

На правах рукописи

Шаренкова Наталия Викторовна

Влияние структурных особенностей на физические свойства редкоземельных
полупроводников на основе сульфида самария

01.04.10—физика полупроводников

Автореферат

диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург

2009

Работа выполнена в Учреждении Российской Академии наук Физико-техническом институте им. А.Ф.Иоффе РАН.

Научный руководитель:

доктор технических наук,
ведущий научный сотрудник

Каминский В.В.

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук,
профессор, РГПУ им. А.И. Герцена

Грабов В.М.

кандидат физико-математических наук
старший научный сотрудник, ФТИ им. А.Ф. Иоффе

Егоров В.М.

Ведущая организация:

Санкт-Петербургский Государственный Электротехнический Университет
“ЛЭТИ” им. Ульянова (Ленина)

Защита состоится « 21 » января в 11:30 часов на заседании диссертационного совета Д 002.205.02 при Физико-техническом институте им. А.Ф.Иоффе по адресу: 194021 Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.

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

Автореферат разослан « ... » декабря 2009 г.

Учёный секретарь диссертационного совета

доктор физико-математических наук, профессор

Сорокин Л.М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.

Актуальность темы

Физика редкоземельных полупроводников (РЗП), сформировавшаяся к настоящему времени как отдельное направление, изучает разнообразные и специфичные свойства редкоземельных соединений. В состав редкоземельного полупроводника входит редкоземельный ион, который имеет незаполненную 4f-оболочку. Она постепенно заполняется в ряду лантаноидов (от La до Lu). При образовании соединений f-оболочки не перекрываются друг с другом, а образуют локализованные уровни с концентрацией $\sim 10^{22} \text{см}^{-3}$. По энергии эти уровни могут попасть в запрещённую зону полупроводника и выступать уже в качестве “примесных” уровней. Этот факт является уникальным, т.к. в стандартных полупроводниках не удаётся создать такую огромную концентрацию локальных примесных уровней, и именно он играет определяющую роль в кинетических явлениях, оптике, становится ответственным за появление различных фазовых переходов.

Из всего спектра РЗС наибольший интерес для исследователей представляют монокристаллы РЗЭ. Все LnX кристаллизуются в структуре NaCl и в зависимости от валентного состояния редкоземельного иона могут быть либо металлами (РЗ-ион трёхвалентен), либо полупроводниками (РЗ-ион двухвалентен). Так как ионы Sm, Eu, Yb (а в некоторых соединениях и Tm) в стабильном состоянии двухвалентны, то их монокристаллы являются полупроводниками. Редкоземельный полупроводниковый материал – моносulfид самария (SmS) – является наиболее хорошо изученным среди РЗП, поскольку обладает рядом свойств, выделяющих его не только среди редкоземельных полупроводников, но и среди полупроводниковых материалов вообще. К таким свойствам относятся: рекордно низкое давление изоструктурного фазового перехода полупроводник–металл (6,5 кбар при 300 К), связанное с переходом иона самария в состояние с промежуточной валентностью ($\text{Sm}^{2+} \rightarrow \text{Sm}^{2.7+}$); возможность перевода

приповерхностного слоя образца в металлическое состояние путём полировки; наличие фазового перехода полупроводник-металл при одноосном сжатии монокристалла; рекордно большая величина пьезо- и тензорезистивного эффектов, а также термовольтаический эффект (ТВЭ).

Наличие тензорезистивного эффекта позволило применить материалы на основе SmS для изготовления тензорезисторов и тензорезисторных датчиков всевозможных механических величин (давлений, деформаций, перемещений, ускорений, вибраций и т. п.). Развитие этого направления доведено до коммерческого производства.

Наличие в SmS термовольтаического эффекта может привести к разработке термоэлектрических преобразователей, основанных на новом принципе – термовольтаическом эффекте.

В основе перечисленных свойств SmS лежат такие особенности данного соединения, как переменная валентность ионов самария, эффект самолегирования, фазовые переходы моттовского типа. Их изучение именно в SmS актуально по той причине, что в этом материале указанные особенности проявляются наиболее ярко по сравнению с другими РЗП. SmS является модельным материалом для их изучения. Подход, предлагаемый в данной работе, основан на изучении влияния структурных особенностей на физические свойства образцов. Этот подход может быть плодотворным при разработке технологии изготовления термоэлектрических преобразователей.

Цель и основные задачи

Целью настоящей работы является экспериментальное исследование структурных особенностей сульфида самария и полупроводниковых материалов на его основе и их влияния на различные физические свойства этих материалов, а также теоретическое осмысление корреляций между структурой и свойствами.

Для достижения этой цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Развить методику исследования тонкой структуры металлов методами рентгеноструктурного анализа, распространив её на полупроводниковые материалы на основе сульфида самария, а также выработать общий подход к исследованию моно-, поликристаллов и тонких плёнок SmS с использованием этой методики.
2. Исследовать взаимосвязь электрических и структурных параметров полупроводникового сульфида самария.
3. Исследовать особенности поведения структуры SmS при высоких температурах, в частности, в температурной области возникновения термовольтаического эффекта.
4. Провести исследования влияния размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) рентгеновского излучения на различные физические свойства SmS и полупроводниковых материалов на его основе.
5. Изучить возможности влияния различных технологических операций на структурные особенности материалов на основе сульфида самария.

Научная новизна

Научная новизна результатов работы заключается в следующем:

1. Установлено, что возникновение термовольтаического эффекта в SmS связано с переходом дефектных ионов самария из двух - в трёхвалентное состояние.
2. Обнаружено образование фаз SmS с пониженными параметрами решётки («металлических» фаз) при нагревании монокристаллических образцов.
3. Обнаружена высокоомная полупроводниковая фаза SmS, имеющая $a = 5.96 \text{ \AA}$ и энергию активации проводимости $E \sim 0.26 \text{ эВ}$. Фаза характеризуется отсутствием примесных донорных уровней E_i и стабильна при комнатной температуре.
4. Впервые показано, что примесные донорные уровни E_i в SmS соответствуют дефектным ионам самария, располагающимся на границах ОКР.
5. Установлено, что величина ОКР оказывает решающее влияние на величины концентраций дефектных ионов самария и носителей заряда в SmS.
6. Впервые измерены коэффициенты диффузии различных элементов в SmS.

Практическая значимость

Предложен новый подход к исследованию структурного совершенства полупроводниковых материалов, в основе которого лежит измерение размера области когерентного рассеяния рентгеновского излучения материала (монокристалла, поликристалла, плёнки). Измерены коэффициенты теплового линейного расширения моносulfида самария в широком интервале температур. Измерены коэффициенты диффузии различных металлов (Eu, Sm, Ni) в SmS и полупроводниковых материалах на его основе. Изучены способы изменения величины ОКР в sulfиде самария. Предложена методика оценки концентрации электронов проводимости в полупроводниковом SmS исходя из размеров ОКР. Разработаны основы технологии создания тонкоплёночного термоэлемента для преобразования тепловой энергии в электрическую с использованием термовольтаического эффекта в SmS.

Основные защищаемые положения

1. Особенности поведения структуры SmS при повышенных температурах связаны с изменением степени заполнения мультиплетных уровней основного терма 4f-оболочки иона Sm^{2+} и перехода дефектных ионов самария из двух- в трёхвалентное состояние.

2. Среди структурных факторов на электрические свойства тонких поликристаллических плёнок SmS влияют величина параметра кристаллической решётки и размер областей когерентного рассеяния рентгеновского излучения. В обоих случаях это влияние основано на переменной валентности ионов самария и определяется соотношением концентраций ионов Sm^{2+} и Sm^{3+} .

3. Размер областей когерентного рассеяния рентгеновского излучения, как мера дефектности образца, влияет на многие физические свойства SmS: электрические— влияние на концентрацию носителей заряда и на их подвижность; диффузионные— влияние на механизм диффузии, благодаря возникновению миграции диффузанта по границам ОКР; на процессы фазовых переходов полупроводник-металл, вследствие возникновения добавочной концентрации электронов в зоне проводимости.

4.Создание тонкоплёночных структур с заданным градиентом концентрации дефектных ионов самария возможно путём влияния технологических процессов на величины областей когерентного рассеяния рентгеновского излучения и постоянной кристаллической решётки SmS.

Апробация работы

Основные результаты работы докладывались на 2-ой научной молодёжной школе «Поверхность и границы раздела структур микро- и нанoeлектроники» (Санкт-Петербург,1999), на Международном семинаре «Российские технологии для индустрии» (Санкт-Петербург, 2000), на VIII Российской конференции по физике полупроводников (Екатеринбург, 2007), на III и IV конференциях ФАГРАН (Воронеж,2006, 2008).

Работа была поддержана грантами: РФФИ №940206251,РФФИ №00-02-16947, РФФИ №07-08-00289.

Публикации

По результатам, представленным в диссертации опубликовано 13 научных работ в реферируемых журналах (ФТТ, ФТП, ПЖТФ) и 4 в тезисах докладов, получен патент на изобретение.

Структура и объём работы

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения и списка цитируемой литературы. Общий объём работы составляет 158 страниц, включая 59 рисунков, 8 таблиц и два приложения. Библиография содержит 96 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели и задачи работы, показана новизна и практическая значимость проведённого исследования, а также приведены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен обзор литературы, имеющей отношение к дальнейшему изложению содержания проведённой работы.

Рассмотрены общие свойства полупроводниковых соединений на основе сульфида самария, а также структурные особенности SmS и твёрдых растворов на его основе. Рассмотрена зонная схема SmS и экспериментальные данные на основании которых она построена. Описаны электрические свойства SmS стехиометрического состава: температурные зависимости электропроводности, термоэдс, концентрации носителей тока, эффекта Холла. Рассмотрена модель изоструктурного фазового перехода I рода полупроводник-металл в SmS под действием давления, основанная на накоплении в зоне проводимости критической концентрации электронов при приближении примесных и 4f-уровней к дну зоны проводимости за счёт их барического сдвига. Также рассмотрены возможности индуцирования фазового перехода в SmS путём нагрева образца и возникновения электрического напряжения в нём (термовольтаический эффект). При этом за счёт неравномерного распределения примесных ионов самария (N_i) по объёму в материале возникает градиент концентрации носителей тока. Максимальная величина выброса эдс, которую удалось зарегистрировать при снятии сигнала с двух произвольных точек образца, составляла 2.5В при длительности импульса 1.3 с.

Во второй части первой главы изложены основные представления о дифракции рентгеновского излучения на кристаллической решётке материала в рамках кинематической теории рассеяния рентгеновского излучения. Введено понятие области когерентного рассеяния (ОКР) рентгеновского излучения, которая представляет собой область образца с практически идеальной кристаллической структурой. Здесь же приведены формулы, позволяющие определить её размер L_{hkl} в направлении вектора обратной решётки H_{hkl} , исходя из полуширины линий дифрактометрических отражений от атомных плоскостей с индексами hkl .

Во второй главе кратко рассмотрены способы приготовления образцов, исследовавшихся в работе, а также методики проводившихся экспериментов. Изложены методики измерения температурного коэффициента линейного расширения дилатометрическим методом в широком диапазоне температур, также описаны методики измерения электрических параметров в SmS: концентрации

носителей тока, коэффициента Холла, электропроводности, подвижности электронов. Описан метод секционирования с использованием радиоактивных изотопов ^{152}Eu и ^{63}Ni для определения коэффициентов диффузии в моно- и поликристаллических образцах моносulfида самария. Приведена методика исследования радиационной стойкости образцов на установке для γ -облучения (γ -квантами ^{60}Co , в интервале доз $10^6 \div 2.5 \cdot 10^9$ Р).

В отдельном разделе представлены методы рентгеноструктурного анализа, применяемые в работе: определения параметров решётки, качественный и количественный фазовый анализ, метод аппроксимации для определения размеров ОКР(L) и микронапряжений ($\Delta a/a$) в исследуемых образцах.

В третьей главе рассмотрены особенности поведения структуры SmS при повышенных температурах. Проведены исследования поведения постоянной кристаллической решётки (a) и коэффициента теплового линейного расширения (α) монокристаллического моносulfида самария, а также связи этих параметров с валентным состоянием ионов самария.

В разделе 3.1 методом рентгеновской дифрактометрии исследовано поведение a монокристаллического SmS в температурном интервале 100–700К. Наблюдаемые особенности связываются с температурным изменением степени заполнения мультиплетных уровней основного терма f-оболочки иона Sm^{2+} .

Показано, что в образцах с выраженным термовольтаическим эффектом при нагреве на поведении a сказывается переход дефектных ионов самария из двух- в трёхвалентное состояние.

Раздел 3.2. В температурном интервале 300-850К измерена величина коэффициента теплового линейного расширения монокристаллического SmS. Измерения проведены параллельно дилатометрическим и рентгеновским методами. Показано, что различие результатов, полученных этими двумя методами, объясняется возникновением в результате нагрева фаз SmS с пониженной величиной параметра кристаллической решётки 5.62-5.8 Å, близкой к таковой для

металлического SmS. Ни в качестве вакансий, ни в качестве внедрённых атомов термически возбуждённые дефекты при нагреве не образуются.

В четвёртой главе исследовалось влияние структурных факторов на электрические свойства тонких поликристаллических плёнок сульфида самария. В разделе 4.1. описаны некоторые особенности технологии изготовления тонких плёнок SmS, в частности влияние температуры подложки при осаждении на них плёнок на величину a и ОКР. Показано, что величина a определяется силами поверхностного натяжения, возникающими в материале находящемся в жидкой фазе. Стабилизация же материала (SmS) в состоянии с пониженной величиной a происходит благодаря повышению степени дефектности материала плёнки по сравнению с исходным порошком SmS, что находит своё выражение в уменьшении величины ОКР. Определены критические значения величин параметра решётки ($a=5.87 \text{ \AA}$) и ОКР ($L=125 \text{ \AA}$) разделяющие все изготавливаемые плёнки на две чётко выраженные группы. При бóльших значениях a и ОКР плёнки имеют полупроводниковый характер электрических свойств, при меньших – близкий к металлическому. В плёнках имеющих полупроводниковый ход температурной зависимости электропроводности, электроперенос осуществляется за счёт следующих механизмов: зонной проводимости носителями, активированными с примесных уровней с энергией $E_i \sim 0.045 \text{ эВ}$; перескоковой проводимости носителями, возбуждёнными в локализованные состояния вблизи дна зоны проводимости; туннелирования локализованных $4f$ -электронов между соседними ионами Sm^{2+} и Sm^{3+} .

В разделе 4.2. рассмотрено влияние термовольтаического эффекта на электрические свойства плёнок с величинами a и ОКР выше критических. Исследованы электрические свойства тонких плёнок SmS с различными величинами a при температуре 300-580 К. Выявлены особенности поведения температурных зависимостей электропроводности при $T > 450 \text{ К}$, которые объясняются наличием термовольтаического эффекта, приводящего к истощению примесных донорных уровней $E_i \sim 0.05-0.06 \text{ эВ}$ (в зависимости от величины a). При исследовании

вольтамперных характеристик плёнок SmS показана возможность их перевода в высокоомное состояние (разница сопротивлений на 3 порядка) путём приложения электрического поля напряжённостью более 100 В/см. Возникновение этой новой фазы характеризуется повышением a и энергии активации электронов проводимости ($5.93 \rightarrow 5.96 \text{ \AA}$, $0.067 \rightarrow 0.26 \text{ эВ}$). Полученные результаты объясняются переменной валентностью ионов самария.

Исследование влияния γ -облучения на электропроводность тонких поликристаллических плёнок SmS с различными величинами a и ОКР показало, что стабильность удельного сопротивления плёнок при экспозиционных дозах облучения в интервале $D=10^8$ - 10^9 р объясняется существованием канала релаксации радиационных возбуждений. Наличие этого канала связано с наличием разновалентных ионов Sm (Sm^{2+} и Sm^{3+}). Концентрация последних зависит от величины a и ОКР.

Глава 5. Размеры областей когерентного рассеяния рентгеновского излучения в рассматриваемом образце являются размерами областей имеющих практически идеальную кристаллическую структуру. Иными словами, величина ОКР является мерой дефектности материала образца. Подавляющее большинство физических свойств полупроводника зависит от степени его дефектности. Таким образом, свойства SmS должны зависеть от величины ОКР (L) в образцах.

В разделе 5.1. рассмотрено влияние размеров L на процессы диффузии в сульфиде самария. Методом секционирования с использованием радиоактивных изотопов ^{152}Eu и ^{63}Ni определены коэффициенты диффузии в моно- и поликристаллических образцах моносulfида самария. Диффузия Eu исследовалась в интервале температур от 780°C до 1100°C . Сделан вывод о преимущественном перемещении Eu в монокристаллическом SmS по узлам кристаллической решётки. Показано, что в поликристаллах моносulfида самария диффузия Eu носит сложный характер и имеет как медленную, так и быструю компоненты. Механизм медленной компоненты связан с перемещением Eu по узлам кристаллической решётки. Механизм быстрой – с миграцией европия по границам

монокристаллических областей поликристалла, за характерные размеры которых приняты размеры ОКР рентгеновского излучения. Диффузия Ni исследовалась при $T=1050^{\circ}\text{C}$. Механизм диффузии никеля в моно- и поликристаллических образцах SmS аналогичен механизму диффузии Eu в них. На основании проведённых электрических измерений с использованием соотношения Эйнштейна был рассчитан коэффициент диффузии электрона в моносulfиде самария в интервале температур $20-30^{\circ}\text{C}$. В образцах SmS с различными величинами L коэффициенты диффузии электрона оказались различными: с увеличением L коэффициент диффузии электрона увеличивается. Это объясняется рассеянием электронов на границах ОКР.

В разделе 5.2. рассмотрено влияние размеров ОКР на электрические свойства моносulfида самария. Получена экспериментальная зависимость концентрации электронов проводимости от величины L для монокристаллов. Кривая проанализирована на основании разработанной ранее концентрационной модели энергетического спектра SmS. Показано, что примесные донорные уровни в моносulfиде самария соответствуют дефектным ионам самария, располагающимся на границах областей когерентного рассеяния. Получена так же единая экспериментальная зависимость концентрации носителей зарядов от величины L в моно- и поликристаллических образцах SmS, а также в тонких поликристаллических плёнках sulfида самария. Удовлетворительное соответствие расчётных кривых и экспериментальных результатов свидетельствует о том, что размер ОКР оказывает решающее влияние на величины концентрации носителей заряда и дефектных ионов самария в SmS.

Были изучены методы, позволяющие влиять на величины L образцов материалов на основе моносulfида самария. Методы основаны на проведение термоударов в различных температурных и временных режимах. Показано, что величина L и, соответственно, электрические свойства SmS поддаются целенаправленному изменению под действием термоударов, что может быть использовано для разработки новых технических приёмов при создании термоэлектрических структур на основе sulfида самария. Было показано также,

что на величину L можно влиять путём высокотемпературного отжига образцов: при повышении температуры и времени отжига величина L возрастает. Отработаны режимы отжигов.

В разделе 5.3. отражены исследования механизма стабилизации металлической фазы в материалах на основе SmS при фазовых переходах полупроводник–металл. Методом рентгеновской дифрактометрии исследованы структурные особенности плёнки металлической фазы, возникающей при дозированной полировке полупроводниковых поликристаллических образцов Sm_{1+x}S в области гомогенности. При полировке начальное значение ОКР уменьшается, и возникают области с двумя характерными размерами, L_S и L_M , относящимися к полупроводниковой и металлической фазам, соответственно. При этом критическое максимальное значение величины области когерентного рассеяния для металлической фазы $L_M \sim 200 \text{ \AA}$. На основании анализа зависимости толщин металлических слоёв, образующихся на поверхности образца, от значения x объяснён механизм влияния на параметры перехода количества избыточных ионов самария. Он заключается в том, что при $x > 0.06$ все избыточные ионы Sm находятся в трёхвалентном состоянии, и концентрация электронов проводимости скачкообразно повышается. Причина стабилизации заключается в сохранении закритических величин концентрации электронов проводимости вследствие повышения дефектности материала ($L_M < 200 \text{ \AA}$). В принципе металлическая фаза могла бы образовываться и без давления, путём одного только повышения степени дефектности материала. Для проверки этого нами были проведены эксперименты по сравнительному анализу структурных особенностей монокристаллов $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{S}$, переведённых в металлическую фазу гидростатическим сжатием без полировки исходных полупроводниковых образцов. Анализ показал, что металлическая фаза образуется под действием гидростатического сжатия, но из-за несинхронности перехода по всему объёму образца возникают дислокации несоответствия, приводящие к уменьшению областей когерентного рассеяния ниже критической величины и фиксации металлической фазы.

Глава шестая посвящена особенностям технологии изготовления тонкоплёночных термоэлектрических преобразователей тепловой энергии в электрическую на основе сульфида самария. Основным моментом при создании такого рода структуры является создание градиента концентрации примесных ионов в направлении расположения электродов термоэлемента. В данном случае этими ионами являются избыточные ионы самария в составах Sm_{1+x}S , $0 < x < 0.17$.

В разделе 6.1. показано, что монотонное изменение концентрации избыточных ионов самария может быть ступенчатым при нанесении слоёв Sm_{1+x}S с различными значениями x в каждом слое. На подложку из поликора (Al_2O_3) методом резистивного испарения был нанесён слой никеля. Поверх слоя никеля методом взрывного испарения был осаждён слой состава $\text{Sm}_{1.1}\text{S}$ толщиной 0.26 мкм и далее указанными методами были последовательно нанесены слой SmS толщиной 0.2 мкм и верхний никелевый электрод. Осаждение слоёв проводилось в вакууме порядка 10^{-5} мм рт. ст.. Их состав контролировался методами рентгеноструктурного анализа на установке ДРОН-2 при послойном травливании полупроводникового материала.

Раздел 6.2. Монотонное изменение концентрации примесных ионов самария может быть также непрерывным. Это достигалось путём изменения температуры подложки ($T_{\text{п}}$) в процессе напыления слоя SmS . При изменении $T_{\text{п}}$, a также меняется. В то же время величина a связана с размером области когерентного рассеяния. Таким образом, степень дефектности и количество примесных ионов будет зависеть от $T_{\text{п}}$ и плавно изменяться в процессе напыления. Количество дефектных ионов Sm определяется соотношением: $N_i = 1.88 \cdot 10^{22} \cdot V \text{ см}^{-3}$, где $V = 1 - [(L - 2a)/L]^3$.

В разделе 6.3. определён коэффициент диффузии N_i в тонких поликристаллических плёнках сульфида самария. Для его измерения использовался оригинальный метод основанный на сравнительном количественном фазовом рентгеноструктурном анализе в процессе нагревания системы: никелевая подложка–плёнка SmS . Температура отжига была выбрана, исходя из температурных режимов технических условий напыления тонкоплёночных структур на основе SmS в

вакууме, и составляла 400 °С. За критерий прохождения диффузии Ni было принято количество ионов Ni соединившихся с ионами Sm, в результате чего образовывалось соединение NiSm. Коэффициент диффузии (D) составил $\sim 10^{-13}$ см²/с.

Величина коэффициента диффузии показала, что эти структуры могут эксплуатироваться при температурах до 400°С без существенной деградации (проникновения Ni в SmS за счёт диффузии).

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

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Особенности поведения постоянной кристаллической решётки монокристаллов самария в температурном интервале 100–700К связаны с температурным изменением степени заполнения мультиплетных уровней основного терма f -оболочки иона Sm²⁺.
2. В образцах с выраженным термовольтаическим эффектом на поведении постоянной решётки при нагреве сказывается переход дефектных ионов самария из двух - в трёхвалентное состояние.
3. В рассмотренном температурном интервале 300 – 800К в монокристаллическом SmS термически возбуждённые дефекты (вакансии, внедрённые атомы) не образуются.
4. Различие в величинах коэффициентов теплового линейного расширения, измеренных дилатометрическим и рентгеновским методами, наблюдающееся при повышении температуры, объясняется образованием фаз SmS с пониженным параметром решётки («металлических» фаз).
5. Основным технологическим параметром в процессе изготовления тонких плёнок SmS является температура подложки. Величина температуры влияет на два основных структурных параметра – постоянную решётки и размер ОКР – посредством сил поверхностного натяжения, развивающихся в конденсате SmS при его застывании.

6. Структурные особенности (величины параметра решётки и ОКР) позволяют чётко различить по электрическим свойствам два вида тонких поликристаллических плёнок SmS: полупроводниковые ($a > 5.87 \text{ \AA}$, $L > 125 \text{ \AA}$) и обладающие свойствами вырожденных полупроводников ($a < 5.87 \text{ \AA}$, $L < 125 \text{ \AA}$).
7. Особенности поведения температурных зависимостей электропроводности тонких плёнок SmS при $T > 450 \text{ K}$ объясняется наличием термовольтаического эффекта, приводящего к истощению примесных донорных уровней $E_i \sim 0.05 - 0.06 \text{ эВ}$.
8. Обнаружена высокоомная полупроводниковая фаза SmS, имеющая $a = 5.96 \text{ \AA}$ и энергию активации проводимости $E \sim 0.26 \text{ эВ}$. Фаза характеризуется отсутствием примесных донорных уровней E_i и стабильна при комнатной температуре.
9. Диффузия европия и никеля в поликристаллах SmS имеет медленную и быструю компоненты. Механизм медленной компоненты связан с перемещением европия и никеля по узлам кристаллической решётки, механизм быстрой – с миграцией по границам ОКР.
10. Коэффициент диффузии европия и никеля уменьшается по мере увеличения ОКР в SmS, а коэффициент диффузии электронов – увеличивается.
11. Примесные донорные уровни E_i в SmS соответствуют дефектным ионам самария, располагающимся на границах ОКР.
12. Величина ОКР оказывает решающее влияние на величины концентраций носителей заряда и дефектных ионов самария в SmS.
13. Стабилизация металлической фазы, возникающей в Sm_{1+x}S ($x = 0 \div 0.17$) под действием полировки, происходит из-за повышения дефектности приповерхностного слоя, выражающейся в уменьшении ОКР. При $x = 0.06$ процесс возникновения металлической фазы скачкообразно интенсифицируется вследствие перехода избыточных ионов самария в трёхвалентное состояние.
14. В случаях возникновения в материалах на основе SmS стабильной во времени металлической фазы ответственность за её появление несёт приложенное давление, а не повышение дефектности структуры.

15. Генерация электрического напряжения в двухслойной сэндвич-структуре на основе SmS объясняется наличием градиента концентрации двухвалентных ионов самария.
16. При изменении температуры подложки в процессе взрывного напыления SmS возникает градиент локальной концентрации избыточных по отношению к стехиометрии ионов самария.
17. Измеренная в плёнках величина коэффициента диффузии Ni в SmS показала, что тонкоплёночные структуры с контактами из никеля работоспособны до $T=400$ °C без существенной деградации.

В приложении 1 приведён вывод зависимости температурного коэффициента сопротивления плёночных резисторов от удельного сопротивления плёнки SmS (толщиной ≈ 0.15 мкм), которая удовлетворительно описывает экспериментальные данные.

В приложении 2 представлена феноменологическая модель динамики изменения концентрации разновалентных ионов Sm под действием γ -облучения.

Публикации

1. В.В. Каминский, Л.Н. Васильев, Ю.Н. Курапов, М.В. Романова, Г.А. Сосова, С.М. Соловьёв, Н.В. Шаренкова, Е.Д. Горнушкина. Перспективные применения редкоземельных полупроводников в высокотемпературных и радиационно стойких датчиках температуры. Деп. статья. ВИНТИ №2999-В94, с. 25, 1994.
2. В.В. Каминский, Ю.Н. Курапов, Л.Н. Васильев, М.В. Романова, Н.В. Шаренкова. Электропроводность тонких плёнок SmS. ФТТ, т.38, в. 3, с.779-785, 1996.
3. С.М. Соловьёв, П.В. Дубровин, Н.В. Шаренкова, В.В. Каминский. Исследования процесса формирования поликристаллических плёнок SmS и их применение в тензорезисторах. 2-я научная молодёжная школа «Поверхность и граница раздела структур микро – и нанoeлектроники». С.-Петербург, 2-4- ноября 1999 г. Тезисы докладов, стр. 47.

4. Л.Н. Васильев, В.В. Каминский, С.М. Соловьёв, Н.В. Шаренкова. Механизм высокой радиационной стойкости электрических параметров плёнок SmS. ФТП т.34, в.9, с.1066-1068, 2000.
5. В.В. Каминский, М.М. Казанин, С.М. Соловьёв, Н.В. Шаренкова, Л.Н. Васильев. Влияние эффекта генерации ЭДС на электрические свойства тонких плёнок сульфида самария. Всероссийская научная конференция «Физика полупроводников и полуметаллов», С.-Петербург, 4-6 февраля 2002, тезисы докладов, стр. 25-27.
6. А.В. Голубков, В.А. Дидик, В.В. Каминский, Е.А. Скорятина, Н.В. Шаренкова. Исследование диффузии европия в SmS. ФТТ, т.47, в. 7, с.1192-1194, 2005.
7. Н.В. Шаренкова, В.В. Каминский, А.В. Голубков, Л.Н. Васильев, Г.А. Каменская. Особенности структуры металлической фазы, возникающей под действием механической полировки поликристаллических образцов SmS. ФТТ, т.47, в. 4, с. 598-602, 2005.
8. В.В. Каминский, Н.В. Шаренкова, Л.Н. Васильев, С.М. Соловьёв. Исследование температурной зависимости параметра кристаллической решётки SmS. ФТТ, т.47, в.2, с. 217-219, 2005.
9. В.В. Каминский, А.В. Голубков, М.М. Казанин, И.В. Павлов, С.М. Соловьёв, Н.В. Шаренкова. Патент на изобретение №2303834. Термоэлектрический генератор (варианты) и способ изготовления термоэлектрического генератора. Приоритет изобретения 22 июня 2005.
10. Л.Н. Васильев, В.В. Каминский, М.В. Романова, Н.В. Шаренкова, А.В. Голубков. О структуре дефектов в SmS. ФТТ, т.48, в.10, с.1777-1778, 2006.
11. В.А. Дидик, В.В. Каминский, Е.А. Скорятина, В.П. Усачёва, Н.В. Шаренкова, А.В. Голубков. Диффузия никеля в сульфиде самария. Письма в ЖТФ, т.32, в. 13, с. 1-5, 2006.
12. 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 сульфида самария. ФТП, т.40, в.6, с.672-675, 2006.

13. А.В. Голубков, В.А. Дидик, В.В. Каминский, Е.А. Скорятина, Н.В. Шаренкова. Исследование диффузии Ni в сульфиде самария. Конденсированные среды и межфазные границы, т.8, в.4, с.273-274, 2006.
14. В.В. Каминский, С.М. Лугуев, З.М. Омаров, Н.В. Шаренкова, А.В. Голубков, Л.Н. Васильев, С.М. Соловьёв. Температурная зависимость коэффициента теплового расширения монокристаллического SmS. ФТП, т.41, в.1, с.3-6, 2007.
15. В.В. Каминский, Н.В. Шаренкова, М.В. Романова, Л.Н. Васильев, В.А. Дидик, Е.А. Скорятина, В.П. Усачёва. Влияние размеров областей когерентного рассеяния рентгеновского излучения на параметры полупроводникового SmS. Тезисы докладов VIII Российской конференции по физике полупроводников. Екатеринбург, 30.09-5.10, 2007, с.372.
16. А.В. Голубков, В.А. Дидик, В.В. Каминский, М.В. Романова, Е.А. Скорятина, В.П. Усачёва, Б.Н. Шалаев, Н.В. Шаренкова. Исследование процессов диффузии в материалах на основе моносulfида самария. Тезисы докладов IV конференции ФАГРАН-2008, Воронеж, 6-9 октября 2008, с.350-352.
17. Н.В. Шаренкова, В.В. Каминский, М.В. Романова, Л.Н. Васильев, Г.А. Каменская. Влияние размеров областей когерентного рассеяния рентгеновского излучения на электрические параметры полупроводникового SmS. ФТТ, т.50, в.7, с. 1158-1161, 2008.
18. А.В. Голубков, В.А. Дидик, В.В. Каминский, М.В. Романова, Е.А. Скорятина, В.П. Усачёва, Б.Н. Шалаев, Н.В. Шаренкова. Исследование процессов диффузии в материалах на основе моносulfида самария. Конденсированные среды и межфазные границы, т.10, в.4, с.228-232, 2008.