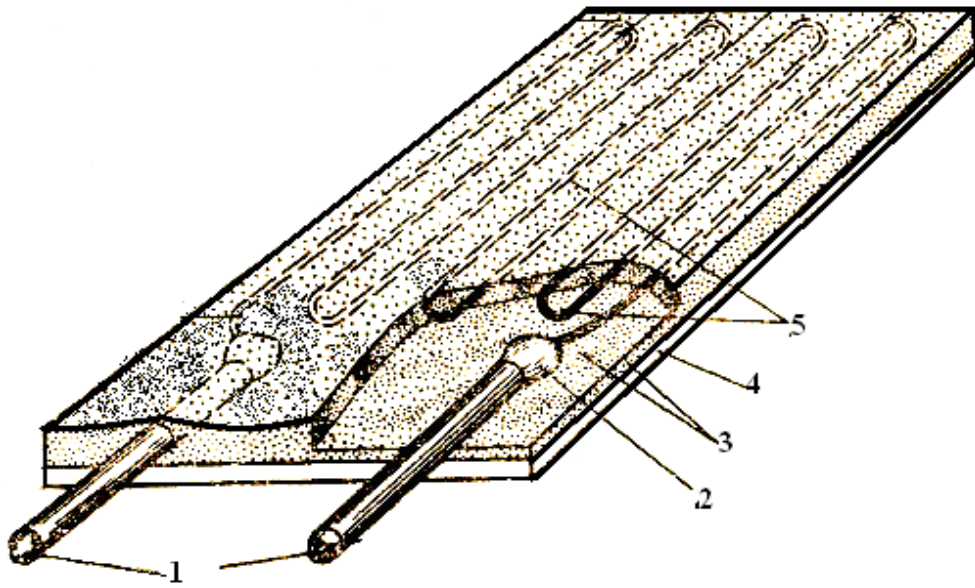


Рис 1.9. Схема проволочного тензодатчика с петлевой формой решетки: 1-выводные проводники; 2-узел сварки; 3-связующее; 4-основа; 5-чувствительная решетка[45]

Основными параметрами тензорезистора являются следующие[47, 48]:

- Выходной сигнал тензорезистора – отношение приращения сопротивления тензорезистора, вызванное воздействием деформации, к его начальному сопротивлению.
- Коэффициент тензочувствительности( $K$ ) – величина, которая показывает относительное изменение его выходного сигнала к вызвавшему его изменению относительной деформации, направленной вдоль главной оси тензорезистора, при фиксированных значения влияющих величин. Коэффициент тензочувствительности вычисляется по формуле:

$$K = \frac{\Delta R}{R \cdot \varepsilon} \quad (1.1),$$

где  $R$ - сопротивление,  $\varepsilon$ - деформация.

Но на практике чаще используется другая формула:

$$K = \frac{\partial \ln R}{\partial \varepsilon} \quad (1.2)$$

- Температурный коэффициент сопротивления (ТКС)- величина, которая показывает зависимость выходного сигнала тензорезистора от температуры.

ТКС определяется по формуле:

$$\alpha = \frac{\Delta R}{R \cdot \Delta T} \quad (1.3)$$

На практике часто рассчитывают с помощью другой формулы:

$$\alpha = \frac{\partial \ln R}{\partial T} \quad (1.4).$$

- Барический коэффициент сопротивления (БКС) - величина, которая показывает зависимость выходного сигнала тензорезистора от приложенного давления всестороннего сжатия. Величина барического коэффициента находится по формуле:

$$\beta = \frac{\Delta R}{R \cdot \Delta P} \quad (1.5)$$

На практике используется формула:



$$\beta = \frac{\partial \ln R}{\partial P} \quad (1.6)$$

• Температурный коэффициент чувствительности (ТКЧ) - величина, которая показывает зависимость коэффициента тензочувствительности от температуры. Величина ТКЧ находилась по формуле:

$$\gamma = \frac{\Delta K}{K \cdot \Delta T} \quad (1.7)$$

На практике ТКЧ рассчитывается по формуле:

$$\gamma = \frac{\partial \ln K}{\partial T} \quad (1.8)$$

### 1.2.2 Материалы, используемые в тензорезисторах.

Таблица № 1.1 [49]

Материал	Состав, %	K в области упругой деформации
Константан	45Ni,55Cu	2,1
Карма	74Ni,20Cr,3Al,3Fe	2,0
Изоэластик	36Ni,8Cr,0.5Mo,55.5Fe	3,6
Нихром V	80Ni,20Cr	2,1
Платиновольфрам	92Pt,8W	4,0
Армюр Д	70Fe,20Cr,10Al	2,0
Сульфид самария (монокристалл)	SmS	~200
Кремний (монокристалл)	Si	~150

Коэффициент тензочувствительности металлических тензорезисторов определяется главным образом изменением их геометрии под действием деформации. Коэффициент тензочувствительности полупроводниковых тензорезисторов определяется изменением электрических свойств полупроводника (электропроводности) под действием деформации.[46]

Кремний – широко используется в тензометрии, однако обладает рядом недостатков, которые делают использование тензорезисторов на его основе невозможным для решения целого ряда задач [44, 50]. Главный недостаток – нелинейность характеристик, которая основана на многодолинности зонной структуры Si. Сульфид самария лишен этого недостатка, обладает большим коэффициентом тензочувствительности и рядом других преимуществ.

### **1.2.3 Редкоземельные полупроводники в тензорезисторных датчиках механических величин**

Исследования редкоземельных полупроводников с целью обнаружения среди них тензочувствительных материалов показали, что такими соединениями являются монокалькогениды самария ( $\text{SmS}$ ,  $\text{SmSe}$ ,  $\text{SmTe}$ ) и твердые растворы на их основе [51].

Все изученные монокалькогениды самария и твердые растворы на их основе обладают изотропным тензорезистивным эффектом, продольный эффект примерно равен поперечному; линейность зависимости логарифма электросопротивления от деформации соблюдается с погрешностью, не превышающей ~ 1% до деформации ~ 0,1%. Некоторые соединения из веществ этой группы отличаются рекордно высокой для полупроводников чувствительностью как к одноосному, так и к всестороннему давлению. Данные качества сочетаются с приемлемыми значениями температурного коэффициента сопротивления (ТКС), причем значения ТКС могут быть как положительного, так и отрицательного знака.

Все рассматриваемые соединения имеют кристаллическую решетку типа поваренной соли. Моносульфид и моноселенид самария, а также твердые растворы на их основе обладают проводимостью n-типа. Монотеллурид самария может обладать и проводимостью p-типа. Однако это соединение не стойко на воздухе, и кроме того образцы обладают сравнительно низкой тензочувствительностью, поэтому монотеллурид самария в чистом виде представляет для практики меньший интерес. Значения удельного электросопротивления,  $\rho$ ,

тензочувствительных материалов на основе монокалькогенидов самария находятся в интервале  $10^{-3}$  -  $10^{+4}$  Ом·см. Концентрация электронов проводимости под воздействием деформации существенно изменяется, что дает большой тензорезистивный эффект. Изотропность эффекта и равенство продольного тензорезистивного эффекта поперечному объясняются сферической симметрией дна зоны проводимости. Подвижность носителей тока под воздействием деформации изменяется пренебрежимо мало. Следует отметить также термостойкость монокалькогенидов самария и твердых растворов на их основе, все они имеют температуры плавления около  $2000^{\circ}\text{C}$ .

Наиболее перспективными материалами для изготовления чувствительных элементов датчиков являются моносulfид самария и полупроводниковые соединения на его основе [52, 53]. На рис. 1.10 представлена зависимость коэффициента тензочувствительности  $K$  и ТКС от величины  $\rho$  для серии монокристаллических образцов моносulfида самария. Зависимость между ТКС и  $K$  является линейной, поэтому на рис. 1.10 и на последующих рисунках они отложены вдоль одной оси. Различные значения удельного электросопротивления  $\rho$  получены варьированием технологии приготовления кристаллов. Измерялись продольный тензорезистивный эффект при сжатии образца вдоль кристаллографического направления  $[100]$  при комнатной температуре и ТКС в климатическом интервале температур. Экспериментальные точки на графике соответствуют отдельным образцам, кривая рассчитана теоретически исходя из параметров зонной структуры моносulfида самария. Для этой группы образцов значения температурного изменения коэффициента  $K$  лежали в интервале от  $10^3$  до  $3 \cdot 10^3 \text{ K}^{-1}$ . Наиболее тензочувствительные образцы моносulfида самария имеют  $K \approx 260$ , такие значения достигаются введением малого избыточного количества серы. Моносulfид самария обладает высокой тензочувствительностью также и при криогенных температурах, при  $T < 77\text{K}$ ,  $K \approx 1000$ .

Изотропность пьезорезисторного эффекта, о котором уже упоминалось выше, позволяет получать высокие значения чувствительности на моносulfид-

де самария не только в моно-, но и в поликристаллическом виде. Наиболее интересны благодаря своей технологичности тонкие поликристаллические пленки. Их получение возможно методом взрывного испарения моносulfида самария и методом одновременного испарения отдельных компонентов самария и серы из независимых источников с образованием моносulfида самария при конденсации на подложке.

На рис.1.11 представлена зависимость коэффициента  $K$  и ТКС от величины  $\rho$  слоев моносulfида самария (толщина 0,2— 0,8 мкм), напыленных методом взрывного испарения на сапфировые подложки. В поликристаллических пленках по предположению авторов сохраняются структура примесных уровней и механизм тензорезистивного эффекта, присущие монокристаллическому моносulfиду самария; некоторое увеличение удельного электросопротивления  $\rho$  объясняется уменьшением подвижности электронов проводимости вследствие различия механизмов их рассеяния.

Максимальное экспериментальное значение коэффициента  $K$ , достигнутое на поликристаллической пленке моносulfида самария, равно 130, что близко к расчетному максимальному ( $K \approx 140$ ), при этом чувствительность к поперечной и продольной деформациям одинакова. Последнее затрудняет использование таких пленок в общей тензометрии, однако чрезвычайно выгодно применять их в мембранных датчиках давления: при одновременной деформации одного знака по двум взаимно перпендикулярным направлениям (центр мембраны) чувствительность тензорезистора на основе моносulfида самария удваивается.

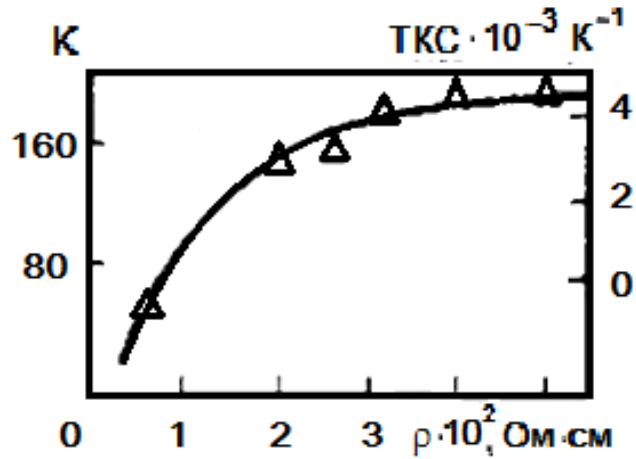


Рис.1.10. Зависимость коэффициента тензочувствительности  $K$  и  $\text{TKS}$  от величины  $\rho$  для серии монокристаллических образцов моносulfида самария.

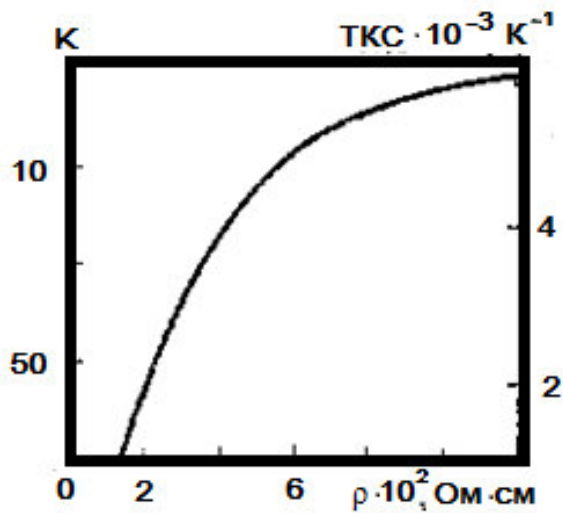


Рис. 1.11. Зависимость коэффициента  $K$  и  $\text{TKS}$  от величины  $\rho$  слоев моносulfида самария (толщина 0,2— 0,8 мкм), напыленных методом взрывного испарения на сапфировые подложки.

Была предпринята попытка применить в качестве чувствительного элемента тензорезистора тонких поликристаллических пленок состава  $Sm_{1-x}Eu_xS$ [54]. Пленки изготавливались методом вакуумного напыления при термическом испарении  $EuS$  и  $Sm$  из двух источников. Однако, этим методом удалось получить пленки  $Sm_{1-x}Eu_xS$  лишь с  $x \geq 0,5$ . Они не обладали существенной тензочувствительностью, но имели большой ТКС  $\alpha = -(10^{-3} \div 10^{-2})K^{-1}$  и могли быть использованы в качестве материала для терморезисторов. Тем не менее, в ходе данной работы в области составов, где  $x < 0,5$  и пленки представляют собой смесь фаз  $Sm_{1-x}Eu_xS$ ,  $Sm_{1-y}Eu_yO$ ,  $SmO$  и  $Sm$  была получена пленка с величиной  $K=50$  и  $TKC \sim 10^{-5}K^{-1}$ . Этот факт дает достаточное основания для проведения исследования тензочувствительности тонких пленок  $Sm_{1-x}Eu_xS$  при  $0 < x < 1$ .

Моноселенид самария по величине и геометрии пьезорезистивного эффекта мало отличается от моносulfида. Его также можно получить и в виде монокристалла, и в виде тонкой поликристаллической пленки. Существенными недостатками моноселенида самария, затрудняющими его применение в датчиках, являются высокие значения удельного электросопротивления и ТКС (табл. 1.2). Интерес представляют, однако, твердые растворы моноселенида и моносulfида самария.

Таблица 1.2. Параметры монокристаллов самария

Вещество	Тип проводимости	$\rho$ , Ом·см	$N^*$ , см <sup>-3</sup>	$K$	$\pi_{11} \approx \pi_{12} \approx 1/3\pi_D 10^3$ МПа <sup>-1</sup>	ТКС $10^{+4}$ , К <sup>-1</sup>
SmS	<i>n</i>	От $10^{-2}$ До $10^{-1}$	$(1 \div 2) 10^{19}$	50—260	0,4—1,8	От +25 до -50
SmSe	<i>n</i>	От $3 \cdot 10^3$ до $10^4$	$10^{14} - 10^{15}$	~160	1,3—1,4	От $-4 \cdot 10^2$ до $-10^3$
SmTe	<i>p</i>	$10^3 - 10^6$	$10^{17} - 10^{19}$	—	0,23	-

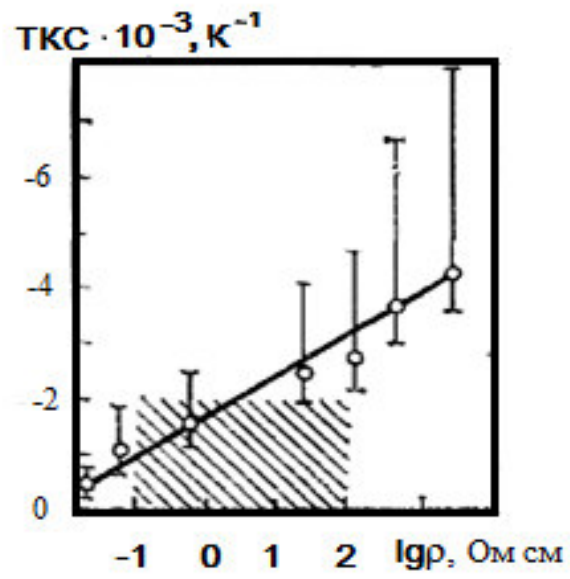


Рис 1.12. Экспериментальная зависимость ТКС от удельного сопротивления твердых растворов  $\text{SmS}_{1-x}\text{Se}_x$

Коэффициенты  $\pi_d$  (пьезорезистивный коэффициент всестороннего сжатия  $\pi_a = \frac{\Delta R}{R \cdot \Delta P}$ ), отражающие изменения сопротивления с давлением всестороннего сжатия монокристаллов системы твердых растворов  $\text{SmS}_{1-x}\text{Se}_x$  при  $0 < x < 1$  слабо зависят от состава и находятся в пределах  $(4 \div 5)10^{-3} \text{ МПа}^{-1}$  ( $T = 300 \text{ К}$ ) в широком интервале давлений: от атмосферного до давления фазового перехода полупроводник — металл. В то же время при увеличении доли  $x$  удельное электросопротивление  $\rho$  указанных составов монотонно изменяется от  $2 \cdot 10^{-2}$  до  $4 \cdot 10^3 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ . При этом ТКС также монотонно повышается от  $3 \cdot 10^{-3}$  до  $40 \cdot 10^{-3} \text{ }^\circ\text{К}^{-1}$ .

На рис. 1.12 изображена экспериментальная зависимость ТКС от удельного сопротивления твердых растворов  $\text{SmS}_{1-x}\text{Se}_x$ , где точки — ТКС при комнатной температуре, «усы» — пределы изменения ТКС в климатическом интервале температур, верхний предел соответствует  $-50$ , нижний  $+50^\circ\text{C}$ , штриховкой отмечена область, отвечающая приемлемым для практического использования значениям  $\rho$  и ТКС. Как видим, практический интерес представляют составы с  $0,1 < \rho < 3,7 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ , что соответствует  $0,12 < x < 0,37$ , а соответствующие им давления фазового перехода полупроводник — металл, определяющие верхний предел измеряемых давлений, лежат в интервале от 1000 до 2000 МПа.

В заключение речь пойдет об особенностях, которые определяют специфику редкоземельных полупроводников, заключающуюся, прежде всего, в возможности управления их характеристиками в широких пределах.

Подобной особенностью является наличие так называемого «самолегирования», присущего лишь редкоземельным полупроводникам [31]. В запрещенной зоне находятся  $f$ -уровни редкоземельного металла (самария), играющие роль примесных донорных уровней с большой концентрацией  $\sim 10^{22} \text{ см}^{-3}$ . Благодаря наличию столь мощного источника электронов проводимости удается введением малого количества донорных примесей, практически не влияющих на общую структуру материалов, достигать столь высоких значений концентраций электронов в зоне проводимости, что подвижность их начинает падать и



ТКС определяется уже не концентрацией электронов, а их подвижностью; в то же время величина  $K$  всегда определяется концентрацией. Это позволяет допированием варьировать величину ТКС, доводя ее до нулевого значения с любой требуемой точностью при сохранении большой величины  $K$ . Например, такая возможность была реализована в твердых растворах  $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$  при малых значениях  $x$ . [5, 6]

Другой особенностью зонной структуры рассматриваемых тензочувствительных материалов является наличие не одного, а нескольких донорных уровней с большими деформационными потенциалами относительно дна зоны проводимости, ответственных за величину коэффициента  $K$  при различных температурах (см. рис 1.5). Варьируя их концентрацию и глубину залегания, можно существенно изменять величину коэффициента тензочувствительности и температурного коэффициента тензочувствительности при различных температурах.

### **Выводы.**

На основании проведенного анализа современного состояния литературы по теме диссертации можно выделить несколько направлений ее возможного дальнейшего развития.

1. Изучение электронной зонной структуры полупроводниковых тонких поликристаллических пленок  $\text{SmS}$  и материалов на его основе.
2. Измерение барического сдвига донорных уровней в монокристаллах и тонких пленках  $\text{SmS}$  для подтверждения существующей модели фазового перехода полупроводник- металл в моносulfиде самария.
3. Исследование электрических свойств тонких пленок и тонкопленочных структур на основе  $\text{SmS}$  и влияния на эти свойства фазового перехода полупроводник – металл, индуцируемого в приповерхностном слое при полировке образца.
4. Проведение исследования поведения коэффициента тензочувствительности в тонких поликристаллических пленках твердых растворов  $\text{SmS-EuS}$ .

5. Предпринять попытку обнаружения термовольтаического эффекта в образцах SmS, создав в них механически напряженное состояние с градиентом величины деформации.

## **Глава 2. Методика эксперимента. Измерения электрических параметров SmS.**

### **2.1 Образцы**

Для проведения экспериментов были изготовлены образцы с различными составами. Цикл изготовления образцов включал в себя синтез материала, подготовку его к напылению, также сам процесс напыления. Так как синтез монохалькогенидов Sm происходит аналогично, рассмотрим его на примере моносульфида самария. Известно несколько способов получения SmS. Для изготовления образцов для настоящей работы были использованы следующие:

- а) синтезом из простых веществ;
- б) диффузионной реакцией в твердой фазе.

#### **2.1.1 Синтез из простых веществ**

Этот метод получил довольно широкое распространение в лабораторных условиях [55]. Он предоставляет возможность получить вещество известного состава, а также кристаллы. Чистота конечных продуктов определяется чистотой исходных веществ, так как возможность загрязнения синтезируемого вещества материалом реакционного сосуда сведена до минимума. Синтез соединения осуществляется в три этапа. Весь цикл препаративных работ – размельчение металла и его взвешивание, брикетирование образцов – проводят в среде инертного газа.

На первом этапе редкоземельный металл (Sm) и халькоген (S) нагревают не выше 550-700 °С. Sm в виде мелкой стружки загружают в ампулу из термостойкого стекла. Для предотвращения бурной реакции между расплавленной серой и самарием их изолируют в ампуле от непосредственного контакта. Ампулу заполняют водородом, запаивают и медленно нагревают (в присутствии водорода взаимодействие Sm с S заметно ускоряется). Нагрев прекращают, когда образуется однородный по внешнему виду тонкий 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%).

На третьем этапе образцы снова размалываются, брикетируются и отжигаются при  $T=1600-1900$  °С (гомогенизирующий отжиг).

### 2.1.2. Диффузионная реакция в твердой фазе.

Сущность способа состоит в том, что в процессе выдержки в течение времени  $t$  брикетированной смеси компонентов при температуре  $T$  в атмосфере инертного газа атомы Sm не имеют возможности покинуть область взаимодействия[55]. В данном методе берутся 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  $t$ , необходимого для диффундирования атомов самария в  $Sm_2S_3$ :

$$t=n \cdot L^2 \cdot \exp(m/T) \quad (2.1)$$

где  $t$  - [s],  $T$  - [K]

$n = 4 \cdot 10^{-2}$  [s/мкм<sup>2</sup>];  $m = 9/4 \cdot 10^{-4}$  [K]

$n$ ,  $m$  - эмпирические коэффициенты

$L$  - максимальный поперечный размер зерен порошка  $Sm_2S_3$

### 2.1.3. Выращивание кристаллов SmS

Монокристаллы SmS могут быть выращены в виде крупных монокристаллов методом направленной кристаллизации в тиглях. Причем из-за большой упругости пара моносulfида самария монокристаллы удастся вырастить в герметично закрытых (заваренных) тиглях [56, 57].

Для плавления SmS требуется: температура 2300-2400 °С, инертный газ или высокий вакуум ( $\geq 10^{-4}$  mm Hg). Значительные удобства по сравнению с печью сопротивления дает индукционный нагрев. Собственно печь с индуктором состоит из кварцевой ампулы и нагревателя, изготовленного из тантала или молибдена (рис. 2.1). Снаружи ампулы устанавливается индуктор, который может быть введен внутрь ампулы или специальной кварцевой камеры.

Тигель загружается в ампулу таким образом, что его стенки не касаются стенки ампулы. Уменьшение радиальных тепловых потерь достигается применением экранов. Ампулу опускают медленно через зону высокочастотного индуктора. При малых скоростях роста (вытягивания) образуются плотные крупнокристаллические слитки[58].

#### **2.1.4. Получение тонкопленочных структур**

В настоящее время известно несколько способов получения тонких пленок SmS. Ниже приведены основные:

- Термическое испарение из разных источников. Главным недостатком данного метода является необходимость в очень тщательном поддержании стабильных температур испарителей. При отсутствии стабильности в полученной пленке наблюдается существенное отклонение от стехиометрического состава. [59, 60]

- Лазерное напыление. При лазерном распылении получают пленки, состоящие из чрезвычайно мелких кристаллитов( $d \leq 100 \text{ \AA}$ ). Это приводит к возникновению большого количества дефектов и, вследствие этого, к высокой доле прыжковой проводимости в механизме электропереноса. В результате полезные полупроводниковые свойства пленки шунтируются прыжковой проводимостью. [61, 62]

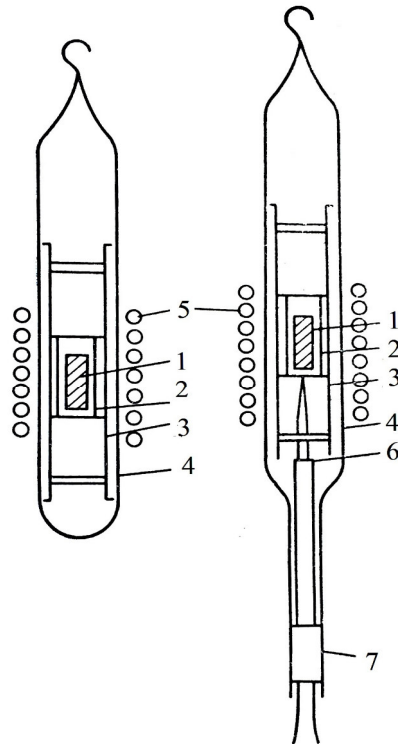


Рис. 2.1. Устройство для плавки и вытягивания монокристаллов.

1-образец; 2- танталовый тигель; 3- нагреватель; 4- кварцевая ампула; 5- индуктор; 6- термopара; 7- пробка

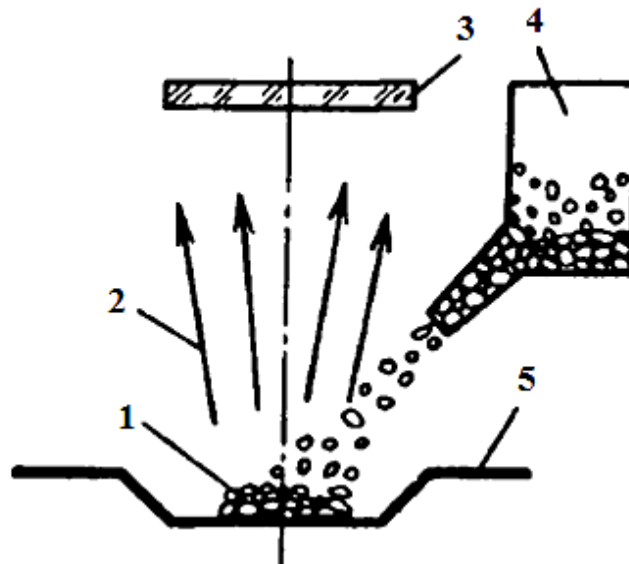


Рис. 2.2. Метод дискретного испарения:

1- испаряемый порошок; 2 -пары наносимого вещества; 3 – подложка; 4 - дозатор; 5 - ленточный испаритель

Для получения пленок с составом, соответствующим составу исходного материала, нами бы применен метод микродозирования (дискретное или взрывное испарение). (Рис. 2.2) Подробно метод изложен в литературе [63, 64]. Этот метод является наиболее удобным, отработанным и применяется на практике.

Суть этого метода состоит в том, что из дозатора 4 на ленточный разогретый испаритель 5 дискретно сбрасываются небольшие порции порошка 1 испаряемого сплава с размерами частиц 100— 300 мкм. Испарение микродоз происходит практически мгновенно и полностью, в результате чего на подложке 3 последовательно осаждаются очень тонкие слои. В пределах каждого слоя наблюдается неоднородный состав (вследствие фракционирования сплава), однако уже в процессе нанесения взаимной диффузией атомов составляющих компонентов выравнивается концентрация каждого из них по толщине пленки.

Достоинством его является также отсутствие загрязнений пленки материалом испарителя (малое время контакта микродозы сплава с испарителем).

Здесь этот метод изложен с учетом особенностей моносulfида самария. Процесс получения тонкопленочного резистора можно разбить на три этапа: 1) дискретное напыление; 2) нанесение контактов; 3) создание защитного слоя.

Рассмотрим подробнее дискретное напыление в вакууме. Величина вакуума составляет  $10^{-5} \div 10^{-6}$  mm Hg. Вещество испаряется, попадая на испаритель. Испарителем является танталовая лодочка. Температура испарения SmS 2500 °C. Температура лодочки такова, что SmS находится в жидкой фазе очень короткое время, менее  $10^{-3}$  сек. Ниже приведена схема устройства, которое было использовано при изготовлении образцов (рис. 2.3).

В качестве испаряемого вещества используется порошок SmS. Его можно получить двумя способами из материала, синтезированного методами, изложенными выше с последующим дроблением.

Этот порошок помещают в специальный бункер, снабженный вибратором, который прикрепляется непосредственно к бункеру. Из него порошок сыпется непосредственно в направляющий желоб, по которому подается на лодочку (рис. 2.3).

Пары осаждаются на нагретую подложку через металлическую маску, задающую конфигурацию резистора или их совокупности. Напыляемые плёнки обычно имеют толщину от 0.1 до 0.8 мкм.

Следует отметить, что плёнки, получаемые по такой методике, имеют различные постоянные решётки в зависимости от режимов напыления ( $5,62 \div 5,97 \text{ \AA}$ ), что приводит к недостаточной воспроизводимости электрических параметров плёнок.

В качестве подложки могут быть использованы стекло, сапфир, сталь, покрытая слоем SiO, либо любое другое вещество выдерживающее температуру 300 °C в вакууме. Хорошей комбинацией является: сталь, SiO и SmS, - поскольку их коэффициенты линейного расширения близки по величине (таб. 2.1).

Таблица 2.1

<b>Вещество</b>	<b>Коэффициент теплового линейного расширения, град<sup>-1</sup></b>
Сталь	$\approx(11 \div 11.9)10^{-6}$
SmS	$12 \cdot 10^{-6}$
SiO	$\approx 10 \cdot 10^{-6}$

Было установлено, что пленки, сконденсированные на подложке, температура которой меньше 250 °C, плохо формируются, имеют сажистый характер и плохую адгезию.



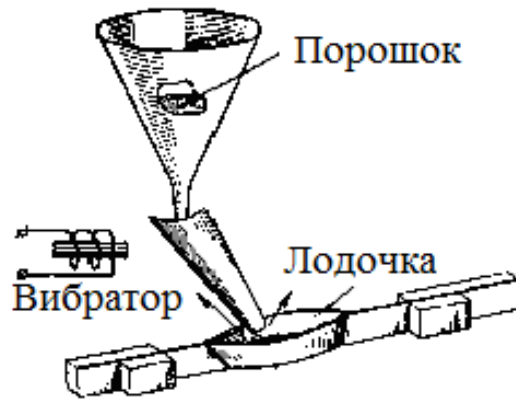


Рис. 2.3. Устройства для получения тонких плёнок сплавов методом дискретного испарения

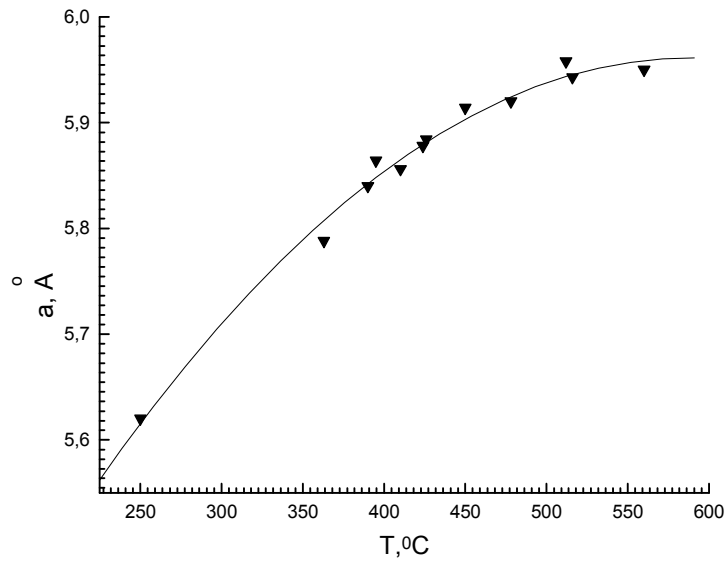


Рис. 2.3. Зависимость параметра кристаллической решётки  $a$  плёночных резисторов из SmS от температуры подложки при напылении.

Основным параметром, определяющим электрические свойства пленок SmS, является параметр кристаллической решетки. При разной температуре подложки образовавшиеся пленки имеют разный параметр кристаллической решетки (рис. 2.3)[31, 65].

Состав напыленных пленок  $Sm_{1-x}Eu_xS$  и их соответствие заявленным соотношениям компонентов исследовался с помощью спектрального анализатора электронного микроскопа JEOL JSM 6610. Задача для пленок  $Sm_{1-x}Eu_xS$  состояла в том, чтобы проверить реальное процентное содержание Eu. Маппинг показал, что равномерное распределение элементов. Относительное процентное содержание Eu и Sm  $\frac{Eu}{Eu+Sm}$  в целом соответствует закладке. В таблице 2.2 показано процентное содержание элементов измеряемых в нескольких точках пленки состава  $Sm_{0,75}Eu_{0,25}S$ .

Таблица 2.2

№	O	S	Sm	Eu	total(mass%)	Sm+Eu	X расчёт
1	2.4	12.25	63.6	21.74	100	85.34	0.2547
2	2.94	12.63	61.8	22.64	100	84.44	0.2681
3	1.66	12.22	64.83	21.28	100	86.11	0.2471
4	1.1	12.99	64.25	21.66	100	85.91	0.2521
5	2.71	13.05	64.58	19.65	100	84.23	0.2332
6	1.92	12.13	64.93	21.03	100	85.96	0.2446
7	2.57	11.92	63.66	21.85	100	85.51	0.2555

## 2.2 Измерение электрических параметров

### 2.2.1 Коэффициент тензочувствительности.

Чувствительностью тензорезистора называется относительное изменение его выходного сигнала к вызвавшему его изменению относительной деформации, направленной вдоль главной оси тензорезистора, при фиксированных значения влияющих величин. Коэффициент тензочувствительности вычисляется по формуле (1.2).

Измерение тензочувствительности производилось на установке (рис.2.4), блок образца которой показан на рис.2.5.

Тензорезисторы приклеивались эпоксидным компаундом к балке с известным модулем Юнга, деформация которой осуществлялась четырьмя ножами, т.о., чтобы в области приклейки подложки деформация была постоянной.

Величина деформации определялась по формуле:

$$\varepsilon = \frac{3Fc}{bh^2} \cdot \frac{1}{E}, \quad (2.2)$$

где F- приложенное напряжение, E- модуль Юнга материала балки. Геометрические параметры b, c и h показаны на рис.2.5.



Рис.2.4 Экспериментальная установка по измерению коэффициента тензочувствительности

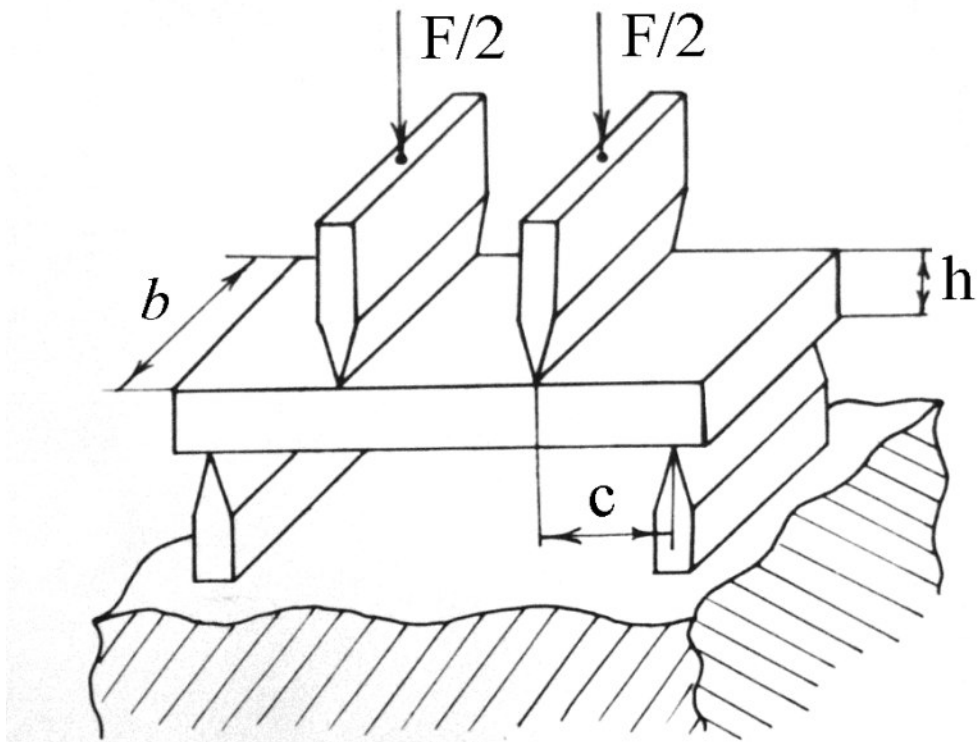


Рис. 2.5. Блок образца установки, изображенной на рис. 2.4.

### 2.2.2 Барический коэффициент сопротивления

Для изучения влияния гидростатического сжатия на электропроводность и термической зависимости электропроводности применялась малогабаритная поршневая камера фиксированного давления, конструкция которой приведена на рис.2.6 а[66].

Корпус камеры I изготовлен из стали 40X13. Наружный диаметр камеры - 32 мм, внутренний - 8 мм.

Давление в камере создается следующим образом: усилие от пресса через поршень 10, толкатель 4 передается на поршень 3, который сжимает жидкость в рабочем канале камеры. Детали 3,4,10 изготовлены из стали ХВГ (HRC 56÷58). Давление в камере фиксируется поворотом болта 5 (40X13, HRC 40 ÷ 45) до упора в толкатель 4. В настоящей конструкции применен поршень, наконечник которого представляет собой две сопряженные конические поверхности с углами уклона  $\alpha = 7^\circ$  и  $\beta = 60^\circ$  (см. рис. 2.6 б). Прокладка 7 (БР-Б2), посаженная на наконечник поршня 3, развальцовывалась ударником 13 (сталь 45, HRC 35 ÷ 45). При этом материал прокладки, деформируясь в осевом и радиальном направлениях, обеспечивал предварительное уплотнение поршня.

Через многоканальный электроввод (детали 2,6;сталь ХВГ, HRC 39÷40) в камеру вводились термопарные (медь-константан) и измерительные провода. На хвостовике обращенного конуса 6 устанавливалась стойка 8 (оргстекло, эбонит), на которой монтировался образец 12 и датчик давления 11. Барический диапазон работы камеры - 0 ÷ 1,8 ГПа.

В качестве среды, передающей давление, применялась полиэтиленсилановая жидкость ПЭС-5[67], которая обеспечивает хорошую гидростатичность при комнатной температуре до давлений 2,0 ГПа.

Давление в камерах измерялось манганиновым манометром сопротивления. Катушка из манганиновой проволоки в эмалевой и шелковой изоляции диаметром 0,1 мм наматывалась бифилярно без рядовой укладки на корпус стойки для того, чтобы обеспечить свободный доступ к виткам жидкости, пе-

редующей давление. Сопротивление манганинового датчика является линейной функцией давления с точностью  $\sim 1\%$  до 1,6 ГПа и описывается формулой:

$$R(P) = R(0)(1 + kP) \quad (2.3),$$

где  $R(0)$  и  $R(P)$  - сопротивление датчика при атмосферном и высоком гидростатическом давлении  $P$ , соответственно;  $k$  - барический коэффициент манганина, который для различных датчиков может принимать значения, лежащие в интервале  $2 \cdot 10^{-5} \div 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ МПа}^{-1}$ . В настоящей работе применялись датчики с  $K = 2,47 \cdot 10^{-5} \text{ МПа}^{-1}$ .

Сопротивление датчика измерялось по стандартной четырехзондовой потенциометрической схеме на постоянном токе с точностью  $\geq \pm 0,01$  Ом, что обеспечивало точность измерения давления не хуже  $\pm 3$  МПа вплоть до давления 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. При каждом фиксированном значении давления строилась зависимость  $\ln [R(P)/R_0]$  от  $10^3/T$ , где  $R(P)$  и  $R_0$  — электросопротивление образца под давлением и при атмосферном давлении соответственно. На основании полученных зависимостей по стандартной методике определялись энергии активации электропроводности  $E_a$ :

$$E_a = 0.0865 \cdot \frac{\Delta \ln(R/R_0)}{\Delta(1000/T)}, \quad (2.4)$$

где  $E_a$  – энергия активации электронов в зоне проводимости в  $eV$ ,  $R/R_0$  – относительное электосопротивление при температуре  $T$  в  $K$ .

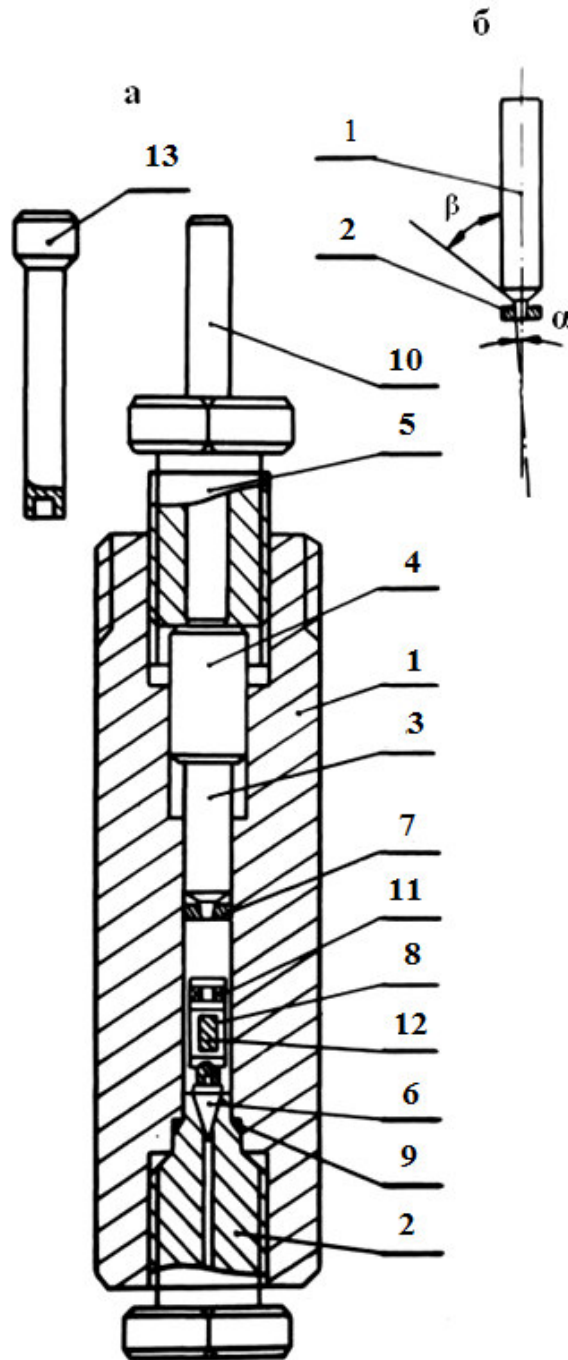


Рис.2.6. Конструкция автономной поршневой камеры высокого давления.

а - конструкция, примененная в настоящей работе, обозначения в тексте

б - конструкции поршня высокого давления: 1 - поршень, 2 - прокладка из БР-

Б2 - конструкция, примененная в настоящей работе.

### **2.2.3 Температурный коэффициент сопротивления**

Температурным коэффициентом сопротивления тензорезистора называется зависимость выходного сигнала тензорезистора от температуры. ТКС определялся по формуле (1.4).

Температурные коэффициенты тензо - и барорезисторов 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.

### **2.2.4 Температурный коэффициент тензочувствительности**

Измерения проводились на установке, представленной на рис. 2.4, 2.5. Однако для измерения ТКЧ установка была оснащена печью (2) для нагрева образцов. На рис. 2.7. представлен блок образца установки

В резервуар(1) заливалось масло, в которое погружался блок установки, изображенный на рис. 2.4. Далее с помощью печки(2) постепенно увеличивалась температура. В процессе роста температуры производилось измерение коэффициента тензочувствительности по методике, изложенной в 2.2.1

ТКЧ вычислялся по формуле (1.8).



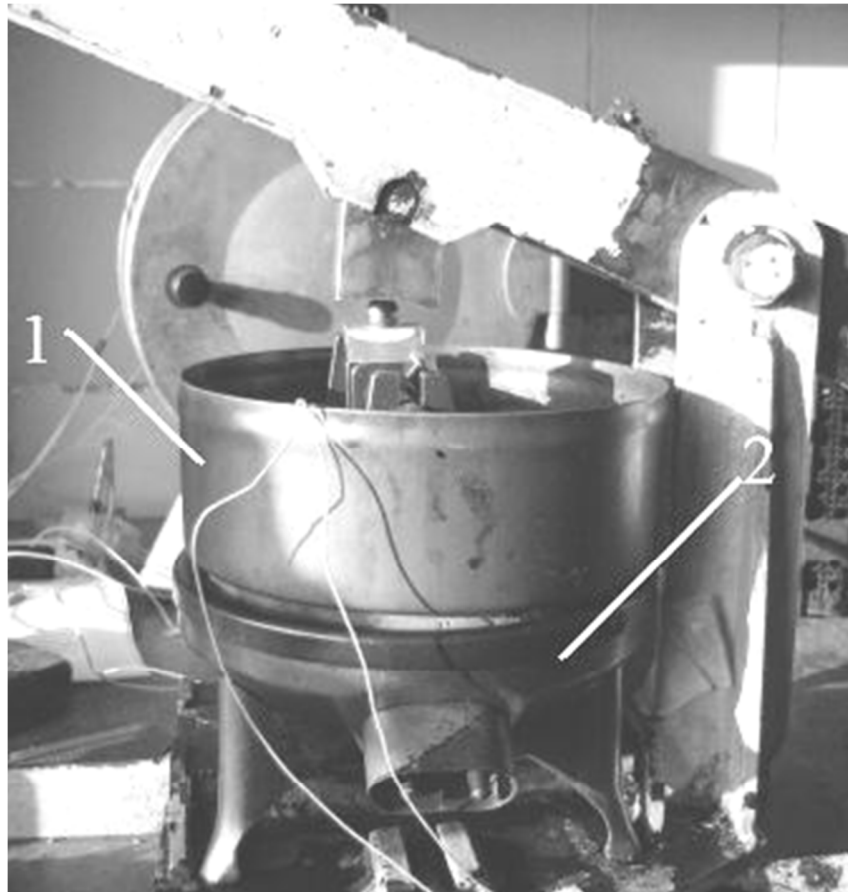


Рис.2.7 Экспериментальная установка по измерению температурного коэффициента тензочувствительности

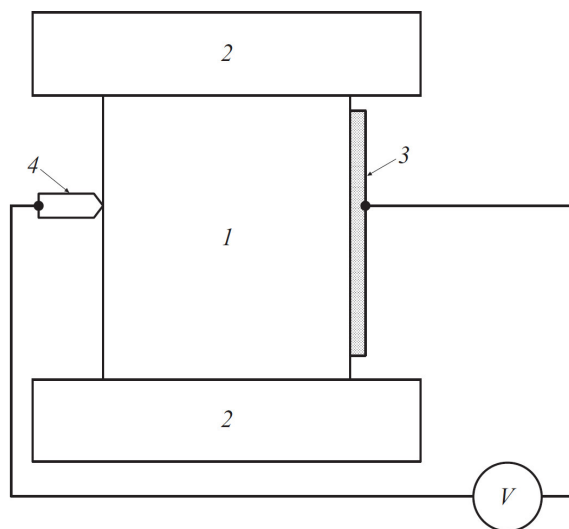


Рис. 2.8. Схема эксперимента по измерению термовольтаического эффекта

### **2.2.5 Определение энергии активации электронов проводимости в диапазоне температур 4,2-300 К.**

Поскольку в SmS стехиометрического состава подвижность электронов проводимости слабо зависит от температуры, определение энергии активации проводилось исходя из температурных зависимостей электросопротивления. 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 5V, 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 К оказалось ниже 120 k $\Omega$ , можно считать, что образцы в процессе исследований подключались в измерительную схему генератора стабильного тока  $I \approx 0.5 \text{ }\mu\text{A}$ . Вольт-амперная характеристика образцов  $U(I)$  до  $I = 10 \text{ }\mu\text{A}$ , 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.

### **2.2.6 Измерение термовольтаического эффекта.**

Эксперименты были проведены на поликристаллических образцах SmS стехиометрического состава с размерами 6 x 6 x 2 mm. Образцы были приготовлены по известной [29] методике: синтез из простых веществ Sm и S,

брикетирование, гомогенизирующий отжиг. Они имели обычные для поликристаллов SmS параметры: постоянная кристаллической решетки типа NaCl  $a = 5.96 \text{ \AA}$ , размер областей когерентного рассеяния рентгеновского излучения  $600\text{-}700 \text{ \AA}$ .

Схема проведения экспериментов представлена на рис. 2.8. Образец 1 помещался между двумя резистивными печками 2, нагреваемыми до одинаковой температуры. Выходной сигнал снимался с двух различных контактов: 3 — представлял собой медную пластину, прижатую к образцу, 4 — стальной покрытый медным сплавом индентор, который имел радиус закругления  $40 \text{ \mu m}$  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 съём 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.

### **Выводы.**

В большинстве случаев в работе оказалось возможным применение известных экспериментальных методик и стандартных приборов. Однако, иногда приходилось прибегать к оригинальным разработкам:

1. Разработана методика измерения барического сдвига энергетических уровней электронов, основанная на измерении энергии их активации при различных давлениях по зависимостям электросопротивления от температуры. Изготовлена камера высокого давления для таких измерений.
2. Разработана и реализована методика обнаружения и измерения термовольтаического эффекта при создании неравномерной деформации

в объемных образцах. Она основана на использовании в качестве одного из контактов сферического индентора.

3. Применена оригинальная методика измерения температурного коэффициента тензочувствительности(ТКЧ) тонкопленочных образцов

## Глава 3. Исследование электропереноса и зонной структуры моносльфидов с двухвалентными ионами РЗЭ.

### 3.1 Исследование примесных уровней в тонких поликристаллических пленках SmS.

Исследование электрических свойств тонких поликристаллических пленок SmS представляет интерес в связи с возможностью их применения для разработки тензорезисторов и преобразователей тепловой энергии в электрическую на основе обнаруженного в них термовольтаического эффекта, описанного в 1.1.6. Решающее значение для величины эффекта, а, следовательно, и эффективности преобразователей имеет структура примесных донорных уровней в пленках SmS. Подобного рода исследования уже проводились ранее в [68], однако ограниченность температурного интервала исследования, в частности, в сторону низких температур только до 77 К, не позволили прояснить вопрос строения примесных донорных уровней окончательно.

В данном разделе исследованы поликристаллические пленки SmS толщиной 0.5- 0.8  $\mu\text{m}$  на стеклянных ( $\text{SiO}_2$ ) подложках. Пленки были получены по методике взрывного испарения в вакууме [69] и имели параметры кристаллической решетки  $a = 5.91\text{-} 5.94 \text{ \AA}$ . Такие величины являются характерными для тонких поликристаллических пленок SmS и, как правило, они несколько меньше, чем для объемных образцов (5.97  $\text{\AA}$ ).

Для измерения температурных зависимостей электросопротивления ( $R$ ) пленок в диапазоне температур 4.2 — 440 К использовались две установки: стандартный гелиевый криостат для интервала 4.2-300 К, описанный в 2.2.5, и вакуумный термостат для температур 250-450 К.

Помимо температурных исследований изучались также частотные зависимости электросопротивления ( $R$ ) пленок SmS до 400 kHz в диапазоне давлений от 0.1 до 900 МПа при  $T = 300 \text{ K}$ . Гидростатическое сжатие испытуемых образцов осуществлялось в автономной камере высокого давления

в среде полиэтилсилоксановой жидкости ПЭС-5. Давление в камере измерялось резистивным манганиновым датчиком.

Методика измерений была подробно описана в 2.2.2.

На рис. 3.1, *a* представлена зависимость электросопротивления от температуры, а на рис. 3.1, *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. 3.1, *b* можно различить две области с различным поведением функции  $E_a(T)$ . При  $T < 250$  К наблюдается 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 примесных донорных уровней  $E_i$ , определенной различными методами на моно- и поликристаллических объемных образцах [31]. Поскольку в [31] 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. 3.1, *b*) доминируют забросы с примесных уровней  $E_i$  в локализованные 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. 3.2, *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 донорного 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. 3.3.

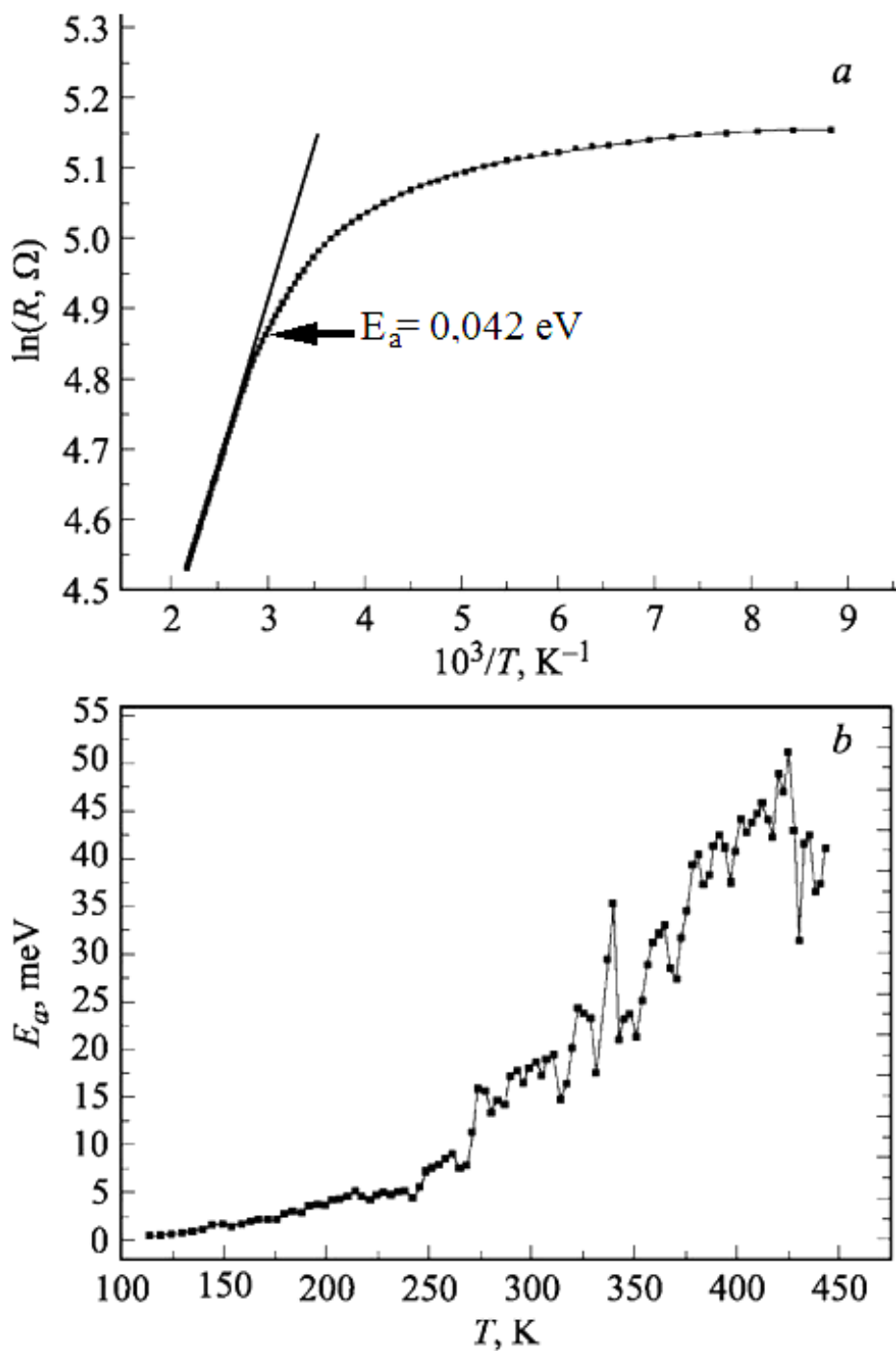


Рис. 3.1. а — температурная зависимость логарифма электросопротивления тонкой поликристаллической пленки SmS от обратной температуры (прямая линия — касательная к линейному участку зависимости  $\ln R(1/T)$  в высокотемпературной области; энергия активации свободных носителей тока, рассчитанная по углу наклона касательной,  $E_a = 0.042 \text{ eV}$ ). б — температурная зависимость энергии активации свободных носителей тока  $E_a$ .



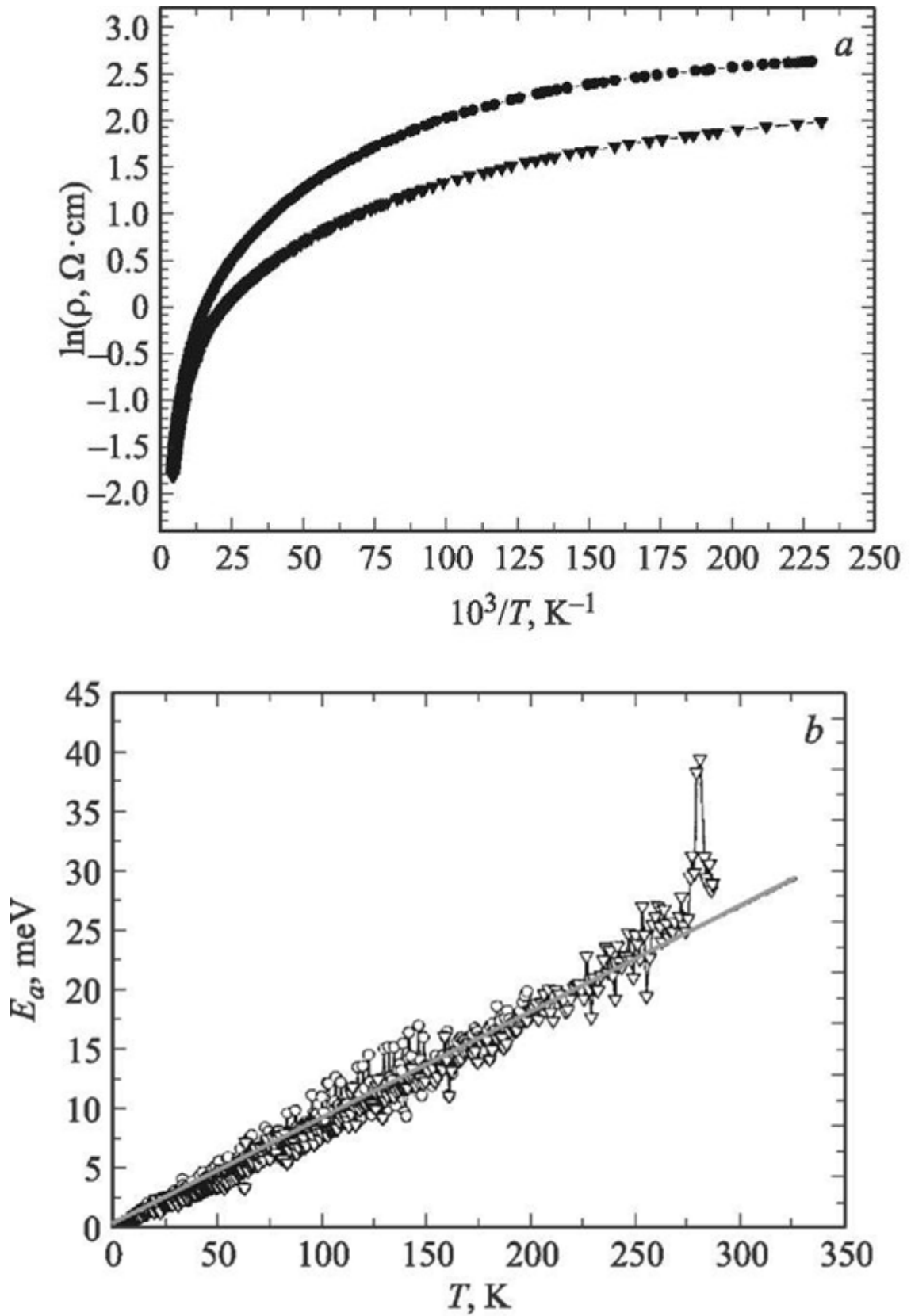


Рис. 3.2. а — зависимость логарифма удельного электросопротивления пленок SmS от обратной температуры. б — температурная зависимость

энергии активации носителей тока  $E_a$ .

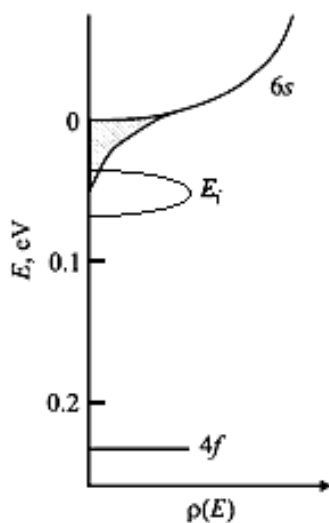


Рис. 3.3. Схема зонной структуры тонкой пленки SmS в области дна зоны проводимости ( $\rho(E)$  — плотность энергетических состояний) 4 f — уровни ионов самария, 6s — дно зоны проводимости.

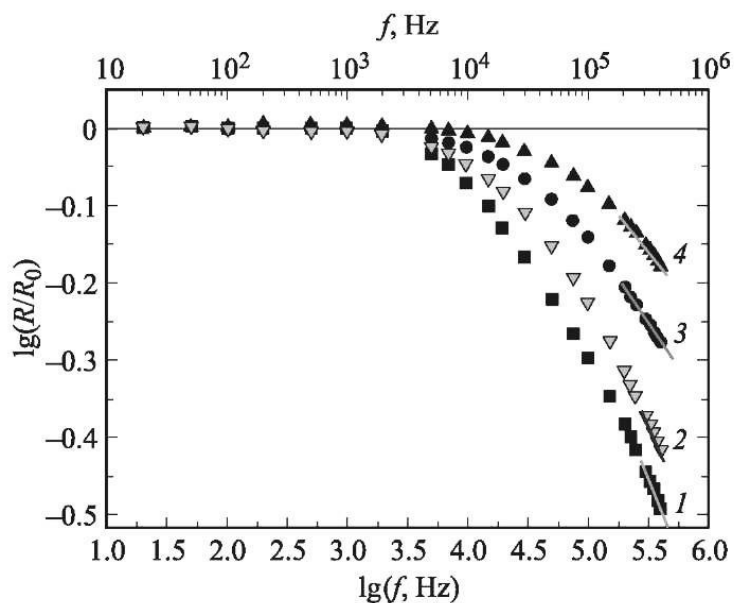


Рис. 3.4. Частотные зависимости логарифма относительного электросопротивления пленки SmS при различных гидростатических давлениях.  $P$ , МПа: 1 — 0.1, 2 — 300, 3 — 600, 4 — 900, прямые линии — касательные к зависимостям  $\lg [R(\lg f)/R_0]$  в высокочастотной области при различных давлениях; тангенсы углов наклона касательных равны соответственно, -0.43; -0.39; -0.25; -0.21;  $R_0$  — электросопротивление пленки при  $P = 0.1$  МПа.

На основании экспериментальных данных по исследованию удельного электросопротивления пленок SmS в низкотемпературной области (см. рис. 3.2, *a, b*) можно предположить наличие высокой концентрации электронов, 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 [70]. 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  $0.9$  GPa.

Рассмотрим полученные результаты, которые приведены на рис.3.4. Из представленных данных следует, во-первых, наличие прыжковой электропроводности в пленке и при атмосферном давлении и при  $0.9$  GPa, 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  $4 f$  -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  $E_i$

### 3.2 Электропроводность и зонная структура тонких поликристаллических пленок EuS.

Тонкие поликристаллические пленки SmS обладают существенным по величине тензорезистивным эффектом. Решающее значение для величины эффекта имеет структура примесных донорных уровней в указанных пленках, изученная нами в предыдущем разделе. С целью обнаружения максимально возможного коэффициента тензочувствительности представляет интерес изучение вариативных структур примесных уровней, например, в тонких поликристаллических пленках твердых растворов  $\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x\text{S}$ , а также EuS. Изучению последних и посвящен настоящий раздел. Исследования подобного рода ранее не проводились, поскольку предполагалось, что тонкие пленки EuS в парамагнитной области (при температурах  $T > 16.5$  К [29]) должны являться практически изоляторами в связи с тем, что глубина залегания  $4f$ -уровней ( $\sim 1.7$  eV) столь велика, что даже объемные образцы ведут себя как широкозонные полупроводники и обладают незначительной ( $10^{-8}$ - $10^{-10}$   $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  [29, 71]) электропроводностью. Однако, наши предварительные эксперименты показали, что высокая дефектность тонких поликристаллических пленок EuS приводит к заметной электропроводности, что обеспечивает возможность изучения в них процессов электропереноса.

Исследовались поликристаллические пленки EuS толщиной  $0.4\text{--}0.8\mu\text{m}$  на стеклянных ( $\text{SiO}_2$ ) подложках. Пленки были получены по методике взрывного испарения в вакууме так же, как и пленки SmS в 3.1. Они имели структуру типа NaCl и параметры кристаллической решетки  $a = 5.97\text{--}5.98$  Å. Эти величины несколько выше, чем у объемных образцов EuS ( $5.96$  Å [29]), однако достаточно близки к ним. Характерные размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) рентгеновского излучения пленок EuS находились в пределах  $200\text{--}230$  Å. Тонкие поликристаллические пленки SmS имеют такие же

величины ОКР, что может свидетельствовать об одинаковой степени дефектности тех и других образцов или, иными словами, о примерно одинаковой концентрации соответствующих редкоземельных ионов (Sm или Eu), находящихся вне регулярных узлов подрешетки металла. Величина удельного сопротивления материала пленок EuS находилась в интервале от 1 до 40  $\Omega \cdot \text{cm}$ .

Нами изучались температурные зависимости электросопротивления ( $R$ ) пленок в диапазоне температур 120—480 К. Измерения проводились в вакуумном термостате. Помимо этого мы изучали частотные зависимости электросопротивления  $R(f)$  пленок до частоты  $f = 400$  kHz при двух температурах (290 и 480 К), а также при двух значениях давления (0.1 и 700 МПа при  $T = 300$  К). Гидростатическое сжатие исследуемых образцов осуществлялось тем же методом, что и в 3.1. На рис. 3.5 а представлена зависимость электросопротивления пленки от обратной температуры, а на рис. 3.5 б — рассчитанная на ее основе путем численного дифференцирования температурная зависимость энергии активации проводимости  $E_a(T) = d \ln R(T) / d(1/T)$ .

На рис. 3.5, б можно различить две области с различным поведением функции  $E_a(T)$ . При  $T < 370$ К наблюдается монотонное увеличение энергии активации от величин, близких к нулю (при  $T = 120$ К  $E_a = 2.5 \cdot 10^{-3}$  eV) до  $E_a \sim 0.35$  eV при  $T = 370$ К. При  $T > 370$  К величина  $E_a$  изменяется значительно медленнее, достигая максимального значения  $E_a \approx 0.45$  eV при  $T = 460$  К. Следует отметить, что для объемных поликристаллических образцов EuS ранее были получены зависимости электросопротивления от обратной температуры [29, 71], в результате дифференцирования которых помимо энергии активации, связанной с 4  $f$ -уровнями (1.7 eV), были обнаружены энергии активации электронов проводимости с энергетических уровней в интервале 0.3-1.0 eV. Указанные энергии можно связать с возбуждениями электронов в зону проводимости с дефектных уровней ионов Eu, находящихся вне регулярных

узлов кристаллической решетки EuS. Аналогичная ситуация наблюдается в SmS, где имеются 4 *f*-уровни ионов Sm, находящиеся в регулярных узлах кристаллической решетки (0.23 eV), и энергетические уровни ионов Sm, находящиеся вне регулярных узлов решетки (0.03-0.06 eV).

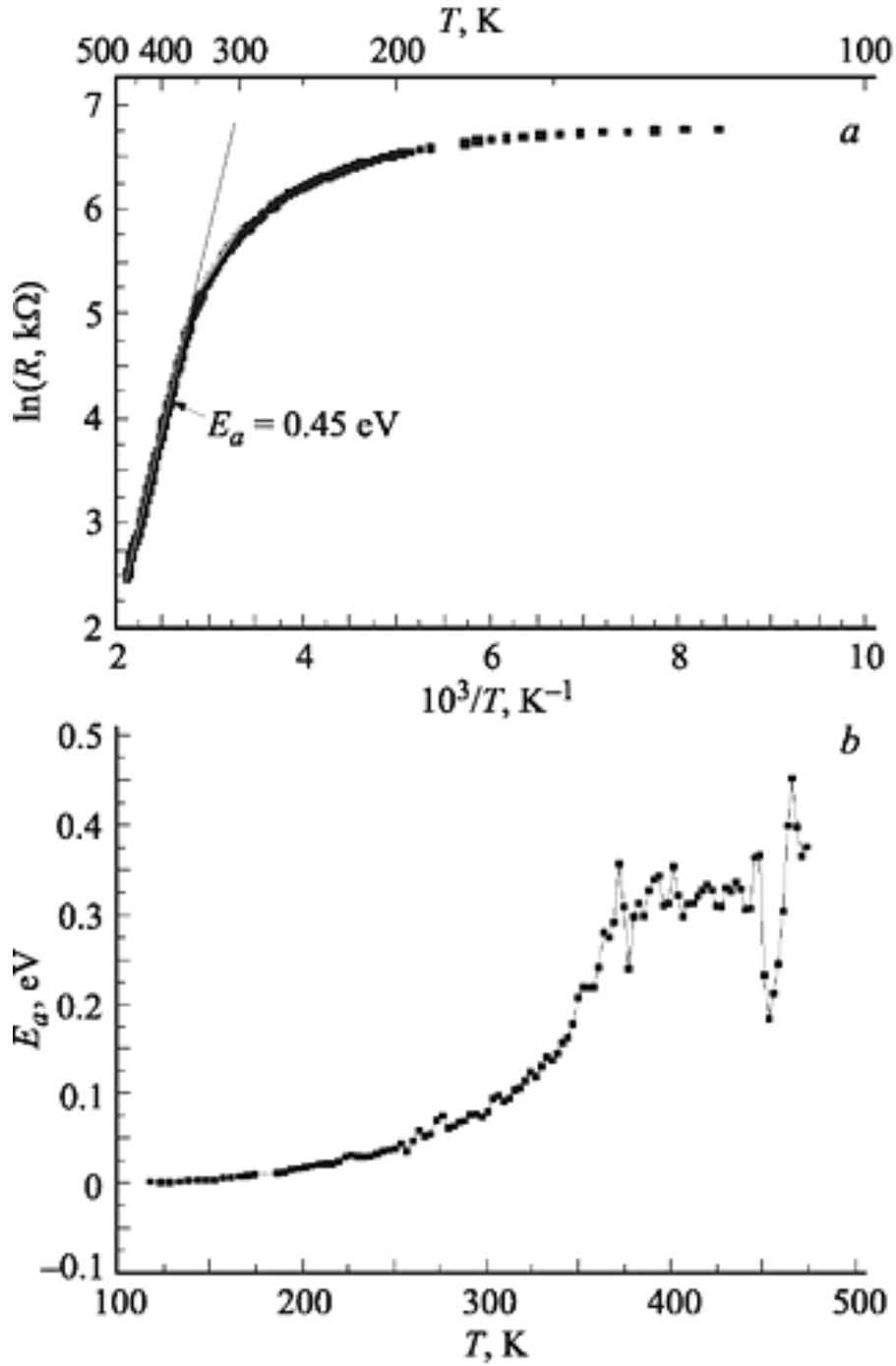


Рис. 3.5. Зависимость электросопротивления пленки EuS от обратной температуры (а) и рассчитанная на ее основе температурная зависимость энергии активации свободных носителей тока (b).

Дальнейшая задача состояла в изучении особенностей энергетических уровней ответственных за электроперенос в низкотемпературной области исследования (120-370 К). Если продолжать аналогию с пленками SmS, то в этой области температур должна иметь место прыжковая проводимость. С целью проверки этого предположения нами была измерена частотная зависимость электросопротивления пленки EuS при комнатной температуре  $T = 290$  К (рис. 3.6).

Из рисунка видно, что пленка имеет ярко выраженную частотную зависимость электросопротивления, характерную для прыжковой проводимости и описываемую соотношением  $R \sim f^{-s}$ , где  $f$  — частота, а  $s \approx 0.8$  — степенной показатель [72]. Полученные результаты дают основания полагать, что электропроводность в тонких поликристаллических пленках EuS во всем рассматриваемом интервале температур имеет комбинированный механизм, включающий зонную и прыжковую проводимости. При этом низкотемпературный интервал соответствует в основном прыжковой проводимости электронов между локализованными состояниями вблизи дна зоны проводимости, а в высокотемпературной части (рис. 3.5,*b*) доминируют забросы с примесных уровней  $E_i$  в локализованные состояния вблизи дна зоны проводимости, а затем и в саму зону проводимости. Рост энергии активации при увеличении температуры от 120 до 370 К обусловлен включением в процессы электропереноса электронов, эмитированных со все более глубоких локализованных состояний и повышение уровня Ферми с ростом температуры. Величина  $E_a \approx 2.5 \cdot 10^{-3}$  eV при этом характеризует расстояние между уровнем  $E_i$  и окончанием области локализованных состояний. Иными словами, „хвост“ плотности локализованных состояний начинается практически от указанных уровней. В этом случае зонную структуру пленок можно изобразить так, как показано на рис. 3.7.



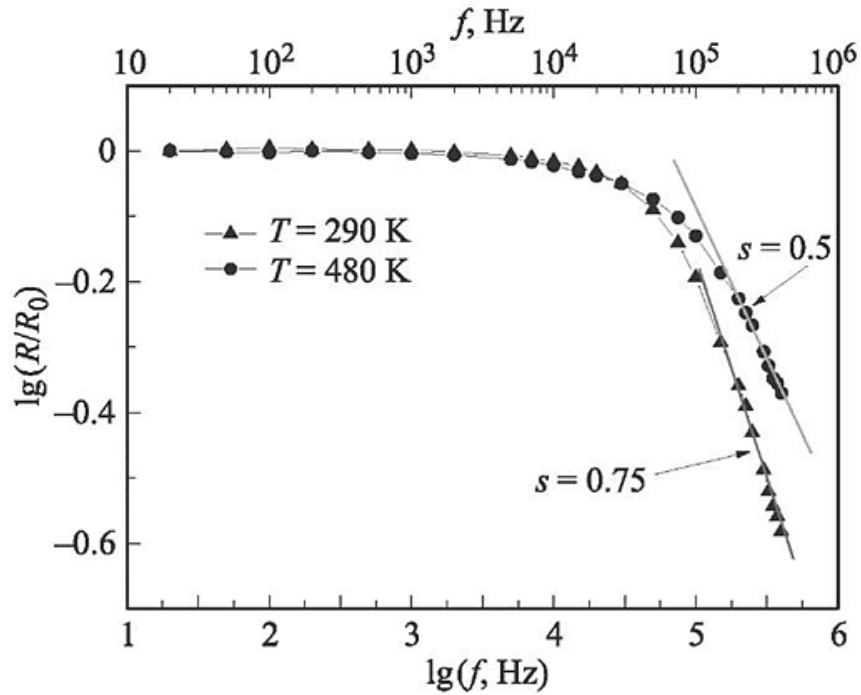


Рис. 3.6. Частотные зависимости логарифма приведенного электросопротивления пленки EuS при температурах 290 и 480 К. Отрезки прямых — линейные аппроксимации частотных зависимостей логарифмов приведенного электросопротивления, которым соответствуют расчетные значения показателя  $s$  степенной зависимости электросопротивления (указаны около прямых).

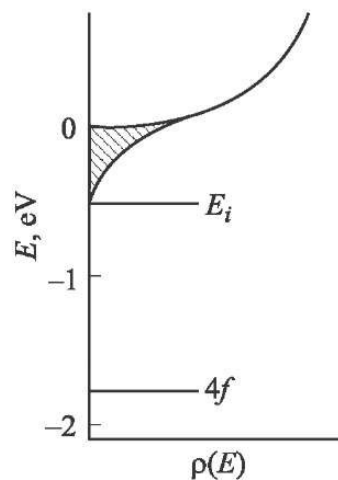


Рис. 3.7. Схема строения дна зоны проводимости и примесных уровней пленок EuS.

Для подтверждения наличия в пленках EuS комбинированной электропроводности была исследована частотная зависимость электросопротивления при максимальной исследованной температуре  $T = 480$  К (рис. 3.6). Из представленных данных следуют два факта. Первый заключается в том, что в пленках EuS существует заметная прыжковая электропроводность как при комнатной температуре, так и при  $T = 480$  К; второй — в том, что с ростом температуры наблюдается уменьшение доли прыжковой проводимости в электропереносе, о чем свидетельствует уменьшение наклона частотной зависимости электросопротивления. Полученные результаты вполне объяснимы, поскольку при повышении температуры увеличивается количество электронов, активированных в зону проводимости с донорных примесных уровней  $E_i$ . Зонные электроны благодаря более высокой подвижности шунтируют прыжковую проводимость.

Поскольку тонкие поликристаллические пленки EuS и SmS имеют сходные механизмы электропереноса, были все основания полагать, что пленки EuS обладают также высокой чувствительностью электросопротивления к давлению. С целью проверки этого предположения нами были проведены измерения электросопротивления пленок EuS при одноосной деформации и при гидростатическом сжатии. Оказалось, что коэффициенты тензочувствительности  $K = \Delta R / (R \cdot \varepsilon)$  ( $\varepsilon$  — относительная деформация пленки, наклеенной на изгибающуюся стальную балку), полученные на различных образцах, имели крайне низкие для полупроводникового материала значения, лежащие в пределах 2.5-4.7. Барические коэффициенты сопротивления всестороннего сжатия  $\beta = \partial(\ln R) / \partial P$  для двух пленок из исследуемой партии оказались равными -0.135 и -0.159  $\text{GPa}^{-1}$ . Зависимости электросопротивления этих пленок EuS от давления гидростатического сжатия представлены на рис. 3.8. В результате проведенных экспериментов установлено, что величины  $K$  и  $\beta$

для тонких поликристаллических пленок EuS примерно на порядок ниже характерных для пленок SmS.

Для объяснения полученных результатов нами были измерены частотные зависимости электросопротивления пленки EuS при двух давлениях: атмосферном и 700 МПа (рис. 3.9). Из представленных данных следует, что электроперенос в тонких поликристаллических пленках EuS осуществляется преимущественно по прыжковому механизму. Прыжковая проводимость слабо зависит от давления и деформации, так как главную роль здесь играет геометрический фактор, определяющий среднее расстояние между центрами локализации электронов. По этой причине коэффициенты тензочувствительности, определяемые прыжковой проводимостью, имеют такие же величины, как у металлов ( $K \sim 2$ ), что мы и наблюдаем в пленках EuS.

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

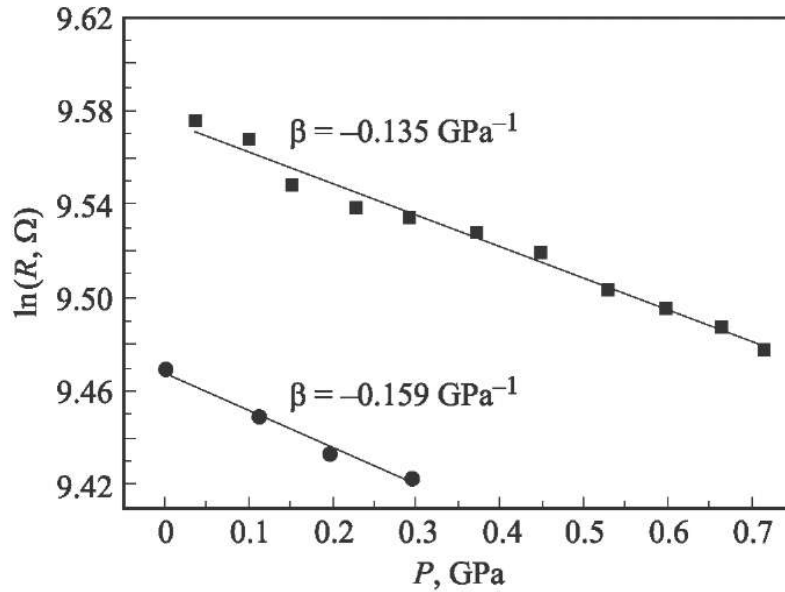


Рис. 3.8. Барические зависимости логарифма электросопротивления пленок EuS.

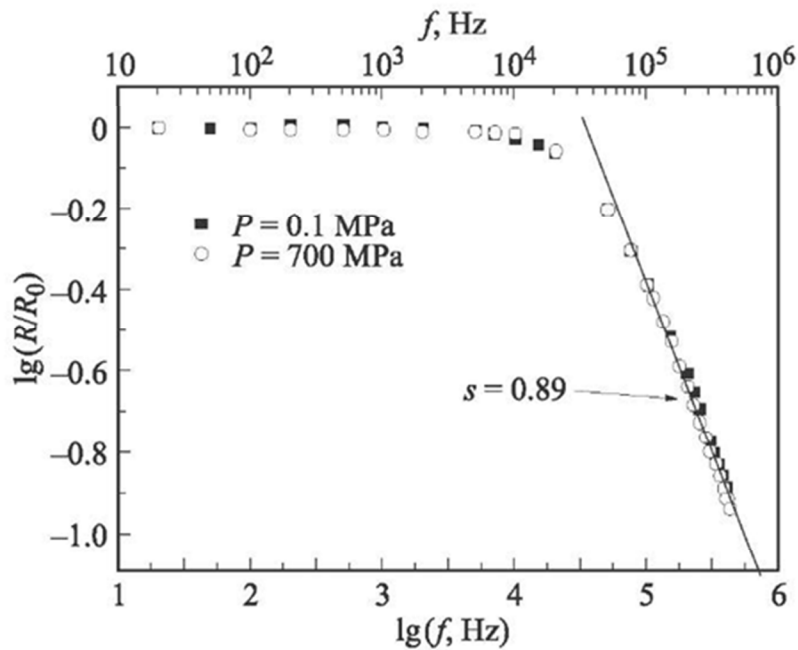


Рис. 3.9. Частотные зависимости приведенного электросопротивления пленки EuS при давлениях 0.1 МПа и 700 МПа. Отрезок прямой — линейная аппроксимация частотной зависимости логарифма приведенного электросопротивления при  $P = 0.1 \text{ МПа}$ , которой соответствует расчетное значение показателя  $s$  степенной зависимости электросопротивления от частоты.

### 3.3 Исследование электрических параметров тонких пленок твердых растворов состава $\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x\text{S}$ .

Как уже было описано в 1.2.1 основными недостатками существующих металлических тензорезисторов является их малый коэффициент тензочувствительности, приводящий к понижению чувствительности измерений. Напомним, что коэффициент тензочувствительности  $K$  определяется как отношение относительного изменения электросопротивления тензорезистора  $\Delta R/R$  к величине относительной деформации  $\varepsilon$ ,  $K=(\Delta R/R)/\varepsilon$ .

Настоящее исследование является продолжением исследований, проводимых ранее [73, 74]. Исследованные ранее макеты тензорезисторов для измерения деформаций имели тензочувствительный слой, выполненный в виде тонкой поликристаллической плёнки сульфида самария –  $\text{SmS}$ . Конструкция его представляет собой диэлектрическую подложку, на которую нанесён тензочувствительный слой из  $\text{SmS}$  и металлические контактные площадки, к которым припаяны токовыводы. При деформировании подложки деформируется также слой  $\text{SmS}$ , логарифм электросопротивления которого изменяется прямо пропорционально деформации. Это изменение электросопротивления фиксируется электронной аппаратурой.

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.

Вместо слоя  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ln}_x\text{S}$ , где  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}, \text{Y}$  или  $\text{Sm}_{1-z}\text{S}$  (как в [73, 74]) был использован слой твердого раствора  $\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x\text{S}$  [75]. 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. Образцы были изготовлены согласно методикам, изложенным в 2.1. Условия напыления всех пленок были идентичны: температура подложки  $460^\circ\text{C}$ , 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 рентгеноспектрального флуоресцентного анализа, имевшего точность  $\sim 10\%$ . Для измерения коэффициента тензочувствительности и температурного коэффициента сопротивления полученные образцы были приклеены на металлическую балку с известным модулем Юнга. Измерения проводились по методике, подробно изложенной в 2.2.1 и 2.2.3. На рис. 3.10 приведено семейство кривых зависимости приведенного электросопротивления от деформации. В таблице № 3.1 приведены значения параметров, полученные при измерении нескольких образцов тонких поликристаллических плёнок  $\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x\text{S}$ .

Таблица № 3.1

Состав	x	K	R, Ом
<b>Sm<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>S</b>	0,17	7	480
	0,20	12	700
	0,25	94	3020
	0,33	64	14400
	0,50	50	2290
	1,0	8	8850
<b>SmS</b>	0	38	810

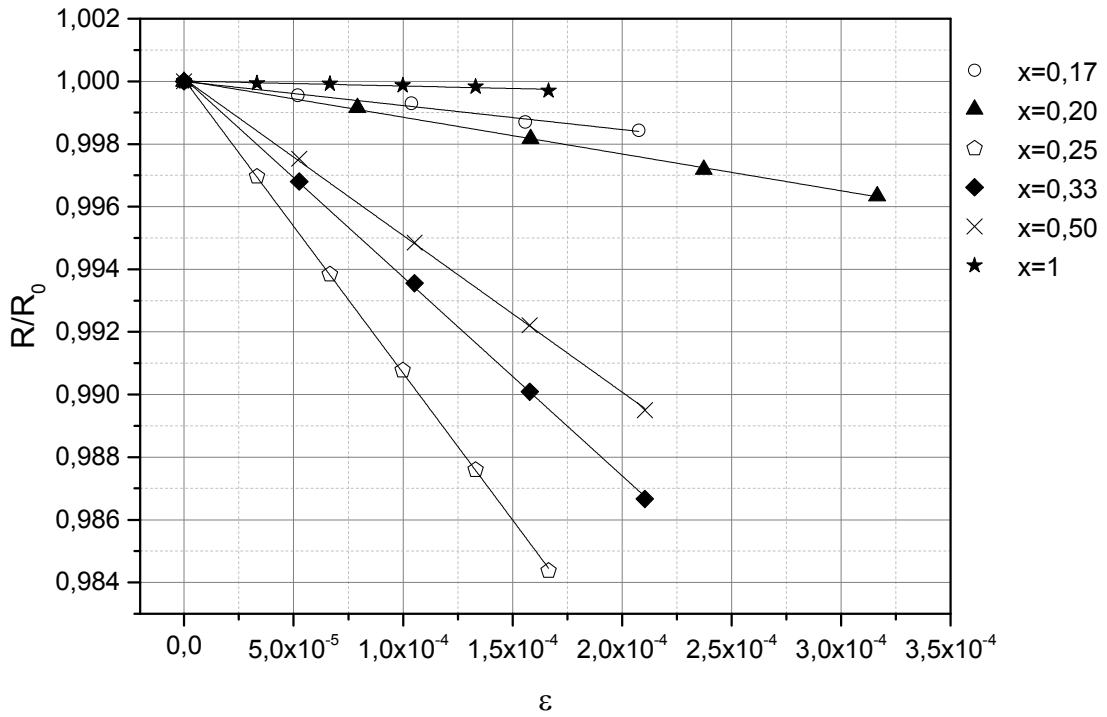


Рис. 3.10. Зависимости приведенного электросопротивления исследуемых образцов тонких поликристаллических пленок  $Sm_{1-x}Eu_xS$  от приложенной деформации для различных значений  $x$ .

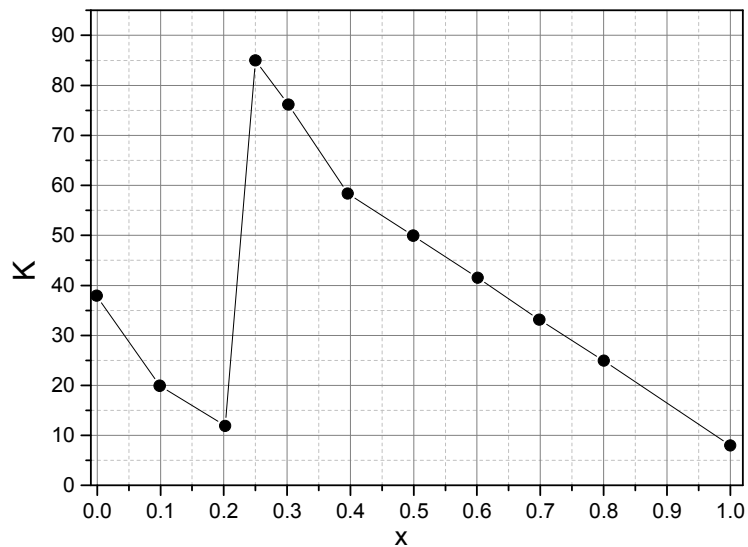


Рис. 3.11. Зависимость величины  $K$  от величины  $x$  в  $Sm_{1-x}Eu_xS$

Полученные результаты показывают, что вследствие использования слоя твердого раствора  $\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x\text{S}$  при определенных значениях  $x$  происходит увеличение коэффициента тензочувствительности,  $K$ . Для подтверждения полученных результатов была изготовлена еще одна партия образцов тонких пленок  $\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x\text{S}$ . Результаты измерений коэффициентов тензочувствительности приведены на рис. 3.11. Из них также следует, что  $K$  достигает максимальных значений при  $x=0,25$ . Механизм этого увеличения заключается в следующем. Электроперенос в тонких пленках  $\text{SmS}$  и твердых растворах на его основе имеет двоякий характер. Во-первых, электроперенос осуществляется за счет электронов, находящихся в зоне проводимости (зонная составляющая). Во-вторых, он осуществляется за счет прыжковой проводимости, когда электроны перескакивают с одного локализованного состояния на другое, соседнее [76, 77]. Удельная электропроводность при этом выражается следующей формулой, справедливой для любых полупроводников с комбинированным процессом электропереноса:

$$\sigma = en_1u_1 + en_2u_2 \quad (3.1),$$

где  $n_1$  и  $u_1$  – концентрация и подвижность электронов в зоне проводимости;  $n_2$ ,  $u_2$  – концентрация и подвижность перескоковых электронов (прыжковая составляющая).

При малом количестве  $\text{Eu}$  большую роль в процессе электропроводности в  $\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x\text{S}$  играет прыжковая проводимость, как это имеет место и в  $\text{SmS}$  [76]. При увеличении количества  $\text{Eu}$  доля прыжковой проводимости уменьшается, и величина первого слагаемого в формуле становится больше второго. Это происходит потому, что ионы европия, в отличие от ионов всех остальных лантаноидов, могут находиться в моносulfиде только в двухвалентном состоянии, а для наличия прыжковой проводимости необходимо наличие и двухвалентных, и трехвалентных ионов. Таким образом, ионы  $\text{Eu}^{2+}$  лишь увеличивают расстояние между соседними ионами самария и тем самым уменьшают прыжковую составляющую. Следовательно, зонная проводимость все меньше шун-



тируется прыжковой. И где-то в области  $0.2 < x < 0.25$  прыжковая составляющая вообще перестает существовать (см. рис. 3.11). Мы имеем скачок величины  $K$ . Это происходит потому, что за величину тензочувствительности (величину  $K$ ) рассматриваемых материалов ответственна именно зонная составляющая проводимости, именно она изменяется под действием деформации. При дальнейшем увеличении количества  $Eu$  величина  $K$  постепенно уменьшается, т.к.  $EuS$  обладает малым  $K$ . Как видим, исходя из физического механизма влияния добавления  $Eu$  в  $SmS$ , зависимость величины  $K$  от величины  $x$  в  $Sm_{1-x}Eu_xS$  носит нелинейный характер. Она имеет вид кривой с максимумом. На рис. 3.11 можно увидеть среднее значение величин  $K$  для различных значений  $x$ .

В результате исследования выявлено, что при содержании в пленке твердого раствора  $Sm_{1-x}Eu_xS$   $Eu = (22,0-50,0)\%$  ( $x=0,22\div 0,50$ ) величина  $K$  превосходит значение данной величины у всех известных аналогов.

### **Выводы.**

1. 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  $E_i$

2. 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 глубине их залегания ( $E_i = 0,45 eV$ ).

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

4. В поликристаллических пленках составов  $Sm_{1-x}Eu_xS$  при увеличении  $x$  при  $0.20 < x < 0.25$  имеет место скачок коэффициента тензочувствительности.

Повышение  $K$  объясняется тем, что дополнительные ионы  $\text{Eu}^{2+}$  при некотором их критическом количестве блокируют прыжковую проводимость, осуществляющуюся по ионам самария, которые шунтируют зонную составляющую электропереноса и тем самым уменьшает величину  $K$ .

5. 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  $K=94$ .

## **Глава 4. Исследование электрических свойств SmS под давлением.**

Моносulfид самария изначально привлек к себе внимание рекордной среди полупроводниковых материалов чувствительностью электрических и структурных параметров к различным механическим воздействиям. Поэтому изложенные в настоящей главе результаты исследований электрических свойств SmS под давлением гидростатического сжатия интересны как с теоретической, так и с прикладной точек зрения. Помимо гидростатического давления, были исследованы электрические свойства SmS при воздействии на образец давлением сферического индентора, поскольку такие давления также приводят к возникновению фазового перехода полупроводник-металл в SmS и образованию на его поверхности металлической фазы.

### **4.1 Исследование температурных зависимостей электросопротивления монокристаллов SmS при различных давлениях.**

Известно, что SmS претерпевает изоструктурный фазовый переход полупроводник-металл при гидростатическом сжатии  $P = 6.5\text{kbar}$  [78]. Согласно предложенной в [31,79] модели указанного перехода, последний представляет собой последовательность двух фазовых переходов моттовского типа: первый, проходящий в системе примесных уровней в SmS, и второй, проходящий в системе  $4f$ -уровней ионов Sm. Качественно процесс можно описать следующим образом [80, 81]. При возрастании давления, приложенного к исследуемому образцу, примесные уровни, расположенные на величину энергии  $E_i$  ниже дна зоны проводимости, постепенно приближаются к дну зоны проводимости благодаря наличию барического сдвига их энергии. В результате в зоне проводимости постепенно накапливается порядка  $10^{20}\text{ cm}^{-3}$  дополнительных носителей тока, перешедших с уровней дефектов. Эта величина оказывается пороговой для достижения концентрации носителей, приводящих к столь сильной экранировке потенциала дефектов, что электроны на них не могут более оставаться локализованными. Уровни дефектов с  $E_i = 0$  сразу выталкиваются в зону проводимости, т.е. происходит переход Мотта в

системе дефектов. Резко возросшая таким образом концентрация электронов в зоне проводимости приводит в свою очередь к „эранировке”  $4f^6$ -уровней, достаточной для того, чтобы снова произошел переход Мотта, но в системе  $4f^6$ -уровней.  $4f^6$ -уровни входят в зону проводимости, и SmS становится металлом.

Ранее непосредственное измерение барического сдвига примесных уровней  $E_i$  не проводилось, поэтому указанная модель носила, скорее, качественный характер. В последнее время стали проводиться расчеты параметров фазового перехода в рамках данной модели [20] и потребовалось уточнение некоторых характеристик полупроводниковой фазы SmS: барические сдвиги энергетических уровней, величины расщепления  $4f$ -уровней в кристаллическом поле решетки [82], величина эффективной массы носителей заряда и т. д.

В данном разделе описана попытка непосредственного измерения величины  $\partial E_i / \partial P$ .

Исследования проводились на монокристаллах SmS с характерным размером  $3 \times 1.5 \times 1$  mm, выколотых по плоскостям спайности [100]. Концентрация электронов проводимости составляла  $\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . При таких концентрациях SmS представляет собой невырожденный полупроводник  $n$ -типа.

Измерения электросопротивления проводились четырехзондовым методом на постоянном токе в камере высокого давления клапанного типа по методике, описанной в 2.2.2, в интервале температур  $293 \div 303$  K.

Следует отметить, что в указанном температурном интервале в SmS происходит активация электронов проводимости с примесных донорных уровней  $E_i = -0.045 \pm 0.015$  eV [12]. Таким образом, мы можем получить зависимость энергии активации от давления. На рис. 4.1 представлена зависимость относительного сопротивления SmS от давления, а на рис. 4.2 — температурные зависимости относительного электросопротивления при различных давлениях.

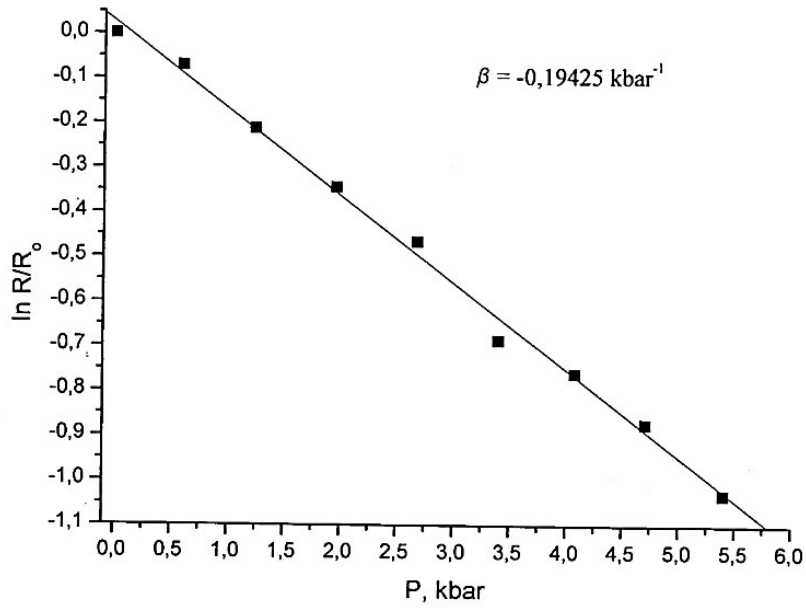


Рис. 4.1 Зависимость относительного сопротивления монокристалла SmS от давления.

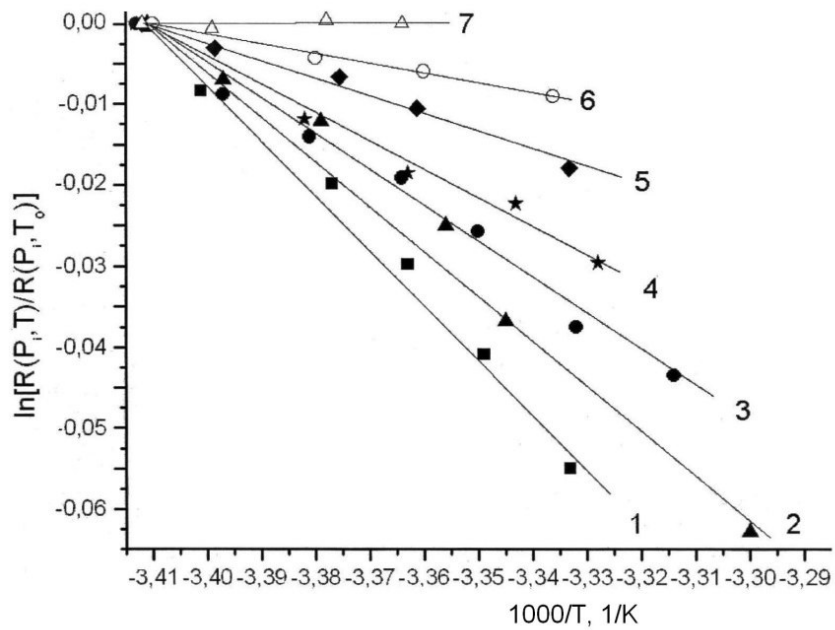


Рис. 4.2. Температурные зависимости относительного сопротивления монокристалла SmS при различных давлениях: 1- атмосферное давление, 2 - 1,26 kbar, 3 - 2,26 kbar, 4 - 3,42 kbar, 5 - 4,14 kbar, 6- 5,44 kbar, 7-6,0 kbar.

На рис. 4.3 показана зависимость величины  $E_a$  от давления. Наблюдается постепенное уменьшение  $E_a$  с давлением. В интервале давлений 5.5—6.0 kbar энергия активации обращается в нуль. Аналогичным образом должна вести себя и энергия уровня  $E_i$  относительно дна зоны проводимости. Барический сдвиг уровня  $E_i$  может быть оценен из наклона кривой, построенной по шести первым точкам методом наименьших квадратов. Седьмая точка выпадает из рассмотрения, поскольку относится к SmS в вырожденном состоянии. Барические сдвиги  $E_i$  и  $E_a$  равны

$$\frac{\partial E_i}{\partial P} = \frac{\partial E_a}{\partial P} = -9.6 \cdot 10^{-2} \text{ meV/MPa} \quad (4.1)$$

На то, что поведение  $E_a$  достаточно точно отражает поведение  $E_i$ , указывает примерное равенство экспериментальной величины  $E_a$  значению  $E_i$ ; кроме того, экстраполяция зависимости  $E_a(P)$  к  $E_a = 0$  дает значение давления 7 kbar, несколько большее давления фазового перехода полупроводник-металл в SmS при всестороннем сжатии (6.5 kbar, рис. 4.3). Это обстоятельство свидетельствует о том, что при данном значении барического сдвига уровни  $E_i$  попадают в зону проводимости при давлении фазового перехода. Полученный результат согласуется с существующей моделью фазового перехода полупроводник-металл в SmS [31]. Энергия активации может быть близка к глубине залегания уровня в случае, когда энергия Ферми находится вблизи дна зоны проводимости. Это обстоятельство и реализуется в SmS в невырожденном состоянии.

Таким образом, согласно полученным данным, барический сдвиг примесных донорных уровней  $E_i$  при всестороннем сжатии составляет — 9.6meV/kbar. Такая величина согласуется с существующей моделью фазового перехода полупроводник-металл в SmS при гидростатическом сжатии, согласно которой при давлении  $\sim 6.5$  kbar эти уровни входят в зону проводимости.

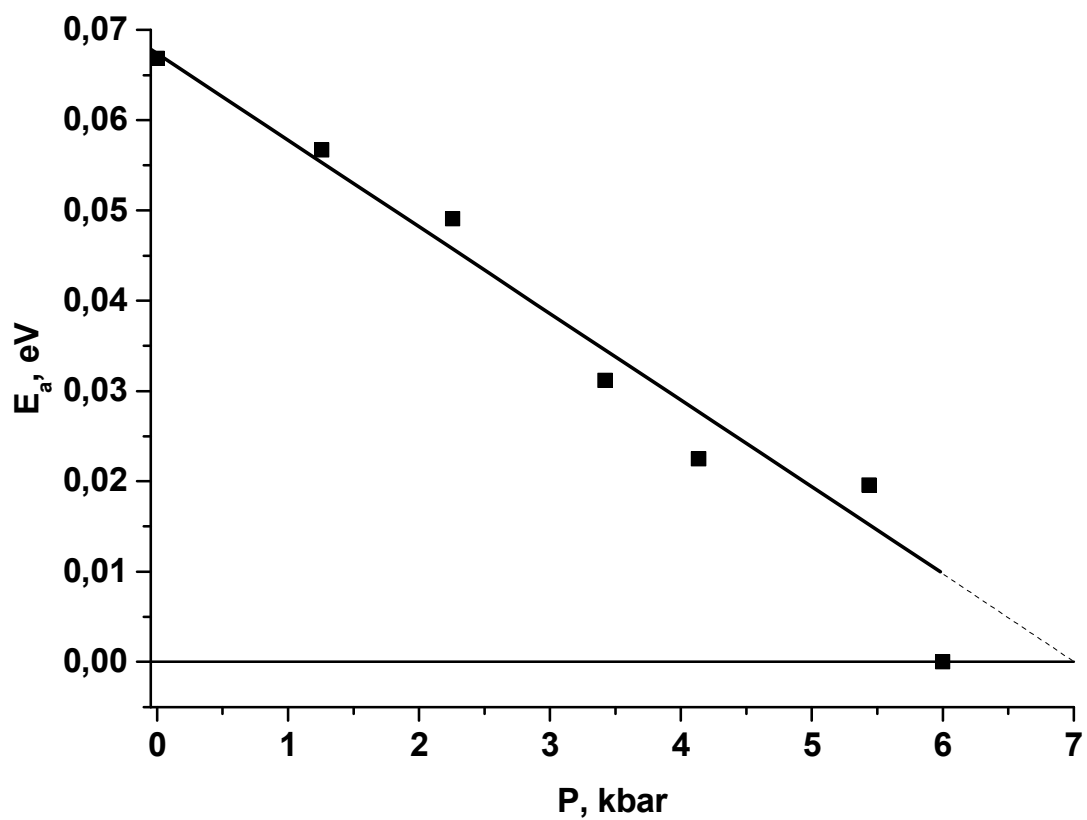


Рис. 4.3 . Зависимость энергии активации электронов проводимости в монокристалле SmS от давления.

## 4.2 Исследование электрических свойств тонких пленок SmS под давлением.

Одним из наиболее интересных свойств моносulfида самария является наличие в нем изоструктурного фазового перехода полупроводник—металл при гидростатическом сжатии ( $\approx 650$  МПа при  $T = 300$  К), в результате которого ионы самария приобретают нецелочисленную валентность [33,78]. Небольшая величина критического давления перехода  $P_{cr}$  и сохранение при фазовом переходе типа кристаллической решетки (класс  $m\bar{3}m$ ) являются редкостью в физике твердого тела. Фазовый переход сопровождается значительным уменьшением объема (постоянная решетки полупроводниковой фазы  $a_s = 5.97$  Å, металлической  $a_{met} = 5.7$  Å [33]), при этом цвет образцов меняется от черного в полупроводниковой фазе до золотого в металлической („золотая фаза" SmS). Фазовый переход обратим, но в случае объемных образцов SmS (моно- и поликристаллов) достаточно нескольких циклов прохождения через точку фазового перехода, чтобы образец разрушился вследствие резкого и большого изменения его объема. Как показывает опыт, подобного разрушения не происходит, если образец SmS представляет собой тонкую пленку, сформированную на подложке, которая не претерпевает фазовых превращений в исследуемой барической области. Однако вследствие пассивного поведения подложки под давлением не происходит и скачкообразного изменения объема пленки SmS, а имеет место постепенное изменение параметров ее структуры и свойств. В данном разделе исследовалось поведение электросопротивления и электронной зонной структуры тонкой поликристаллической пленки SmS под давлением.

Измерения, аналогичные изложенным в 4.1 на монокристаллах, были проведены на тонких поликристаллических пленках SmS, нанесенных на стеклянные подложки ( $SiO_2$ ) методом взрывного напыления [63]. Исследуемые пленки имели постоянную кристаллической решетки  $a = 5.94 \pm 0.01$  Å, характерные размеры областей когерентного рассеяния рентгеновского излучения



$L = 280 \text{ \AA}$  и толщину  $h \sim 0.8 \mu\text{m}$ . В процессе получения тонкопленочных образцов на них формировались также токопроводящие омические контакты, к которым затем подпаивались медные провода.

Эксперименты проводились в автономной поршневой камере высокого давления по методике, описанной в 2.2.2. Средой, передающей на пленки гидростатическое давление, служила жидкость ПЭС-5 (кремнийорганическая полиэтиленсилоксановая жидкость). Испытуемый образец вместе с прикрепленной к нему термопарой помещался внутрь нихромового нагревателя. С целью предотвращения влияния на результаты эксперимента конвекционных потоков жидкости ПЭС-5 при температурных измерениях нагреватель с образцом размещался в верхней части камеры высокого давления и был изолирован от остального объема „шубой“ из минеральной ваты.

В процессе исследований изучалось влияние давления на температурную зависимость электросопротивления  $R$  тонких пленок SmS на стеклянных подложках в температурном интервале 294—310 К и в барическом диапазоне до 600 МПа. На рис. 4.4 представлена логарифмическая зависимость  $R$  от давления для пленки SmS на стекле, имевшей электросопротивление  $R_0 \approx 560 \text{ Ohm}$  при атмосферном давлении и комнатной температуре. Полученная зависимость линейна во всем исследованном барическом диапазоне, что свидетельствует об активационном характере процессов электропереноса в пленке под давлением. Барический коэффициент сопротивления  $\beta = \partial(\ln R)/\partial P$  пленки составлял  $-1.8 \cdot 10^{-3} \text{ МПа}^{-1}$ .

На основании полученных температурных зависимостей электросопротивления пленки были построены зависимости логарифма  $R/R_0$  от обратной температуры при различных давлениях  $P$ .

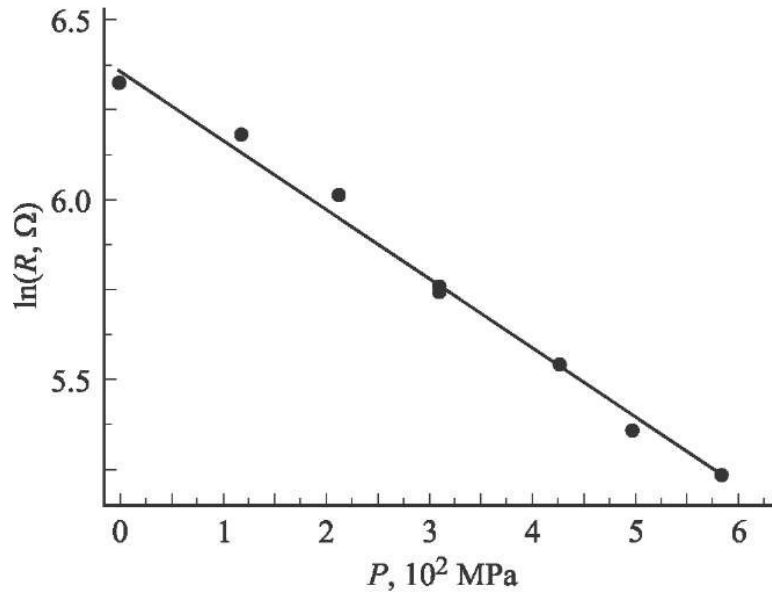


Рис. 4.4. Зависимость логарифма электросопротивления тонкой поликристаллической пленки SmS от давления.

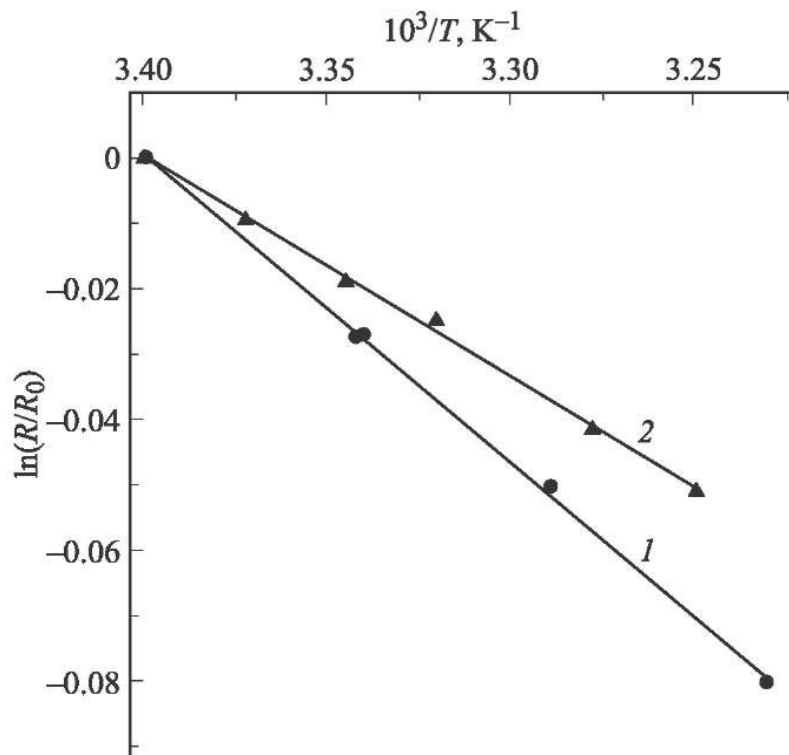


Рис. 4.5. Зависимости логарифма относительного электросопротивления тонкой поликристаллической пленки SmS от обратной температуры при давлениях  $P=0.1$  (1) и  $584 \text{ MPa}$  (2).

На рис. 4.5 приведены такие зависимости только для минимального ( $P = 0.1 \text{ MPa}$ ) и максимального ( $P = 584 \text{ MPa}$ ) давлений. По наклонам полученных для различных давлений зависимостей  $\ln[R/R_0]$  от  $10^3/T$  была получена барическая зависимость энергии активации проводимости пленки  $E_a(P)$ , представленная на рис. 4.6. Следует отметить, что значение  $E_a$  при атмосферном давлении соответствует известной из литературы величине глубины залегания примесных донорных уровней  $E_i = -0.045 \pm 0.015 \text{ eV}$  [31], что подтверждает правильность проведенных экспериментов и расчетов. В данном случае барическая зависимость  $E_a(P)$  не вполне соответствует изменению глубины залегания примесного уровня  $E_i$  в объемном образце SmS под давлением, измеренном в 4.1, поскольку механические свойства пленки на подложке по ряду причин отличаются от таковых для объемного монокристаллического образца. Во-первых, потому что упругие модули (модуль Юнга и коэффициент Пуассона) материала пленки представляют собой их усредненные по всем неэквивалентным направлениям значения, выраженные через упругие константы  $c_{11}$ ,  $c_{12}$  и  $c_{44}$  кристаллитов SmS. Во-вторых, потому что величина деформации пленки вдоль оси, перпендикулярной той плоскости подложки, на которой она сформирована, определяется механическими свойствами как пленки, так и подложки, а по осям, лежащим в плоскости пленки, — только свойствами подложки. Помимо этого адгезия пленки к подложке не позволяет произойти скачку объема  $\sim 13\%$ , характерному для фазового перехода полупроводник—металл в монокристаллическом SmS под давлением. Отсюда следует, что представленная на рис. 4.6 зависимость  $E_a(P)$  характеризует только данную систему „пленка—подложка“, а не зависимость  $E_i(P)$  в SmS. Полученный в результате экспериментов барический сдвиг энергии активации  $E_a$  электронов проводимости активированных с примесных донорных уровней  $E_i$  имеет значение  $\gamma = -1.9 \cdot 10^{-2} \text{ meV/MPa}$ . Эта величина отличается от аналогичной

величины для примесных донорных уровней  $E_t$  в монокристаллах SmS ( $-9.6 \cdot 10^{-2}$  meV/MPa [11]) вследствие различия упругих констант SmS и подложки.

Относительное изменение объема пленки на подложке под давлением определяется соотношением:

$$\frac{\Delta V}{V} = -\frac{P}{E_{SmS}^J} \cdot \left\{ \frac{E_s^J}{E_{SmS}^J} + 2 \cdot [1 - (\bar{\nu}_{SmS} + 2\bar{\nu}_s)] \right\} \quad (4.2)$$

где  $E_s^J$  — модуль Юнга, а  $\bar{\nu}_s$  — коэффициент Пуассона подложки,  $E_{SmS}^J$  и  $\bar{\nu}_{SmS}$  — усредненные по всем неэквивалентным кристаллографическим направлениям модуль Юнга и коэффициент Пуассона пленки, соответственно. Согласно нашим расчетам, для полупроводниковой поликристаллической пленки SmS  $E_{SmS}^J = 0.84 \cdot 10^{11}$  Па,  $\bar{\nu}_{SmS} = 0.21$

В то же время логарифм электросопротивления SmS изменяется обратно пропорционально изменению объема образца [34]. Таким образом, изменение электросопротивления, а значит, и других электрических параметров пленки при механическом воздействии (давлении) должно зависеть от механических параметров подложки. Это и отражается в уменьшении величины барического сдвига энергии активации в поликристаллической пленке SmS по сравнению с монокристаллом.

В [12] показано, что критическое давление фазового перехода полупроводник—металл в SmS характеризуется вхождением уровней в зону проводимости. Действительно, при величине барического сдвига  $-9.6 \cdot 10^{-2}$  meV/MPa, характерной для монокристаллов SmS, при давлении 650 МПа уровни входят в зону проводимости, и мы имеем фазовый переход полупроводник—металл. Нами был проведен эксперимент по сжатию поликристаллической пленки SmS на стеклянной подложке до давлений 1000 МПа. При этом фазового перехода мы не наблюдали. Согласно нашим данным, и  $10^{-2}$  meV/MPa  $\cdot 1000$  МПа = 19 meV, то есть при таких давлениях примесные уровни в зону проводимости еще не входят. (см. рис 4.6)

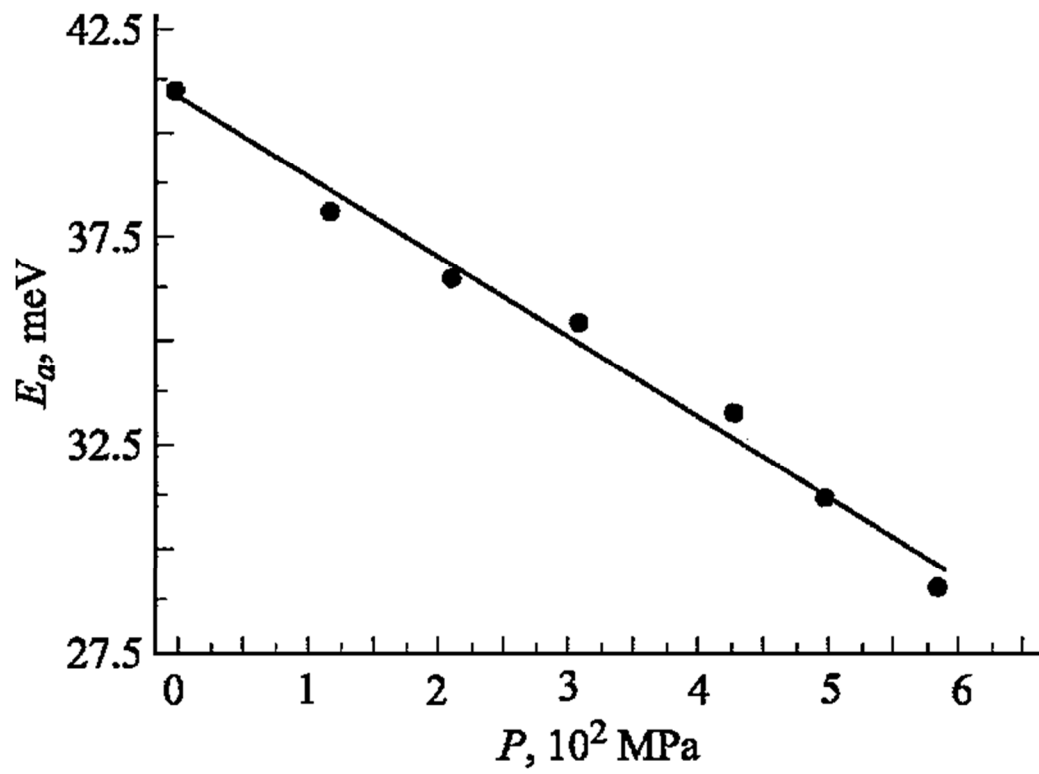


Рис. 4.6. Зависимость энергии активации свободных носителей тока в тонкой поликристаллической пленке SmS от давления.

### **4.3. Исследование воздействия давления, создаваемого сферическим индентором, на электрические параметры SmS при различных температурах.**

При исследовании поликристаллического образца стехиометрического состава под давлением, создаваемым сферическим индентором, нами был обнаружен эффект генерации электрического напряжения. Выходной сигнал образца возрастал с увеличением температуры.

Схема проведенных экспериментов изложена в 2.7. Два контакта располагались на противоположных гранях. Один представлял собой металлический индентор, а другой – металлическую пластинку.

На рис. 4.7, а, б представлены выходные сигналы, снятые на одном и том же образце при одинаковой температуре нагревателей ( $200^{\circ}\text{C}$ ), но с противоположным относительно друг друга расположением контактов. Мы наблюдаем смену знака сигнала при примерно одинаковой его величине  $\sim 12\text{mV}$ . Был также снят сигнал при конфигурации эксперимента, когда пластинки стоят на обоих контактах и индентор отсутствует. Наблюдался малый сигнал величиной до  $1\text{mV}$ , наличие которого может быть объяснено наличием случайных градиентов температуры или концентрации донорных примесей (термовольтаический эффект). Полученные результаты показывают, что наличие эффекта генерации электрического напряжения зависит от наличия индентора, а направление напряжения — от места его расположения.

Чтобы показать отсутствие эффекта Зеебека в наших экспериментах, была снята зависимость аналогичная кривой на рис. 4.7, а, но при одновременном измерении температур контактов с помощью термопар. Результаты показали разницу температур  $\sim 3^{\circ}\text{C}$  (рис. 4.8), которая не может объяснить возникновение напряжения величиной  $13\text{mV}$ .

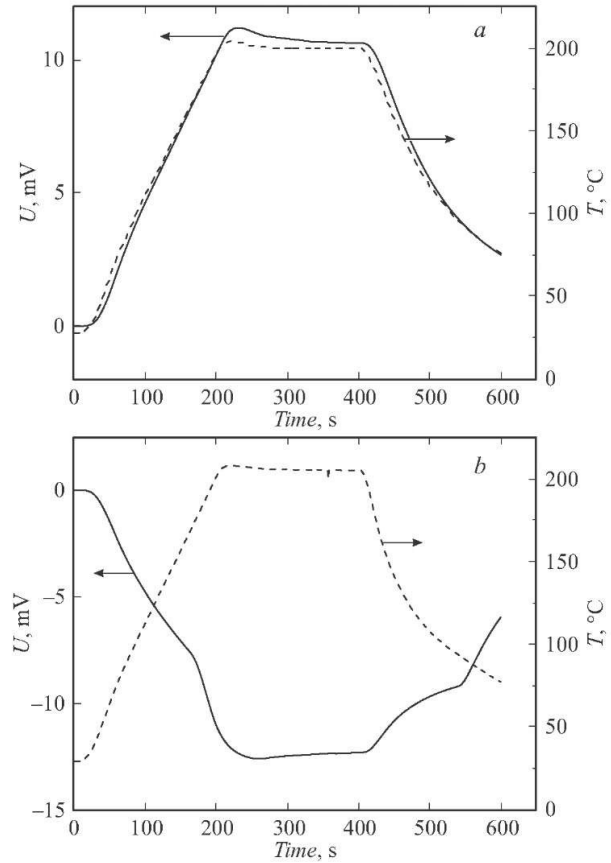


Рис. 4.7. Зависимости выходных сигналов и температур, снятые при двух конфигурациях эксперимента, отличающихся переменной мест индентора и пластины, от времени.

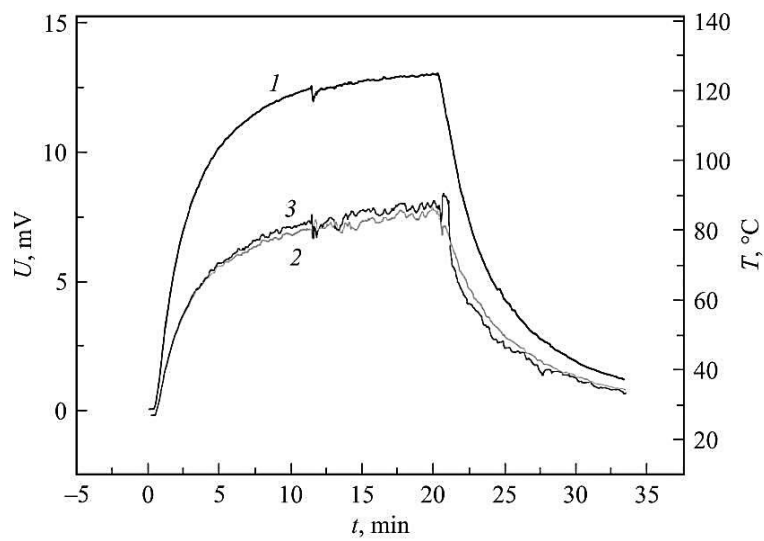


Рис. 4.8. Зависимости выходного сигнала (1) и температур образца в областях индентора (2) и медной пластины (3) от времени.

Для объяснения механизма возникновения электрического напряжения в наших экспериментах следует рассмотреть структуру напряженного состояния в образце. Как показано в [86], при деформации, создаваемой сферическим индентором, в SmS может происходить фазовый переход полупроводник—металл. Это происходит потому, что в области образца под индентором образуется локальное повышение концентрации электронов проводимости. Такое изменение концентрации электронов проводимости в SmS при механическом воздействии на образец обусловлено изменением его объема и не зависит от вида напряженного состояния, приведшего к этому изменению [87]. Таким образом, при всей сложности геометрии напряжений под индентором, проанализированной в [87], в момент нагружения мы имеем градиент концентрации  $n$  с максимумом непосредственно под индентором и минимумом на периферии. В возникшем после этого в образце напряженном состоянии мы будем иметь градиент концентрации ионов  $\text{Sm}^{2+}$  с минимальным значением в области под индентором. Этот градиент возникает за счет того, что часть ионов самария под действием деформации сжатия переходит в трехвалентное состояние. Следует отметить, что ионы  $\text{Sm}^{2+}$  неравноценны. По мере приближения к области под индентором глубина залегания 4  $f$ -уровней ионов самария ( $E_f = 0.23$  eV) и примесных донорных уровней ( $E_i = 0.045$  eV) уменьшается по мере увеличения сжатия материала образца из-за существенного барического сдвига [86].

Как показано в [86], в центре зоны под индентором имеет место область максимального уменьшения объема образца  $\Delta V$ :

$$\Delta V_{max} = 0.68 P/E \quad (4.4),$$

где  $P = \frac{3}{2} \frac{F^{1/3}}{\pi(RD)^{2/3}}$  - максимальное давление в центре области сопри-

косновения индентора и поверхности образца,  $D$  — параметр, равный для случая стали и SmS  $0.945 \cdot 10^{-5} \text{MPa}^{-1}$ ,  $R = 40 \mu\text{m}$ , — радиус индентора,  $F = 1\text{N}$  — сила, приложенная к индентору,  $E = 1.2 \cdot 10^{-5} \text{MPa}^{-1}$  — модуль Юнга SmS [86].



Расчет, проведенный по формуле (4.4), дал для нашего случая величину  $\Delta V \approx 5\%$ . Согласно [86], при уменьшении под действием приложенного напряжения объема на 4-5% в SmS имеет место фазовый переход полупроводник—металл. Это означает, что под индентором мы имеем зародыш металлической фазы SmS, которую окружает область сжатого материала. Если в металлической фазе  $E_f = 0$  и  $E_i = 0$ , то в области сжатого SmS значения  $E_f$  и  $E_i$  постепенно увеличиваются до своих нормальных значений 0.23eV и 0.045eV. Согласно оценке проведенной по данным работы [87], сжатая область простирается под индентором на глубину  $\approx 3.5a$ , где

$$a = (RFD)^{1/3} \quad (4.5)$$

В нашем случае  $a = 7.2 \mu m$ , и материал деформирован до глубины  $\approx 25 \mu m$ . В этой области при нагревании будут образовываться дополнительные электроны проводимости из-за более мелкого залегания донорных уровней. Они обуславливают возникновение  $grad n$  и, как следствие, термовольтаического эффекта.

В 1.1.6 были подробно рассмотрены основы термовольтаического эффекта. Напомним, что термовольтаический эффект заключается в том, что при наличии в полупроводнике градиента концентрации донорной примеси, при нагреве образца в направлении этого градиента возникает электрическое напряжение. При этом напряженность возникающего электрического поля будет

$$E = \frac{D_e}{\bar{n}u} grad n \quad (4.3)$$

где  $n$  — концентрация электронов проводимости,  $D_e$  — коэффициент диффузии электронов в SmS,  $u$  — подвижность электронов проводимости,  $\bar{n}$  — концентрация электронов проводимости, усредненная по объему образца [83].

Главная особенность этого эффекта заключается в том, что электрическое напряжение возникает в отсутствие градиента температуры. [40]. Необходимый для возникновения термовольтаического эффекта градиент концентрации донорной примеси в образце может быть получен различными способами: термодиффузией, спеканием слоев различного состава [84], напылением пленок SmS при изменяющихся условиях их осаждения [85] и др.

Таким образом, при нагревании системы образец—индентор возникает некий  $\text{grad } n$  и, согласно формуле (4.3), электрическое напряжение, что и может явиться причиной возникновения электрического напряжения при деформации, создаваемой сферическим индентором. Если бы эдс возникала за счет эффекта Зеебека, то разность температур на противоположных краях деформированной зоны должна была составить  $\sim 60^\circ \text{C}$ , что весьма маловероятно при размере зоны  $25 \mu\text{m}$  ( $\Delta T = U/\alpha$ , где  $\alpha$  — коэффициент термоэдс  $\sim 200 \mu\text{V/K}$ ).

В результате эксперимента нами была обнаружена возможность возникновения термовольтаического эффекта в образце SmS стехиометрического состава при наличии в нем деформации, созданной давлением сферического индентора. 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 эффекта необходимо, чтобы приконтактные области были по-разному продеформированы.

### **Выводы.**

1. Барический сдвиг примесных донорных уровней  $E_i$  при всестороннем сжатии составляет  $-9.6\text{meV/kbar}$ . Такая величина согласуется с суще-

ствующей моделью фазового перехода полупроводник-металл в SmS, согласно которой при фазовом переходе эти уровни входят в зону проводимости.

2. 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 1000 МПа, поскольку примесные уровни, запускающие механизм фазового перехода при таких давлениях, не входят в зону проводимости.
3. 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 продеформированы.

## **Глава 5. Особенности свойств тонкопленочных тензорезисторов на основе SmS.**

Данная глава носит в основном прикладной характер. В 1.1.3 был описан фазовый переход 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. Такая технологическая операция полезна для уменьшения разброса параметров в партии готовых резисторов[89], а также для балансировки тензорезисторных мостов датчиков механических величин на основе SmS[90]. Помимо этого в главе рассмотрена возможность определения коэффициента тензочувствительности тензорезисторов без потери ими эксплуатационных качеств, основанная на том, что зона проводимости SmS образована состояниями s-типа иона самария. Кроме того, исследованы температурные зависимости коэффициента тензочувствительности.

### **5.1 Влияние наличия металлической фазы на электросопротивление и температурный коэффициент сопротивления**

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. Эксперименты проводились на трех образцах, два из которых были частично отполированы, а третий был оставлен в качестве контрольного. Первый и второй образец имели сопротивления до полировки 73,36 Ом и 73,52 Ом соответственно, сопротивление контрольного – 36,86 Ом. После полировки образцы №1 и №2 имели сопротивления 40,67 Ом и 33,38 Ом, соответственно. Образцы подвергались температурному воздействию в течение 2-х часов при каждой постоянной температуре, указанной в таблице 1. Температура отжига изменялась по нарастающей от

комнатной до 160 °С. Результаты измерений температурного коэффициента сопротивлений (ТКС) также приведены в таблице 5.1. ТКС был измерен в диапазоне от 20°С до 60 °С по методике, описанной в п. 3.3. Эти измерения проводились после охлаждения образцов до комнатной температуры.

Таблица 5.1. Влияние отжига на величину ТКС тензорезисторов

№ от- жига	Отжиг 2 часа	№ 1, ТКС, 10 <sup>-4</sup> град <sup>-1</sup>	№2, ТКС, 10 <sup>-4</sup> град <sup>-1</sup>	№3 (Контроль- ный) ТКС, 10 <sup>-4</sup> град <sup>-1</sup>
1	T= 22 °С	8,34	7,15	13,7
2	T= 60 °С	8,17; 8,10	7,48	12,7
3	T= 100 °С	7,40	6,86	12,3
4	T= 120 °С	7,55	6,81	12,3
5	T=140 °С	9,34	8,97	17
6	T=150 °С	8,26	8,02	16
7	T=160 °С	7,85	7,37	14

Из данных табл.5 следует, что исследуемый способ регулировки сопротивления пригоден, по крайней мере, до 160 °С. Мы наблюдаем, что при 2-х часовом отжиге образцов при различных температурах температурный коэффициент сопротивления полированных образцов(1, 2) ведет себя таким же образом, как и для контрольного образца (см. рис. 5.1).

Из практики известно, что электросопротивление тензорезистора является менее стабильным параметром по отношению к различным воздействиям, чем ТКС, поэтому наиболее достоверно судить о сохранении работоспособности резистора можно по стабильности его сопротивления. На рис. 5.1 приведены также зависимости приведенного электросопротивления рассматриваемых тензорезисторов в зависимости от температуры двухчасового отжига. Наблюдаются аналогичные зависимости для всех трех тензорезисторов. Электросопротивление тензорезисторов приводилось к таковому при T= 18 °С с использованием величины ТКС каждого тензорезистора по формуле:

$$R_{18}=(1+\alpha\Delta T)\cdot R_i \quad (5.1),$$

где  $i=2..7$ ,  $\Delta T=(T_i-18)$ .

В таблице 5.2 приведены экспериментальные данные, по которым проводился расчет. Необходимость такого приведения сопротивления обусловлена тем, что у полупроводниковых резисторов сопротивление сильно зависит от температуры.

Таблица 5.2 Приведенные к  $T=18$  °C сопротивления образцов после проведения отжига:

№ отжига	T, °C	T <sub>отжига</sub> , °C	R <sub>1</sub> , Ohm	R <sub>2</sub> , Ohm	R <sub>3</sub> , Ohm (контр)
1	18	-	40,81	33,10	37,22
2	22	60	40,71	33,06	37,14
3	22	100	40,73	33,11	36,78
4	28	120	40,84	33,27	36,66
5	25	140	41,27	33,66	37,17
6	26	150	41,36	33,77	37,14
7	22	160	41,56	34,19	37,60

Из анализа данных таблиц 5.1 и 5.2, а также рис. 5.1, следует, что тензорезисторы, подвергавшиеся полировке, пригодны к эксплуатации до  $T = 160$  °C, как по величине ТКС, так и по величине сопротивления, а при  $T$  до 100 °C даже превосходят по стабильности этих параметров тензорезисторы, не подвергавшиеся полировке.

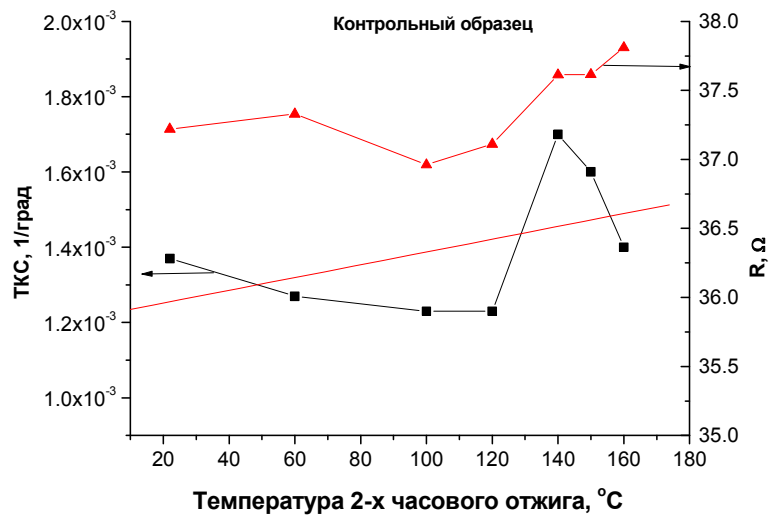
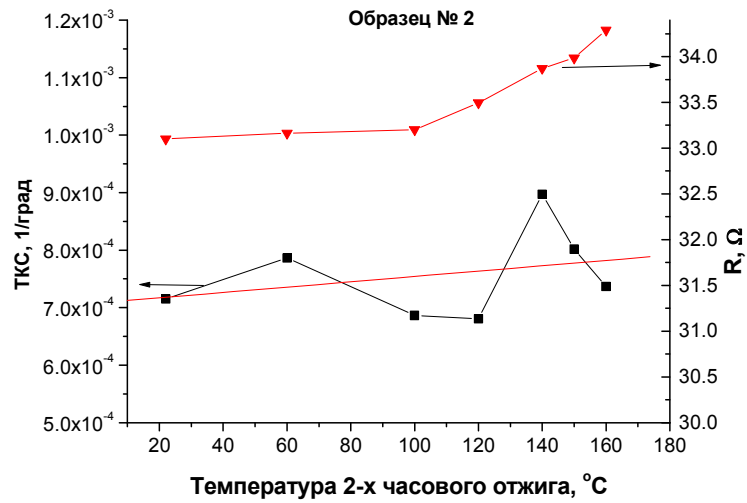
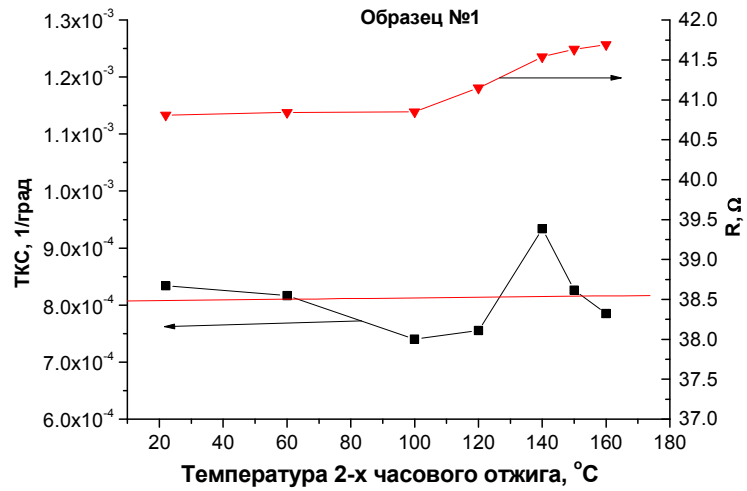
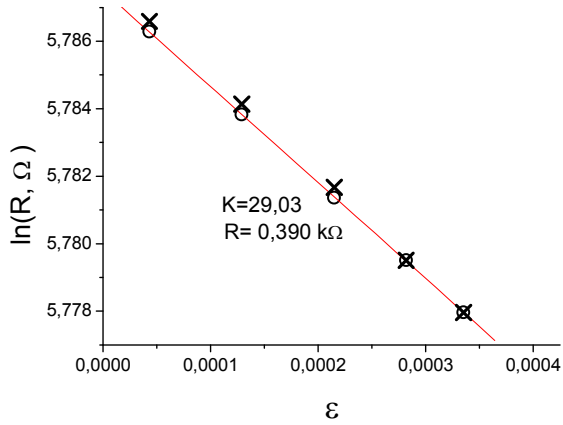


Рис. 5.1 Зависимости приведенного электросопротивления и ТКС тонкопленочных тензорезисторов SmS от температуры двухчасового отжига

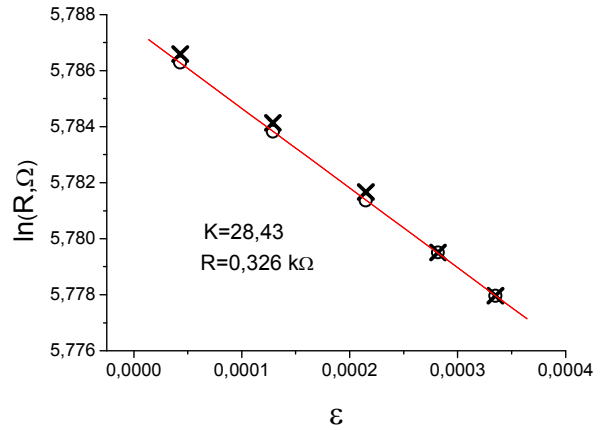
## **5.2 Влияние наличия металлической фазы на коэффициент тензочувствительности.**

Как показано в 5.1, метод регулировки электросопротивления тензорезисторов на основе SmS путем перевода части рабочего вещества в металлическую фазу дает стабильные результаты не менее чем до 160 °С. Поэтому имеет смысл проверить стабильность отрегулированных таким образом тензорезисторов по их коэффициенту 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 коэффициента тензочувствительности. На рис. 5.2 показаны снятые зависимости электросопротивления от деформации. На рис. 5.3 представлена зависимость коэффициента тензочувствительности от электросопротивления тензорезистора при его уменьшении полировкой.

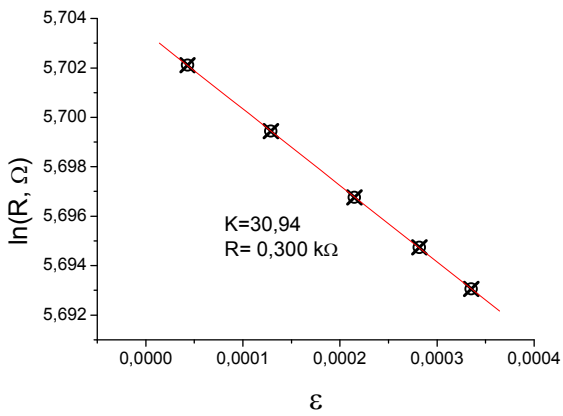




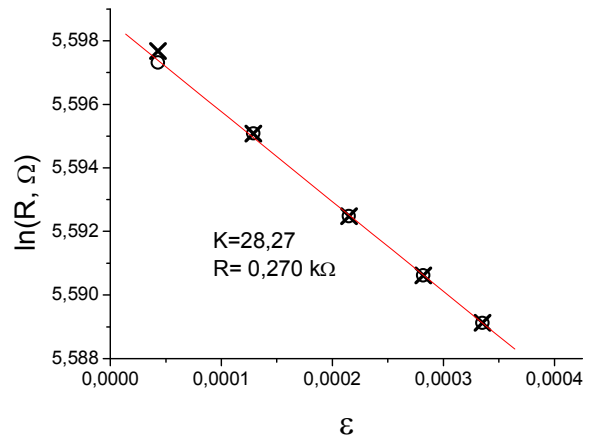
а.)



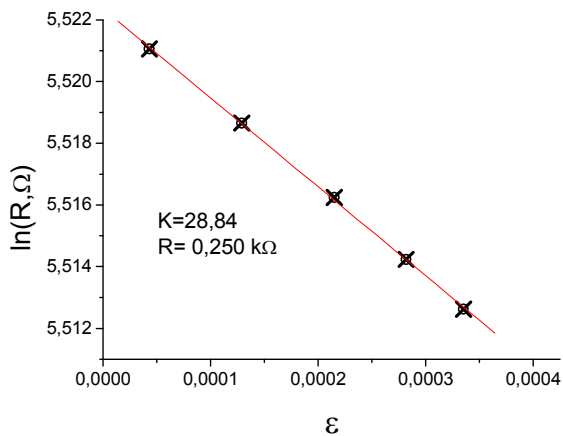
б.)



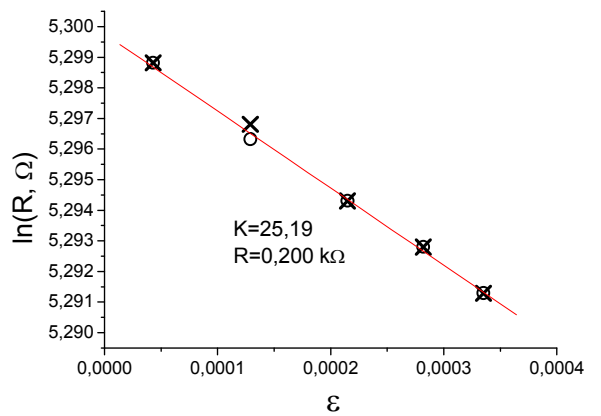
в.)



г.)



д.)



е.)

Рис. 5.2 Зависимости электросопротивления тензорезистора на основе SmS при регулировке начального сопротивления путем индуцирования фазового перехода металл- полупроводник. Графики а.) - е.) расположены в порядке уменьшения сопротивления. ○- Прямой ход, × - обратный ход

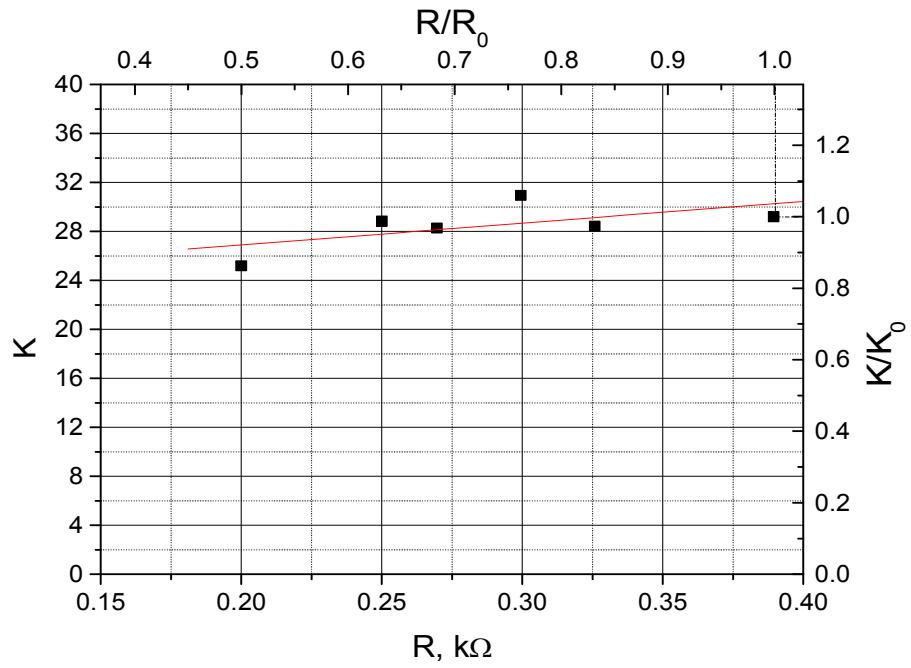


Рис. 5.3. Зависимость коэффициента тензочувствительности тензорезистора на основе SmS от величины электросопротивления при полировке.

Из рисунка 5.2 можно сделать вывод, что стабильность поведения электросопротивления тензорезистора под действием деформаций не ухудшается при его регулировке с применением фазового перехода полупроводник-металл. Скорее наоборот - мы наблюдаем некоторое повышение стабильности, выражающееся в уменьшении гистерезиса (см. рис 5.2 в, г, д). Это верно, по крайней мере, до уменьшения сопротивления примерно вдвое: от 390 до 200 Ом.

Из рисунка 5.3 следует, что при уменьшении сопротивления тензорезистора полировкой, мы имеем некоторое незначительное уменьшение коэффициента

тензочувствительности  $\Delta K / \Delta R = 1.77 \cdot 10^{-2} \text{ Ohm}^{-1}$ ;  $\frac{\Delta K}{K_0} / \frac{\Delta R}{R_0} =$

$= (4/29)/(190/390) = 0.28$ . 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, как показано в [91, 92], металлическая фаза SmS, шунтирующая полупроводниковую, также имеет существенный по величине коэффициент тензочувствительности ( $K=5$ ).

### 5.3 Температурная зависимость коэффициента тензочувствительности.

В предыдущих пунктах показано, что тонкопленочные тензорезисторы на основе SmS, как подвергнутые действию полировки, так и в отсутствии такового, судя по измерению R и ТКС, должны быть работоспособны до температуры порядка 160°C. Остается проверить поведение главного параметра тензорезистора – коэффициента тензочувствительности при повышенных температурах. Измерения проводились по методике, изложенной в 2.2.4. Полученные результаты для двух циклов измерения, до 100°C и 120°C, представлены на рис. 5.4. Вычисленные по формуле 1.8 значения температурного коэффициента тензочувствительности,  $\gamma$ , составили –  $-1,22 \times 10^{-3} \text{град}^{-1}$  и  $-1,16 \times 10^{-3} \text{град}^{-1}$ . Эта сравнительно небольшая разница в величинах объясняется не различием в температурных диапазонах измерения, а погрешностью самих измерений. Последние связаны с понижением механической стабильности узлов установки при переходе к измерениям в масле с соответствующим усложнением механической схемы установки. Таким образом, можно считать, что при повышении температуры мы имеем некоторое снижение коэффициента тензочувствительности тензорезисторов на основе SmS. Для данного тензорезистора ТКЧ составляет  $1,2 \cdot 10^{-3} \text{град}^{-1}$ . При полировке величина  $\gamma$  должна снижаться как и величина K(см. рис 5.3) вследствие шунтирующего влияния слоя металлической фазы SmS, возникающего вследствие полировки.

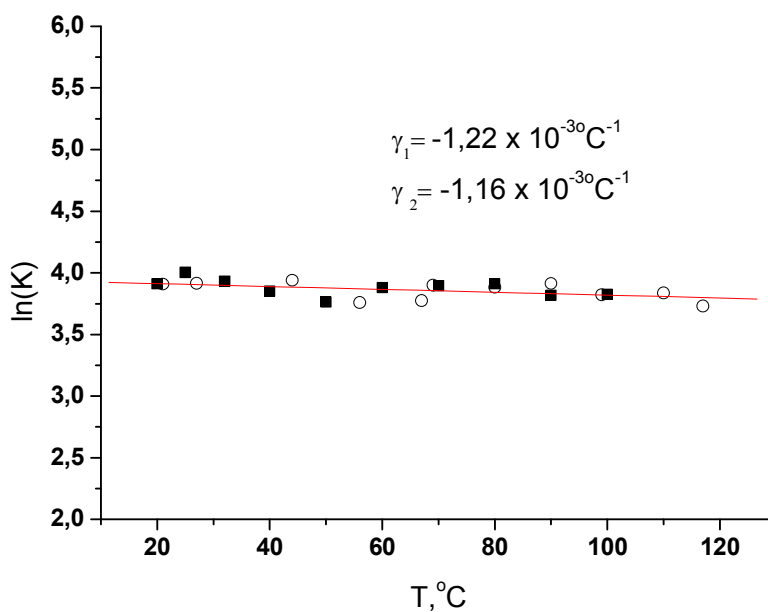


Рис. 5.4. Температурные зависимости коэффициента тензочувствительности тонкопленочного тензорезистора на основе SmS с  $K=50$ , снятые в двух циклах: ■- первый цикл, ○- второй цикл

#### 5.4 Тестовые испытания тензорезисторов на основе тонких пленок SmS.

Как уже говорилось в 1.2.1, основным параметром тензорезистора является его коэффициент тензочувствительности  $K = \Delta R / (R \cdot \epsilon)$ , где  $R$ ,  $\Delta R$  и  $\epsilon$  — электросопротивление, приращение электросопротивления и деформация датчика соответственно. Для измерения этого параметра тензорезистор должен быть наклеен на балку с помощью достаточно жесткого связующего. Изгиб балки задает деформацию тензорезистора, приводящую к изменению его электросопротивления. Обе эти величины измеряются, и их соотношение определяет величину  $K$ . После проведения такого тестового испытания тензорезистор безвозвратно выходит из строя. Это создает проблемы в процессе разработки новых тензорезисторов, т. к. отсутствует возможность измерения каких-либо других параметров после калибровки. Помимо этого, в процессе промышленного производства резистивных полупроводниковых тензодатчиков некоторая их часть, представляющая случайную выборку из партии готовых изделий, изымается для проведения тестовых испытаний с целью определения средней по партии величины коэффициента тензочувствительности [49,93]. Поскольку повторное использование прошедших тестирование датчиков исключено, себестоимость единицы продукции увеличивается.

В производстве тонкопленочных тензорезисторов на основе полупроводниковых пленок SmS таких экономических потерь можно избежать, если полностью изменить процесс тестирования датчиков, сведя его к определению величины барического коэффициента сопротивления  $B = \partial \ln(R) / \partial P$  ( $P$  — давление) в гидростатической и химически инертной по отношению к материалу пленки среде, и уже далее путем перерасчета величины указанного параметра получать искомое значение  $K$ . Это принципиально возможно, поскольку в датчиках на основе SmS изменение удельной электропроводности обусловлено изменением удельного объема тензочувствительного слоя под действием деформации [34].

Ниже приведен вывод соотношения между коэффициентом тензочувствительности  $K$  и барическим коэффициентом электросопротивления  $B$  для тонкопленочных тензо- и барорезисторов на основе SmS.

Коэффициент тензочувствительности  $K = \Delta R / (R \cdot \varepsilon) = (\Delta R / R) / (\Delta l / l)$ ;  $\varepsilon = \Delta l / l = P_{\perp} / E_{\text{подл.}}^{\text{Ю}}$ ;  $R = \rho \cdot l / S$ , где  $l$  — длина тензочувствительного слоя датчика (пленка SmS);  $S$  — площадь поперечного сечения пленки;  $E_{\text{подл.}}^{\text{Ю}}$  — модуль Юнга подложки;  $P_{\perp}$  — напряжение растяжения (сжатия) датчика, приложенное вдоль направления  $l$ ;  $\rho$  — удельное электросопротивление тензочувствительного слоя [93]. Путем некоторых преобразований, учитывая различие упругих свойств материалов пленки SmS и подложки, получаем:

$$K = 1 + \bar{v}_{\text{SmS}} + \nu_{\text{подл.}} \pm E_{\text{подл.}}^{\text{Ю}} \cdot \frac{\partial \rho}{\rho \cdot \partial P_{\perp}} = 1 + \bar{v}_{\text{SmS}} + \nu_{\text{подл.}} \mp E_{\text{подл.}}^{\text{Ю}} \cdot \frac{\partial \sigma}{\sigma \cdot \partial P_{\perp}} =$$

$$= 1 + \bar{v}_{\text{SmS}} + \nu_{\text{подл.}} \mp E_{\text{подл.}}^{\text{Ю}} \cdot \frac{\partial n}{n \cdot \partial P_{\perp}}, \quad (5.2)$$

где  $\bar{v}_{\text{SmS}}$  — коэффициент Пуассона поликристаллической пленки SmS;  $\nu_{\text{подл.}}$  — коэффициент Пуассона подложки;  $\sigma$  — удельная электропроводность пленки SmS и  $n$  — концентрация свободных носителей заряда (электронов проводимости) в ней. Замена  $\sigma$  на  $n$  допустима, поскольку подвижность электронов проводимости под давлением в SmS меняется слабо [94].

Согласно общепринятой модели электропереноса в SmS [95], электроны активируются в зону проводимости с различных донорных уровней, включая 4f- уровни, имеющих различные деформационные потенциалы  $\Xi_i$ , где  $i$  — номер уровня. Парциальные концентрации электронов, активированных с этих донорных уровней, определяются величинами их деформационных потенциалов и сжимаемостью воспринимающей напряжения структуры.

Для одноосного сжатия (растяжения) относительное изменение объема:

$$\frac{\Delta V}{V} = \mp \varepsilon_{ii} = \mp \frac{P_{\perp}}{E_{\text{подл.}}^{\text{Ю}}} \cdot [1 - (\bar{v}_{\text{SmS}} + \nu_{\text{подл.}})] \quad (5.3)$$

где  $i = 1, 2, 3$  и по повторяющимся индексам предполагается суммирование. Сжимаемость в этом случае будет определяться выражением

$$\beta_{\perp} = \frac{\partial V}{V \cdot \partial P_{\perp}} = \frac{1}{E_{\text{подл.}}^{\text{ю}}} \cdot [1 - (\bar{u}_{\text{SmS}} + u_{\text{подл.}})] \quad (5.4)$$

Логарифмическую производную концентрации свободных носителей тока по давлению  $\frac{\partial n}{n \cdot \partial P_{\perp}}$  можно записать аналогично [96], обобщив приведённую там формулу на случай счетного числа  $m$  донорных уровней с деформационными потенциалами  $\Xi_i$  и вырождением  $j(i)$ . Тогда для коэффициента тензочувствительности  $K$  получаем выражение

$$\begin{aligned} K &= 1 + \bar{u}_{\text{SmS}} + u_{\text{подл.}} \mp \frac{\Theta_{1/2}(\mu^*)}{kT \cdot F_{1/2}(\mu^*)} \cdot \frac{\sum_{i=1}^m \sum_{j=1} \vartheta_i^j \Xi_i}{(n + \zeta)} \cdot \beta_{\perp} = \\ &= 1 + \bar{u}_{\text{SmS}} + u_{\text{подл.}} \mp \frac{1}{E_{\text{подл.}}^{\text{ю}}} \cdot \frac{\Theta_{1/2}(\mu^*)}{kT \cdot F_{1/2}(\mu^*)} \cdot \frac{\sum_{i=1}^m \sum_{j=1} \vartheta_i^j}{(n + \zeta)} \times \\ &\quad \times [1 - (\bar{u}_{\text{SmS}} + u_{\text{подл.}})] \end{aligned} \quad (5.5)$$

где

$$\vartheta_i^j = \left. \frac{\partial N_i(\mu^*, E_i^j)}{\partial E_i^j} \right|_{\mu^* = \text{const}}; \quad \zeta_i^j = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1} \left. \frac{\partial N_i(\mu^*, E_i^j)}{\partial \mu^*} \right|_{E_i^j = \text{const}}; \quad N — \text{концентрация}$$

электронов, активированных в зону проводимости с  $i$ -го примесного уровня;

$$F_{\gamma}(\mu^*) = \int_0^{\infty} \frac{x^{\gamma} dx}{1 + \exp(x - \mu^*)}$$

— интеграл Ферми степени  $\gamma$ ;  $f_0 = [1 + \exp(x - \mu^*)]^{-1}$  — функция распределения Ферми—Дирака;  $\mu$  — химический потенциал;  $\mu^* = \mu/kT$  — приведенный химический потенциал;  $\Theta_{\gamma}(\mu^*) = \int_0^{\infty} \left(\frac{\partial f_0}{\partial x}\right) x^{\gamma} dx = F_{\gamma}(\mu^*)/\Gamma(\gamma + 1)$ ;  $\Gamma(\gamma + 1)$  — гамма-функция [97];  $\gamma = 1/2$ .

Для барического коэффициента сопротивления

$$B = \frac{1}{R} \cdot \frac{\partial R}{\partial P_g} = \frac{1}{n} \cdot \frac{\partial n}{\partial P_g}$$

по аналогии с (5.5) можно записать:



$$B = - \frac{\Theta_{1/2}(\mu^*)}{kT \cdot F_{1/2}(\mu^*)} \cdot \frac{\sum_{i=1}^m \sum_{j=1} \vartheta_i^j \Xi_i}{(n + \zeta)} \cdot \beta_g = - \frac{1}{E_{\text{подл.}}^{\text{Ю}}} \cdot \frac{\Theta_{1/2}(\mu^*)}{kT \cdot F_{1/2}(\mu^*)} \cdot \frac{\sum_{i=1}^m \sum_{j=1} \vartheta_i^j}{(n + \zeta)} \times \left[ \frac{E_{\text{подл.}}^{\text{Ю}}}{\bar{E}_{\text{SmS}}^{\text{Ю}}} + 2 \cdot (1 - \bar{v}_{\text{SmS}} - 2 \cdot v_{\text{подл.}}) \right] \quad (5.6)$$

где  $\beta_g$  — объемная сжимаемость.

Из (5.5) и (5.6) находим искомое соотношение между  $K$  и  $B$ :

$$K = 1 + \bar{v}_{\text{SmS}} + v_{\text{подл.}} \mp B \cdot E_{\text{подл.}}^{\text{Ю}} \cdot \frac{[1 - (\bar{v}_{\text{SmS}} + v_{\text{подл.}})]}{\left[ \frac{E_{\text{подл.}}^{\text{Ю}}}{\bar{E}_{\text{SmS}}^{\text{Ю}}} + 2 \cdot (1 - \bar{v}_{\text{SmS}} - 2 \cdot v_{\text{подл.}}) \right]} \quad (5.7)$$

Обращает на себя внимание тот факт, что в конечную формулу (5.7) параметры зонной структуры пленки SmS уже не входят в силу изотропности тензо(баро)резистивного эффекта, в основе которого лежит сферическая симметрия строения дна зоны проводимости, образованного состояниями ионов Sm S-типа.

Справедливость выражения (5.7) была проверена экспериментально. С этой целью стандартный тензодатчик на основе пленки SmS на константановой подложке был подвергнут гидростатическому сжатию до давления  $P = 0.62$  ГПа по методике, описанной в 2.2.2. Барическая зависимость логарифма электросопротивления пленки приведена на рис. 5.5. По наклону зависимости  $\ln R(P)$  был определен коэффициент  $B = - 0.88$  ГПа<sup>-1</sup>. Модуль Юнга материала подложки (константана)  $E_{\text{подл.}}^{\text{Ю}} = 1.63 \cdot 10^{11}$  Па, коэффициент Пуассона — 0.33, модуль Юнга поликристаллического SmS  $\bar{E}_{\text{SmS}}^{\text{Ю}} = 0.83 \cdot 10^{11}$  Па, коэффициент Пуассона — 0.21. На основании этих данных по формуле (5.7) была рассчитана величина коэффициента тензочувствительности  $K$ , которая оказалась равной  $K = 33.2$ . Далее испытуемый образец был подвергнут одноосной деформации по методике, описанной в 2.2.1, и для него было получено значение  $K = 33.4$  (рис. 5.6).

Как видно, величина коэффициента тензочувствительности  $K$ , рассчитанного по величине  $B$ , превосходно совпадает с его экспериментально определенным значением с точностью не хуже 1 %. Это дает возможность рассчитать и построить справочные таблицы перевода величин  $B$  в величины  $K$  для пленок SmS, напыленных на различные подложки. В таблице № 5.3, в частности, пред-

ставлены такие переводные данные для пленок SmS на стеклянной и константановой подложках.

Таблица 5.3

$B \cdot 10^{-3}$ , МПа <sup>-1</sup>	К для подложки из стекла с параметрами: $E_{\text{подл.}}^{\text{ю}} = 80$ ГПа; $\nu = 0.2$ .	К для подложки из константана с параметрами: $E_{\text{подл.}}^{\text{ю}} = 163$ ГПа; $\nu = 0.33$
0.5	14.9	19.54
0.6	17.6	23.14
0.7	20.3	26.74
0.8	23	30.34
0.9	25.7	33.94
1	28.4	37.54
1.1	31.1	41.14
1.2	33.8	44.74
1.3	36.5	48.34
1.4	39.5	51.94
1.5	41.9	55.54
1.6	44.6	59.14
1.7	47.3	62.74
1.8	50	66.34
1.9	52.7	69.94
2	55.4	73.54
2.1	58.1	77.14
2.2	60.8	80.74
2.3	63.5	84.34
2.4	66.2	87.94
2.5	68.9	91.54
2.6	71.6	95.14
2.7	74.3	98.74
2.8	77	102.34
2.9	79.7	105.94
3	82.4	109.54

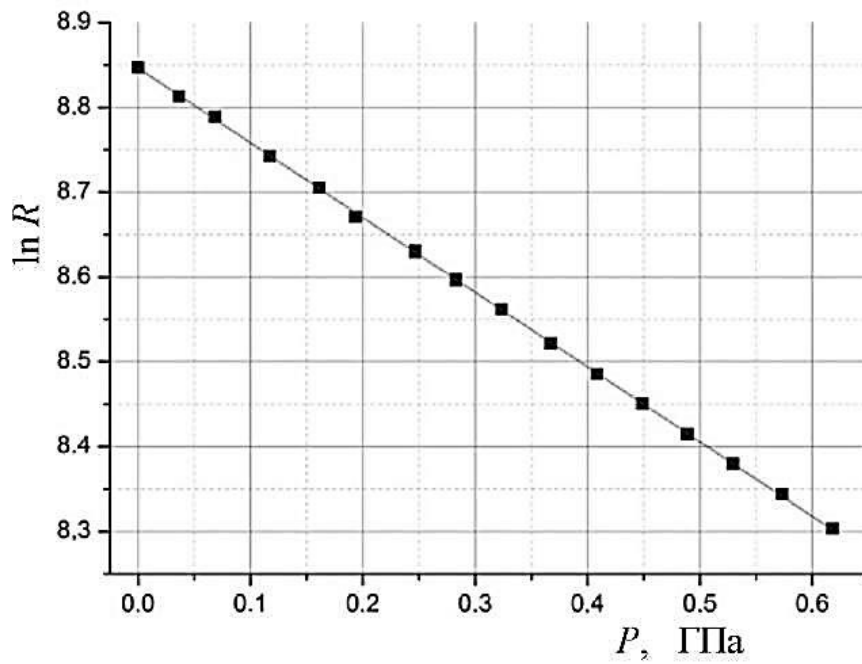


Рис. 5.5. Барическая зависимость логарифма электросопротивления  $R$  пленочного тензодатчика на основе SmS на подложке из константана

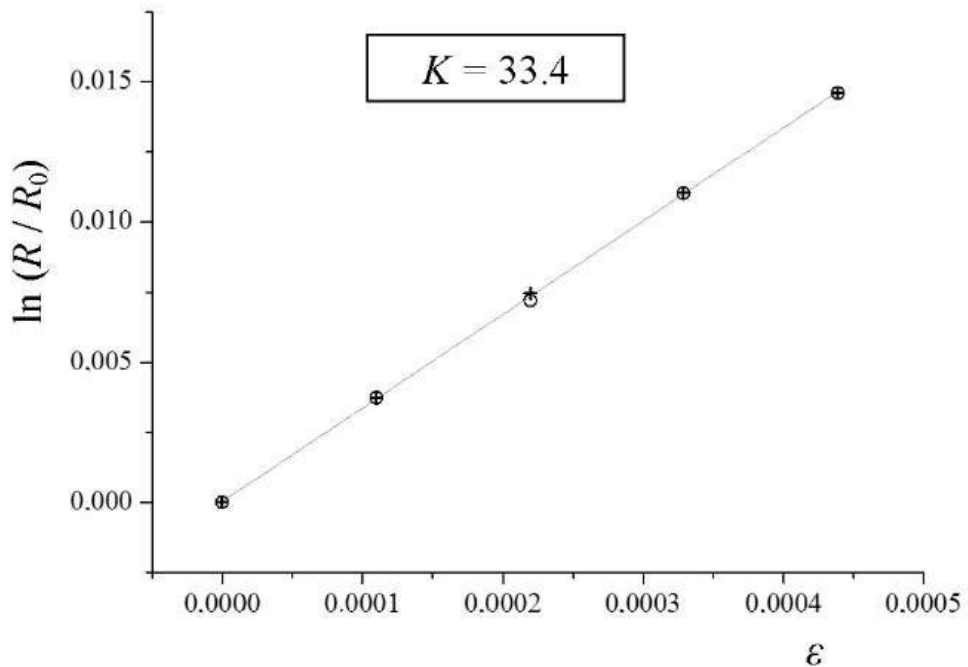


Рис. 5.6. Зависимость логарифма приведенного электросопротивления пленочного тензодатчика на основе SmS на подложке из константана от одноосной деформации

Таким образом, при тестировании тензорезисторов на основе SmS имеется возможность замены измерения  $K$  путем приклеивания их на деформируемую балку измерением барического коэффициента всестороннего сжатия в жидкой или газообразной среде с последующим расчетом величины  $K$ . последнее позволяет сохранить тензорезистор для последующих исследований.

#### **Выводы.**

1. 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.
2. Уменьшение электросопротивления тонкопленочного тензорезистора на основе SmS полировкой сопровождается незначительным уменьшением коэффициента тензочувствительности. Относительное уменьшение коэффициента тензочувствительности составляет при этом 0,28 от относительного уменьшения сопротивления.
3. Коэффициент тензочувствительности полупроводниковых тензорезисторов на основе SmS несколько снижается при повышении температуры. Температурный коэффициент тензочувствительности составляет  $\sim 10^{-3}$  град<sup>-1</sup>.
4. При тестировании тензорезисторов на основе SmS имеется возможность замены измерения  $K$  путем приклеивания их на деформируемую балку измерением барического коэффициента всестороннего сжатия в жидкой или газообразной среде с последующим расчетом величины  $K$ . Последнее позволяет сохранить тензорезистор для последующих исследований.

## Заклучение

В работе была исследована электронная зонная структура полупроводниковых тонких поликристаллических пленок SmS и материалов на его основе. Измерен барический сдвиг донорных уровней в монокристаллах и тонких пленках SmS для подтверждения существующей модели фазового перехода полупроводник- металл в моносulfиде самария. Исследованы электрические свойства тонких пленок и тонкопленочных структур на основе SmS и влияния на эти свойства фазового перехода полупроводник – металл, индуцируемого в приповерхностном слое при полировке образца. Проведены исследования поведения коэффициента тензочувствительности в тонких поликристаллических пленках твердых растворов SmS-EuS. Была предпринята попытка обнаружения термовольтаического эффекта в образцах SmS, создав в них механически напряженное состояние с градиентом величины деформации.

В ходе работы были сделаны следующие 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  $E_i = 0,042eV$ , 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 ( $E_i = 0,45 eV$ ).

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

6. В поликристаллических пленках составов  $Sm_{1-x}Eu_xS$  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  $Sm_{1-x}Eu_xS$  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  $-9.6 meV/kbar$ . Такая величина согласуется с существующей моделью фазового перехода полупроводник-металл в SmS, согласно которой при фазовом переходе эти уровни входят в зону проводимости.

9. 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 1000 МПа, 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 0,28 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<sup>-1</sup>.

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

## Литература

1. Jayaraman, A., Hutson, A. R., McFee, J. H., Coriell, A. S., & Maines, R. G. Hydrostatic and Uniaxial Pressure Generation using Teflon Cell Container in Conventional Piston-Cylinder Device. *Review of Scientific Instruments*, 1967, 38(1), 44-49.
2. Burns F. P., Fleischer A. A. Piezoresistive Effect in Indium Antimonide. *Physical Review*. 1957, Т. 107, № 5, С. 1281-1282.
3. Е. М. Иванова, Е. Е. Чапутович. О применении InSb в качестве материала для измерительных преобразователей давления. *Измерительная техника*, 1972, №9, с.22-23.
4. W. Becker, W. Fuhs. Tellurium high pressure gauge, *Phys. St. Sol. (a)*. 1972, v. 9, №. 1, p. K45-K47.
5. Каминский В.В., Романова М.В. Тензочувствительность и температурный коэффициент сопротивления SmS. *Приборы и системы управления*, 1988, № 8, с.28-29.
6. Каминский В.В., Романова М.В., Голубков А.В., Сергеева В.М., Смирнов И.А., Тензочувствительный полупроводниковый материал. - А.с. №1407132, приоритет от 16.04.1985 (ДСП).
7. Илисавский Ю.В. Полупроводниковые тензометры. Л.: ЛДНТП, 1963, 41с.
8. Полякова А.Л. Деформация полупроводников и полупроводниковых приборов. М.: Энергия, 1979, 168 с.
9. Циклис Д. С. Техника физико-химических исследований при высоких и сверхвысоких давлениях. – М.: Химия, 1976, 432 с.
10. И. Минаев, А. Совлуков, Г. Ишанин, Н. Кошевой, В. Шарапов, Е. Полищук. Датчики. Справочное пособие. М. Технополис, 2012, с.139-146.
11. В.В. Каминский, А.В. Голубков. Пьезосопротивление полупроводникового сульфида самария. *ФТТ*, 1979, т. 21, в. 9, с. 2805-2807.
12. А.В. Голубков, Е.В. Гончарова, В.А. Капустин, М.В. Романова, И.А. Смирнов. Уточнение модели электропереноса в полупроводниковой фазе SmS. *ФТТ*, 1980, т. 22, в. 12, с. 3561-3567.
13. Смирнов И.А. Редкоземельные полупроводники – перспективы развития и



- применение. Журнал ВХО им. Д.И. Менделеева, т. XXVI. 1981. №6, с. 602-611.
14. Jayaraman, A., Narayanamurti, V., Bucher, E., & Maines, R. G. (1970). Continuous and discontinuous semiconductor-metal transition in samarium monochalcogenides under pressure. *Physical Review Letters*, 25(20), 1430.
  15. Jayaraman in: In Proceedings of the 11th Rare Earth Research Conference, Traverse City, Michigan, 1974, p 830.
  16. Hickey C. F., Gibson U. J. SmS phase transition in thin films prepared by reactive evaporation. *Phase Transitions: A Multinational Journal*. 1989, Т. 14, №. 1-4. – С. 187-199.
  17. Каминский В.В., Соломонов Ю.Ф., Егоров В.М, Смирнов Б.И., Смирнов И.А. Энергия фазового перехода металл-полупроводник в моносulfиде самария. *ФТТ*, 1976, т.18, в.10, с.3135-3137.
  18. Кикоин К. А. О природе «золотой» фазы сульфида самария. *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. 1983,Т. 85, с. 1000-1016.
  19. Быховский А.Д., Каминский В.В., Романова М.В. Пьезосопротивление SmS при комнатной температуре, , 1987, т.29, в.7, с.2172-2174
  20. Степанов, Н. Н., Шаренкова, Н. В., Каминский, В. В., Казанин М. М. Процесс разрушения монокристаллов SmS при фазовом переходе полупроводник-металл под действием гидростатического сжатия. *ФТТ*, 2012, 8, с. 1575-1577.
  21. Rogers, E., Smet, P. F., Dorenbos, P., Poelman, D., & van der Kolk, E. The thermally induced metal–semiconducting phase transition of samarium monosulfide (SmS) thin films. 2010. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 22(1), 015005.
  22. Miodushevsky, P., Protopapa, M. L., De Tomasi, F., Perrone, M. R., Tundo, S., Vasanelli, L. (2000). Fine trimming of SmS film resistance by XeCl laser ablation. *Thin solid films*, 359(2), 251-254.
  23. De Tomasi, F., Perrone, M. R., Protopapa, M. L., & Leo, G. (2002). Laser irradiation effects on the resistance of SmS films. *Thin solid films*, 413(1), 171-176.
  24. В.В. Каминский. Фазовый переход полупроводник –металл в монокалькогенидах SmS. Автореферат кандид. диссерт, Л. 1981.

25. Л.Н. Васильев, В.В. Каминский, М.В. Романова, Н.В. Шаренкова, А.В. Голубков. О структуре дефектов SmS. – ФТТ, т.48, в.10, с 1777-1778, 2006
26. Н.В. Шаренкова, В.В. Каминский, А.В. Голубков, Л.Н. Васильев, Г.А. Каменская. Особенности структуры металлической фазы, возникающей под действием полировки поликристаллических образцов SmS.- ФТТ, т.47, в.4, с 598-602, 2005.
27. В.В. Каминский, Н.В. Шаренкова, Л.Н. Васильев, С.М. Соловьёв. Исследование температурной зависимости параметра кристаллической решетки SmS. ФТТ, 2005, т. 47, в. 2, с. 217-219.
28. А.В. Голубков, Е.В. Гончарова, В.П. Жузе, И.Г. Манойлова. О механизме явлений переноса в сульфиде самария. ФТТ, 1965, т. 7, в. 8, с. 2430-2436
29. А.В. Голубков, Е.В. Гончарова, В.П. Жузе, Г.М. Логинов, В.М. Сергеева, И.А. Смирнов. Физические свойства халькогенидов РЗЭ. - Л.: Наука, 1973 - 304 с.
30. В.С. Оскотский, И.А. Смирнов. Фазовый переход полупроводник-металл в моносulfиде самария). Л.-«Наука», 1984, с 105-145.
31. В.В. Каминский, В.А. Капустин, И.А. Смирнов. Деформационный потенциал зоны проводимости полупроводникового SmS и переход полупроводник-металл в нем. ФТТ, 1980, т. 22, в. 12, с. 3568-3572.
32. Каминский В.В., Виноградов А.А., Степанов Н.Н., Смирнов И.А. Фазовый переход при одноосном сжатии. Письма в ЖТФ, 1983, т.9, в.10, с.624-626
33. И.А. Смирнов, В.С. Оскотский. Фазовый переход полупроводник-металл в редкоземельных полупроводниках (монокхалькогениды самария). УФН, 1978, т. 124, в. 2, с. 241-279
34. В.В. Каминский, А.В. Рябов, Н.Н. Степанов. Влияние упругих деформаций на концентрацию носителей тока в моносulfиде самария. ФТТ, 1981, т. 23, в. 6, с. 1805-1806.
35. В.В. Каминский, Виноградов А.А., Н.Н. Степанов, И.А. Смирнов. Фазовый переход при одноосном сжатии. Письма в ЖТФ, 1983, т.9, в.10, с 624-626.

36. Каминский В. В. Динамика термовольтаического эффекта в SmS. Письма в ЖТФ, 2013, Т. 39, №. 15
37. Казанин М.М., Каминский В.В., Соловьев С.М. Аномальная термоэдс в моносulfиде самария, ЖТФ. 2000. Т. 70. В. 5. С. 136–138.
38. Каминский В.В., Соловьев С.М., Голубков А.В. Генерация электродвижущей силы при однородном нагреве полупроводниковых образцов моносulfида самария. Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28. В. 6. С. 29–34.
39. Стилбанс Л.С. Физика полупроводников. М.: Сов. радио, 1967. 452 с.
40. В.В. Каминский, С.М. Соловьёв. Возникновение электродвижущей силы при изменении валентности ионов самария в процессе фазового перехода в монокристаллах SmS. ФТТ, 2001, т.43, в.3, с.423-426.
41. Егоров В.М., Каминский В.В. Эндотермический эффект при нагревании полупроводникового sulfида самария. ФТТ, 2009, Т. 51, В. 8, С. 1521–1522.
42. В.В. Каминский, М.М. Казанин, С.М. Соловьёв, Н.В. Шаренкова, Н.М. Володин. Влияние эффекта генерации электродвижущей силы на электрические свойства тонких плёнок sulfида самария. ФТП, 2006, т.40, в.6, с.672-675.
43. Эрлер В., Вальтер Л. Электрические измерения неэлектрических величин полупроводниковыми тензорезисторами / Пер. с нем. М.: Мир, 1974, с.9
44. В.А. Тесленко. Что следует знать о тензорезисторах, ПиКад, 1, 2006, с. 48-52
45. Н.П. Клокова, В.Ф. Лукашник, Л.М. Воробьева, А.В. Волчек. Тензодатчики для экспериментальных исследований.-М., «Машиностроение», 1972. с. 3-5
46. Грошев И.В., Полухин И.С. Sulfид самария и новейшие разработки на его основе. Компоненты и Технологии. 2014. в. 8, с. 126-133.
47. Полупроводниковые тензодатчики (перевод с английского) / Под ред. М. Дина. М., Л.: Энергия, 1965. С. 216
48. ГОСТ 21616-91. Тензорезисторы. Общие технические условия.

49. В.М. Шарапов, Е.С. Полищук, Н.Д. Кошевой, Г.Г. Ишанин, И.Г. Минаев, А.С. Совлуков. Датчики: Справочное пособие, Москва: Техносфера, 2012. с 139-146
50. Н.М. Володин, Мишин Ю.Н., Каминский В.В., Захаров Ю.В. Полупроводниковые тензорезисторы на основе моносulfида самария для космических аппаратов. Преобразование деформации. Вестник ФГУП НПО им. С.А. Лавочкина. 2012.№. 3. С. 33-37.
51. В.В. Каминский, И.А. Смирнов. Редкоземельные полупроводники в датчиках механических величин. Приборы и системы управления, 1985, вып. 8, с 22-24.
52. Каминский В.В., Смирнов И.А., Голубков А.В., Сергеева В.М. Полупроводниковый тензочувствительный материал. А.с. N909913.13.05.1980.
53. Гребинский С.И., Каминский В.В., Смирнов И.А., Шульман С.Г. Тензорезистивный эффект в поликристаллических пленках SmS. // III Всес.конф.по физике и химии редкоземельных полупроводников, (Тез.докл.), АН СССР, Тбилиси, 1983, с.46.
54. Смирнов И.А. Редкоземельные полупроводники – перспективы развития и применение. Журнал ВХО им. Д.И. Менделеева, т. XXVI. 1981. №6, с. 602-611.
55. В.В. Каминский, Ю.М. Сосов. Способ получения полупроводникового тензочувствительного материала на основе моносulfида самария - АС № 1554433 от 5.04.88.
56. А.В. Голубков, В.М. Сергеева. Получение халькогенидов редкоземельных элементов и выращивание монокристаллов. Физика и химия редкоземельных полупроводников, УНЦ АН СССР 1977, с.28-35.
57. Голубков А.В., Жукова Т.Б., Сергеева В.М. Синтез халькогенидов редкоземельных элементов. Известия АН СССР, Неорганические материалы, 1966, т. 2, в. 1, с. 77-81.

58. V. V. Sokolov, A.A. Kamarzin, Yu.N. Malovitsky, K.E. Mironov. Specific growth of rare earth metal sulfide crystals. Europ. Meeting on crystal growth' 82. Materials for electronics. Prague, 1982, p. 272-273.
59. Зенкевич А. В. Лебединский Ю.Ю., Парфенов О.Е., Сторчак В.Г., Тетерин П.Е. Способ изготовления тонких пленок на основе моносulfида самария. Патент на изобретение № 2459012. Приоритет от 01.10.2010.
60. Гребинский С.И., Каминский В.В., Рябов А.В., Степанов Н.Н., Шульман С.Г. Тензорезистивный эффект в тонких пленках монокалькогенидов самария. Деп. ЦНИИ «Электроника», 1983, №9201/84, с.25.
61. Ping Jin, Sakaе Tanemura, Manufacturing method of samarium sulfide thin films, US patent № 6132568 A. 1998
62. Богодельный А.М., Каминский В.В., Романова М.В., Сосова Г.А. Тензорезисторы на основе лазерных конденсатов моносulfида самария. Школа по актуальным вопросам физики и химии соединений на основе РЗЭ. Тез. докл., АН СССР, Красноярск, 1989, с. 16-17.
63. В.В. Слуцкая. Тонкие пленки в технике СВЧ - М, 1967.
64. В.Е Минайчев. Нанесение пленок в вакууме. М., "Высшая школа", 1989
65. С.В. Погарёв, КН. Куликова, Е.В. Гончарова, М.В. Романова, Л.Д. Финкильштейн, Н.Н. Ефремова, Т.Е. Жукова, КГ. Гарцман, И.А. Смирнов. Исследование тонких плёнок SmS с разными параметрами решётки. ФТТ, 1981, т.23, в.2, с.434-439.
66. Ицкевич Е.С. Камеры высокого давления для исследования свойств твердых тел. ПТЭ. 1999, № 3. С. 6–18.
67. Циок О.Б., Хвостанцев Л.Г. Фазовые переходы в церии при высоких давлениях до 15 ГПа и высоких температурах. ЖЭТФ. 2001. Т. 6, № 12. С. 1438–1444.
68. Каминский В.В., Володин Н.М., Жукова Т.Б., Романова М.В., Сосова Г.А. Электрические свойства и особенности структуры поликристаллических пленок моносulfида самария. ФТТ, 1991, т.33, в.1, с.187-191.

69. Л.Н.Васильев, В.В.Каминский, Ю.М.Курапов, М.В.Романова, Н.В.Шаренкова. Электропроводность тонких пленок SmS. ФТТ, 1996, т.38, в.3, с.779-785.
70. 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.
71. G. Busch, P. Junod, M. Risi, O. Vogt. Proc. Int. Conf. Semicond. Exeter. (1962). P. 727.
72. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. – М., 1974, 472 стр.
73. Каминский В.В., Сосов Ю.М., Володин Н.М., Иванов В.А., Тензорезистор. - А.с. №1717946, приоритет от 11.07.1989.
74. Каминский В.В., Соловьев С.М., Голубков А.В., Володин Н.М. Тензорезистор (варианты). Патент на полезную модель №110472. Приоритет от 10.05.2011.
75. Голубков А.В., Дидик В.А., Каминский В.В., Скорятина Е.А., Усачева В.П., Шаренкова Н.В.. Исследование диффузии европия в SmS. ФТТ, 2005, т.47, в.7, с.1192-1194.
76. Каминский В.В., Виноградов А.А., Володин Н.М., Романова М.В. Сосова Г.А. Особенности электропереноса в поликристаллических пленках SmS. ФТТ, 1989, т.31, в.9, с.153-157.
77. Виноградов А.А., Володин Н.М., Каминский В.В., Романова М.В., Сергеева В.М., Электрические свойства тонких пленок моносulfида самария. Физика и химия редкоземельных полупроводников, Новосибирск, Наука, СО, 1990, с.120-122.
78. В.В.Каминский, Л.Н.Васильев. Концентрационная модель фазовых переходов полупроводник-металл в SmS. ФТТ, 2008, т.50, в.4, с.685-688.
79. М.Е. Левинштейн, Г.С. Симин. Знакомство с полупроводниками. Л.-«Наука», 1984, с 165-166.

80. Batlogg, B., J. Schoenes and P. Wachter. Mechanism of pressure induced semiconductor-metal transition in SmS. 1974. Phys. Lett., 49, 13.
81. Kirk, J. L., K. Vedam, V. Narayanamurti, A. Jayaraman and E. Bucher. (). Direct optical observations of the semiconductor-to-metal transition in samarium monochalcogenides under pressure. 1972, Phys. Rev. B, 6, 3023.
82. Smith C. S. Piezoresistance effect in Germanium and Silicon//Physical Rev. 1954. Vol. 94. N 1. P. 42- 49.
83. В.В. Каминский, А.В. Голубков, Л.Н. Васильев. Дефектные ионы самария и эффект генерации электродвижущей силы в SmS. ФТТ, 2002, т.44, в.8, с.1501-1505.
84. Каминский В.В., Казанин М.М. Термовольтаический эффект в тонкопленочных структурах на основе сульфида самария. Письма ЖТФ, 2008, т.34, в.8, с.92-94.
85. 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.
86. В.В. Каминский, Ш. Лани. Фазовый переход полупроводник-металл при деформации, создаваемой сферическим индентором. – ЖТФ, 1998. т.68, №3, с.53-57.
87. Л.Н. Васильев, В.В. Каминский, Ш. Лани. Деформационный механизм возникновения фазового перехода при полировке образцов SmS. – ФТТ, 1997, т.39, в.3, с. 577-579.
88. Л.Н. Васильев, В.В. Каминский. Концентрационный механизм пьезосопротивления SmS. ФТТ, 1994, т.36, в.4, с.1172-1175.
89. Володин Н.М., Каминский В.В., Способ подгонки номинального сопротивления полупроводникового резистора. - А.с.№1311357, приоритет от 25.04.1985 (ДСП).
90. Володин Н.М., Каминский В.В., Способ подгонки сопротивлений тензоре-

зисторного моста. - А. с. N 1225325, приоритет от 07.03.1984 (ДСП).

91. Бжалава Т.Л., Жукова Т.Б., Смирнов И.А., Шульман С.Г., Яковлева Н.А., Металлическая фаза моносульфида самария, устойчивая при атмосферном давлении ФТТ, 1974, 16, с. 3730.

92. Волконская Т.И, Шелых. А.И., Бжалава Т.Л., Шульман С.Г., Жукова Т.Б., Смирнов И.А., ФТТ, 1975, 17, с. 1172.

93. Н.П. Клокова. Тензорезисторы: Теория, методики расчета, разработки. М.: Машиностроение, 1990, с. 3-7

94. Каминский В.В., Степанов Н.Н., Васильев Л.Н., Харченко Ю.Н., Смирнов И.А.. Влияние давления на подвижность носителей тока в SmS. ФТТ. 1985. Т. 27, вып. 1. С. 77–82.

95. Улашкевич Ю.В., Каминский В.В., Голубков А.В. Особенности инфракрасных спектров отражения полупроводникового SmS в области гомогенности. ФТП. 2009. Т. 43, вып. 3. С. 324–328.

96. Каминский В.В., Степанов Н.Н., Володин Н.М., Мишин Ю.Н. Барорезистивный эффект и полупроводниковые тонкопленочные барорезисторы на основе сульфида самария для аэрокосмических аппаратов. Вестник ФГУП НПО им. С.А. Лавочкина. 2013. № 1–4.

97. Блэкмор Дж. Статистика электронов в полупроводниках. М.: Мир, 1964. 392 с.